

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2022/2023

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CORTIÇA PELA PRODUÇÃO DE
BIOCARVÕES FERTILIZANTES**

DIOGO LOURENÇO SANTOS MOURA

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri:

Adrián Manuel Tavares da Silva, Professor Associado do Departamento de Engenharia
Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador Académico:

Ariana Maciel Abranches Pintor, Investigadora de Nível Inicial, Departamento de
Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares, Investigadora Auxiliar, Departamento de
Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Cidália Maria de Sousa Botelho, Professora Auxiliar, Departamento de Engenharia
Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Julho, 2023

Agradecimentos

Queria agradecer aos meus orientadores pelo esforço e empenho que dedicaram na realização desta tese.

Um agradecimento também ao Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) pela análise MEV-EDS.

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).

Resumo

O fósforo é um elemento crucial para a vida, pois é um dos nutrientes mais importantes para vários fins, sendo um deles o crescimento das plantas. Sendo assim, é importante realizar uma gestão sustentável deste recurso, sendo a recuperação e reutilização deste cada vez mais apelativas. Outra problemática são os resíduos da indústria corticeira (pó de cortiça) sendo que a maioria é incinerada, no entanto a transformação deste pó em biocarvão é uma solução mais sustentável.

Assim, neste trabalho estudou-se a eficácia da remoção de fósforo em águas com recurso a um biocarvão sintetizado a partir de pó de cortiça e avaliou-se a influência deste no crescimento de sementes de alface.

Foi sintetizado um biocarvão a temperatura de 600 °C utilizando uma mistura de CO₂ e N₂.

A fim de realizar a caracterização química e textural do pó de cortiça e dos biocarvões, realizaram-se ensaios de isotérmica de adsorção-dessorção em azoto a -196 °C, análise elementar e microscopia eletrónica de varrimento (MEV). Determinou-se a área superficial específica do pó de cortiça e do biocarvão sintetizado (73 e 100 m²/g), o volume dos poros (0,222 e 0,168 cm³/g), volume de microporos (---, 0,011 cm³/g) e o diâmetro dos poros (122, 67 nm), respetivamente. Também se observou que os teores de carbono e oxigénio foram os mais abundantes para o pó, em conjunto com o magnésio para o caso do biocarvão. Observou-se a estrutura do pó de cortiça e dos biocarvões, sendo que nestes, também se observou os cristais de fosfato de magnésio após a adsorção do fósforo.

O valor da capacidade de adsorção (*q*) mais elevado foi de 143 mg/g para uma concentração de fósforo de 100 mg/L. Tanto a cinética de 100 mg/L como a isotérmica de adsorção mostram que a concentração ótima de fósforo é de 100 mg/L para um tempo de equilíbrio de 48 h. Para além disso, o processo foi avaliado com uma água real (água do poço) observando-se muito pouca influência nos resultados.

No ensaio de germinação de sementes de alface, concluiu-se que o biocarvão saturado com fósforo apresentou melhores resultados que o biocarvão sem fósforo, sendo que este último apresenta influência negativa na germinação das sementes.

Palavras-chave: Pó de cortiça, fósforo, adsorção, biocarvão.

Abstract

Phosphorus is a crucial element for life, as it is one of the most important nutrients for various purposes, one of them being plant growth. It is therefore important to manage this resource sustainably, and its recovery and reuse is becoming increasingly appealing. Another problem is the waste from the cork industry (cork dust), most of which is incinerated. However, the transformation of this dust into biochar is a more sustainable solution.

Thus, in this work the efficiency of phosphorus removal in waters was studied using a biochar synthesised from cork dust and its influence on the growth of lettuce seeds was evaluated.

A biochar was synthesised at a temperature of 600 °C using a mixture of CO₂ and N₂.

In order to carry out the chemical and textural characterisation of the cork dust and the biochars, isothermal nitrogen adsorption-desorption tests at -196 °C, elemental analysis and scanning electron microscopy (SEM) were performed. The specific surface area of cork powder and synthesized biochar (73 and 100 m²/g), pore volume (0.222 and 0.168 cm³/g), micropore volume (---, 0.011) and pore diameter (122, 67 nm), respectively, were determined. It was also observed that the carbon and oxygen contents were the most abundant for the cork powder, together with magnesium for the case of the biochar. The structure of the cork powder and the biochars was observed, and in these, the magnesium phosphate crystals were also observed.

The highest adsorption capacity (q) value was 143 mg/g for a phosphorus concentration of 100 mg/L. Both 100 mg/L and isothermal adsorption kinetics show that the optimum phosphorus concentration is 100 mg/L for an equilibrium time of 48 h. Furthermore, the process was evaluated with a real water (well water) and very little influence on the results was observed.

In the lettuce seed germination test, it was concluded that phosphorus-saturated biochar showed better results than biochar without phosphorus, the latter having a negative influence on seed germination.

Keywords: Cork powder, phosphorus, adsorption, biochar.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Objetivo	2
2	Estado de arte	3
2.1	Caracterização e composição da cortiça	3
2.2	Fósforo: Importância e Problemática	5
2.3	Contextualização do Problema	5
2.4	Tratamentos Convencionais para Recuperação de Fósforo	6
2.5	Características dos biocarvões	8
2.5.1	Modificação de Biocarvões	9
3	Materiais e métodos	12
3.1	Impregnação de magnésio na cortiça	12
3.2	Síntese do biocarvão	12
3.3	Ensaio de adsorção	13
3.4	Determinação da capacidade de adsorção	14
3.5	Determinação de magnésio na solução	16
3.6	Determinação de magnésio no biocarvão	16
3.7	Isotérmicas de adsorção-dessorção em azoto a -196 °C	17
3.8	Análise elementar	17
3.9	MEV-EDS	18
3.10	Ensaio do biocarvão enquanto fertilizante	18
4	Resultados	20
4.1	Síntese do biocarvão	20
4.2	Caracterização química e textural dos materiais - pó de cortiça e biocarvão ...	21

4.2.1	Isotérmicas de adsorção-dessorção em azoto a -196 °C.....	21
4.2.2	Análise elementar	22
4.2.3	MEV-EDS	23
4.3	Determinação da capacidade de adsorção	24
4.4	Cinéticas de adsorção	25
4.5	Isotérmica de adsorção.....	27
4.6	Caracterização química e textural dos materiais – biocarvão após adsorção ...	29
4.6.1	MEV-EDS – biocarvões após adsorção	29
4.7	Ensaio com água real	32
4.8	Ensaio do biocarvão enquanto fertilizante	33
5	Conclusões.....	38
6	Trabalhos futuros	39
7	Referências bibliográficas	40
8	ANEXOS	45

Índice de figuras

FIGURA 1. IMAGENS DE MEV COM AMPLIAÇÃO DE 250X E 1000X DO PÓ DE CORTIÇA	23
FIGURA 2. IMAGEM DE MEV COM AMPLIAÇÃO DE 25000X E ANÁLISE DAS ZONAS Z1 E Z2 DO BIOCARVÃO INICIAL	23
FIGURA 3. VALORES DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO FÓSFORO (MG/G) E CONCENTRAÇÃO (MG/L) DE MAGNÉSIO NA SOLUÇÃO EM RELAÇÃO AO TEMPO DE ADSORÇÃO (H) PARA A CINÉTICA DE 100 MG/L.....	25
FIGURA 4 VALORES DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO FÓSFORO (MG/G) E CONCENTRAÇÃO (MG/L) DE MAGNÉSIO NA SOLUÇÃO EM RELAÇÃO AO TEMPO DE ADSORÇÃO (H) PARA A CINÉTICA DE 1 MG/L.....	27
FIGURA 5. VALORES DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (MG/G) E CONCENTRAÇÃO (MG/L) DE MAGNÉSIO EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (MG/L) PARA A ISOTÉRMICA	28
FIGURA 6. IMAGEM DE MEV COM AMPLIAÇÃO DE 25000X E ANÁLISE DA ZONA Z1 DO BIOCARVÃO 1 MG/L.....	29
FIGURA 7. IMAGEM DE MEV COM AMPLIAÇÃO DE 25000X E ANÁLISE DAS ZONAS Z1 E Z2 DO BIOCARVÃO 500 MG/L	30
FIGURA 8. IMAGEM DE MEV COM AMPLIAÇÃO DE 25000X E ANÁLISE DAS ZONAS Z1 E Z2 DO BIOCARVÃO 100 MG/L-8H..	30
FIGURA 9. IMAGEM DE MEV COM AMPLIAÇÃO DE 10000X E ANÁLISE DAS ZONAS Z1 E Z2 DO BIOCARVÃO SATURADO	30
FIGURA 10. IMAGEM DE MEV COM AMPLIAÇÃO DE 25000X E ANÁLISE DAS ZONAS Z3 E Z4 DO BIOCARVÃO SATURADO	31
FIGURA 11. EVOLUÇÃO DO ENSAIO DE GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE ALFACE NOS DIAS 1 (CANTO ESQUERDO SUPERIOR), 4 (CANTO DIREITO SUPERIOR), 8 (CANTO ESQUERDO INFERIOR) E 10 (CANTO DIREITO INFERIOR), RESPETIVAMENTE	35
FIGURA 12. RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO 1 DO ENSAIO DO FERTILIZANTE	36
FIGURA 13. RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO 2 DO ENSAIO DO FERTILIZANTE	36
FIGURA 14. RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO 3 DO ENSAIO DO FERTILIZANTE NO DIA 10	36

Índice de tabelas

TABELA 1. RESULTADOS OBTIDOS DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E AS SUAS CONDIÇÕES PARA VÁRIOS ESTUDOS.....	10
TABELA 2. PARÂMETROS UTILIZADOS NA PIRÓLISE PARA A SÍNTESE DO BIOCARVÃO	12
TABELA 3. VALORES DO RENDIMENTO TOTAL, RENDIMENTO IMPREGNAÇÃO E RENDIMENTO DA PIRÓLISE	20
TABELA 4. RESULTADOS DA ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM AZOTO A -196 °C PARA O PÓ DE CORTIÇA E BIOCARVÃO.....	21
TABELA 5. RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR PARA O PÓ DE CORTIÇA E BIOCARVÃO	22
TABELA 6. RESULTADOS OBTIDOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO DE 100 MG/L PARA O BIOCARVÃO INICIAL.....	24
TABELA 7. RESULTADOS OBTIDOS DOS MODELOS CINÉTICOS APLICADOS PARA A CINÉTICA DE 1 MG/L.....	26
TABELA 8. VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE MAGNÉSIO E FÓSFORO E COT OBTIDOS PARA A ÁGUA REAL	32
TABELA 9. RESULTADOS OBTIDOS PARA O ENSAIO DE ADSORÇÃO COM ÁGUA REAL.....	33
TABELA 10. RESULTADOS OBTIDOS PARA O ENSAIO DE ADSORÇÃO PARA O BIOCARVÃO SATURADO	33
TABELA 11. RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE FERTILIZANTE	35
TABELA A1. RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE ADSORÇÃO PARA A CINÉTICA DE 100 MG/L	45
TABELA A2. RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE ADSORÇÃO PARA A CINÉTICA DE 1 MG/L	46
TABELA A3. RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO DE ADSORÇÃO PARA A ISOTÉRMICA DE 48 H	47

Glossário

a - Taxa de adsorção inicial (mg/g.h)

b - Fator de escala de cobertura (g/mg)

C_i - Concentração inicial de P (mg/L)

C_f - Concentração final de P na solução (mg/L)

COT – Carbono orgânico total (mg/L)

DNA - Ácido desoxirribonucleico

d_p – Diâmetro dos poros (nm)

k_1 - Constante inerente à cinética de pseudo-primeira ordem (h^{-1})

k_2 - Constante inerente à cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg.h)

m - Massa de biocarvão (g)

MEV / EDS - Microscopia Eletrônica de Varrimento / Espectroscopia por Energia Dispersiva

m_f - Massa do biocarvão após lavagem

m_i - Massa inicial do pó de cortiça

$m_{\text{impregnação}}$ - Massa do pó de cortiça impregnado com magnésio

$m_{\text{pirólise}}$ - Massa do biocarvão após a pirólise

q – Capacidade de adsorção (mg/g)

q_e - Quantidade de fósforo adsorvido em equilíbrio (mg/g)

q_t - Quantidade de fósforo adsorvido (mg/g) ao fim do tempo t

RNA - Ácido ribonucleico

S_{BET} - Área Superficial Específica (m^2/g)

t - Tempo de adsorção (h)

V - Volume de solução (L)

VLE – Valor limite de emissão

VMA - Valor máximo admissível

V_{micro} – Volume dos microporos (cm^3/g)

VMR – Valor máximo recomendado

V_p – Volume dos Poros (cm^3/g)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus suber* L.) que é retirada periodicamente do tronco da árvore a cada 9 a 12 anos [1]. A produção mundial de cortiça é de 340 mil toneladas por ano, das quais 55% são oriundas de Portugal [1]. O resíduo produzido em maior quantidade na indústria da cortiça é o pó de cortiça e provém principalmente das operações de granulação/trituração, moagem e acabamento da cortiça [2]. Desta maneira, é importante encontrar uma solução para o seu fim de vida. Atualmente, existem poucas aplicações para o resíduo do pó de cortiça, nomeadamente, a incineração para produção de energia, colmatação de rolhas de qualidade inferior, fabrico de aglomerados por prensagem ou extrusão e limpeza de certos equipamentos específicos, em que não possam ser usados produtos de limpeza abrasivos [2]. Nesta dissertação é desenvolvida uma solução alternativa, a transformação deste material em biocarvões para fins de recuperação de fósforo presente nas massas de água e águas residuais, transformando-o em fertilizante. Estes biocarvões apresentam elevada área superficial, quando otimizados, o que resulta na produção de fertilizantes quando saturados com elementos críticos para o crescimento das plantas, como é exemplo o fósforo.

A problemática do fósforo tem vindo a ser cada vez mais falada, devido não só aos seus problemas como também devido à importância deste elemento. O fósforo é um elemento essencial não só às plantas, mas também para todos os organismos vivos, sendo crucial para a produção de alimentos. Sendo um recurso não renovável dependente da extração de rochas fosfáticas, é importante gerir a sua extração e descobrir novas formas de o obter. Uma delas é a sua recuperação e reutilização, principalmente de águas residuais, rios e lagoas [3]. Sendo o excesso deste elemento a causa da eutrofização destas águas, a recuperação do fósforo por esta tecnologia

constitui uma solução eficaz tanto para a reutilização do fósforo, a partir da criação de fertilizantes, como para a recuperação dos ecossistemas afetados por este problema.

1.2 Objetivo

Esta dissertação tem como objetivo produzir um biocarvão a partir de pó de cortiça e utilizá-lo para a remoção de fósforo de águas, e também avaliar a sua viabilidade como fertilizante, para melhorar a economia circular deste elemento.

Sendo assim, a dissertação está dividida em 4 capítulos, o primeiro sendo sobre o estado de arte da produção de cortiça, da problemática do fósforo, e da utilização de biocarvões. O segundo descreve os materiais e métodos utilizados neste estudo. De seguida, apresentam-se os resultados obtidos. Por fim, são apresentadas as conclusões gerais desta dissertação e propõe-se melhorias e trabalhos a realizar em estudos futuros.

2 ESTADO DE ARTE

2.1 Caracterização e composição da cortiça

O sobreiro é uma árvore de tamanho médio, podendo chegar até cerca de 15 m, de folha perene e é oriundo do Mediterrâneo ocidental e norte de África, onde apresenta as condições ótimas para o seu desenvolvimento, as quais são: solos arenosos com níveis baixos de azoto e fósforo, sem calcário, elevado nível de potássio, valores de pH entre 4,8 e 7, temperaturas amenas, altitude entre 100 m e 300 m e precipitação de 400 mm a 800 mm por ano [4].

O primeiro descortiçamento ocorre quando o sobreiro tem 25 anos, com uma circunferência de tronco de 70 cm e uma altura de 1,3 m do solo. Os descortiçamentos posteriores ocorrem num intervalo de entre 9 a 11 anos, ocorrendo entre os meses de maio e agosto, no período em que a árvore se apresenta numa fase de crescimento mais ativa e é mais fácil retirar a casca do tronco [4,5]. Assim, o sobreiro pode ser descortiado cerca de 17 vezes resultando, em média, num tempo de exploração de 150 anos.

O primeiro descortiçamento chama-se “desboia”, de onde se obtém a cortiça virgem, que tem uma estrutura muito irregular e uma dureza difícil de trabalhar. Já no segundo descortiçamento, a cortiça, conhecida como secundeira, apresenta agora uma estrutura regular e menos rígida. A cortiça das duas primeiras extrações não é adequada para produção de rolhas, mas sim para aplicações em isolamentos, pavimentos, artigos decorativos, etc. [2,4]. A cortiça “amadia” ou cortiça de reprodução é obtida a partir do terceiro e posteriores descortiçamentos. Só esta apresenta uma estrutura regular, costas e barriga lisas e características perfeitas para o fabrico de excelentes rolhas naturais [4].

A cortiça é uma substância leve, rica em carbono e porosa, constituída maioritariamente por suberina e lenhina, o que se traduz numa maior vantagem na preparação de biocarvão, em comparação com outras biomassas [6,7]. Em frações mais pequenas, também é constituída por polissacarídeos, taninos e ceróides [8]. Ao

contrário da madeira, a cortiça é composta por células idênticas às de uma colmeia, fechadas e ocas com um tamanho de cerca de 25 μm [9]. Devido às suas propriedades físicas, químicas e biológicas, apresenta várias características, tais como, isolamento sonoro, isolamento térmico, elevada elasticidade e compressibilidade, leveza, impermeabilidade a líquidos e gases e elevada resistência ao atrito. A variação da composição química entre a suberina (23,1-54,2%) e lenhina (17,1-36,4%) e a razão entre as duas substâncias desempenha um papel importante nas características da cortiça, nomeadamente, a compressibilidade [7].

O pó de cortiça é o resíduo produzido em maior quantidade na indústria corticeira, com valores em cerca de 20 a 30% da matéria-prima da indústria transformada em pó de cortiça [6]. É produzido nos processos de trituração, moagem e classificação granulométrica, processos estes realizados no fabrico dos granulados [8]. Existem algumas aplicações para o pó, nomeadamente, colmatação de rolhas de qualidade inferior, fabrico de aglomerados por prensagem ou extrusão e limpeza de certos equipamentos sensíveis e queima para produção de energia, sendo a última a mais utilizada atualmente [2].

Importante referir a diferença entre os granulados e o pó de cortiça. Sendo o pó um resíduo da indústria corticeira, os granulados são um subproduto (segundo produto mais importante da indústria), sendo obtidos a partir da cortiça virgem, bocados, refugos, desperdícios de outras operações de processamento e a falca, tecido misto de cortiça virgem, entrecasco e lenho e trituração de rolhas recicladas [8]. Assim, os granulados apresentam características diferentes do pó, sendo uma delas o seu tamanho maior. Enquanto que o granulado apresenta uma granulometria num intervalo de cerca de 0,25 a 22,4 mm, o pó é caracterizado por partículas inferiores a 0,25 mm [10].

2.2 Fósforo: Importância e Problemática

O fósforo, 15º elemento da tabela periódica, é essencial para a vida no planeta. Apresenta-se em várias partes dos seres vivos, tais como, a estrutura molecular do ácido ribonucleico (RNA) e ácido desoxirribonucleico (DNA), a adenina trifosfato (ATP), sendo esta a portadora primária de energia das células, os ossos e dentes. Para além disso, é essencial em várias indústrias tecnológicas, tais como, farmacêutica, alimentar e eletrónica [11].

No entanto, o excesso deste elemento pode levar a vários problemas nos ecossistemas aquáticos, tais como, a eutrofização. A eutrofização consiste no aumento excessivo de nutrientes, nomeadamente, o azoto e fósforo, levando ao crescimento e proliferação excessiva de algas. Estas algas, ao formarem uma densa camada sobre a superfície da massa de água, bloqueiam a luz solar, impedindo a realização da fotossíntese por parte dos seres autotróficos presentes, provocando a sua morte. Isto leva à diminuição de oxigénio na massa de água, levando à morte da maioria dos seres vivos restantes no ecossistema.

2.3 Contextualização do Problema

Atualmente, os sistemas de produção agrícola e alimentar não satisfazem a procura crescente de alimentos devido ao aumento continuado da população mundial, aumento da fome e da subnutrição, efeitos adversos das alterações climáticas, exploração excessiva dos recursos naturais, perda de biodiversidade, e desperdício alimentar [12]. Para corresponder a esta necessidade humana, utiliza-se um método de agricultura denominado de agricultura intensiva, sendo esta uma prática de cultivo onde são otimizados o trabalho e a utilização de pesticidas, fertilizantes e outros recursos, requerendo menor espaço comparado com a agricultura tradicional, maximizando a produtividade das culturas [13]. No entanto, este método de agricultura traz várias

consequências negativas, principalmente riscos de saúde pública relacionados com a presença de químicos na cadeia alimentar e compactação e diminuição da fertilidade dos solos agrícolas [13].

Apesar disso, foi demonstrado que este sistema de agricultura intensiva pode ser considerado uma agricultura sustentável através do uso adequado dos recursos agrícolas e inovações tecnológicas relacionadas com a poupança de água, a fim de mitigar os impactos ambientais e aumentar os benefícios socioeconómicos [13].

Devido a esta prática de agricultura, e especificamente, ao uso excessivo de fertilizantes artificiais, elevadas quantidades de fósforo, que estão presentes no solo, são lixiviadas para as diversas massas de água, levando a vários problemas ecológicos se não forem tratadas. A fim de tratar o problema e contribuir para a economia circular, o fósforo presente nestas águas pode ser uma fonte de matéria-prima para a indústria de fosfatos, por exemplo, para a produção de fertilizantes, diminuindo a utilização de fertilizantes sintéticos, e assim ajudar na recirculação deste elemento [14]. Em Portugal para águas residuais, o valor de fósforo total presente nestas águas situa-se entre 3,5 a 13 mg/L [15].

O valor limite de emissão (VLE) para o fósforo em águas residuais é de 10, 3 ou 0,5 mg/L dependendo da situação ecológica do meio recetor [16]. O valor de 3 mg/L é para as águas que alimentem lagoas ou albufeiras e o 0,5 mg/L para as lagoas ou albufeiras.

2.4 Tratamentos Convencionais para Recuperação de Fósforo

Atualmente, existem vários métodos para recuperação de fósforo, sendo alguns deles: precipitação química, processos de separação por membranas, tratamento biológico e adsorção.

Em relação à precipitação, esta exige a adição de agentes químicos contendo iões de Mg, Fe, Al, ou Ca. Devido à presença destes metais, a lama formada não pode ser

usada como fertilizante. Para além disso, existe consumo elevado de coagulantes resultando em custos operacionais mais altos, e também a presença de lamas leva a custos mais elevados de armazenamento, tratamento e transporte [17].

Em contexto do tratamento biológico, as principais vantagens são a eficácia de recuperação, custos químicos reduzidos e menor produção de lamas em comparação com a precipitação química. No entanto, existem vários fatores limitantes, tais como, a manutenção de nutrientes, temperatura, condições aeróbicas e anaeróbicas, tornando o processo instável [17].

Para os processos de separação por membranas, existem algumas vantagens, tais como, a inexistência de produtos químicos, a elevada qualidade do permeado e elevada eficiência de separação [18, 19]. No entanto, apresenta desvantagens como a ocorrência de problemas operacionais, elevado gasto energético, alto custo de manutenção e dificuldade de aplicação em larga escala [19, 20].

Por fim, o método de adsorção apresenta como vantagens, elevada eficiência de remoção, baixo custo operacional, e nenhum subproduto tóxico [21]. Existem vários adsorventes, tais como, óxidos de alumínio, óxidos de ferro, silicatos mesoporosos, lama vermelha, lama contendo alumínio, carvão ativado e biocarvões [17].

Em relação aos biocarvões, estes apresentam várias vantagens, sendo a elevada área superficial uma das mais importantes. Outra é o facto de que podem ser produzidos a partir de resíduos, melhorando a sustentabilidade do processo em si.

Para além disso, a estrutura e tamanho dos poros do biocarvão apresentam um fator importante na adsorção de diversos componentes, sendo, por exemplo, o elevado rácio de mesoporos um aspeto crucial para a adsorção de antibióticos [22]. Para o fósforo, são realizadas modificações para aumentar a capacidade de adsorção do biocarvão, como será apresentado mais à frente.

2.5 Características dos biocarvões

A reciclagem de resíduos orgânicos apresenta elevado interesse devido a preocupações ambientais e de sustentabilidade económica [9]. Hoje em dia, a utilização do pó de cortiça para fins energéticos na indústria é possível através da sua queima em caldeiras que geram o calor necessário para diversos setores de produção. No entanto, este não é o único método de produção de energia a partir dos resíduos de cortiça, sendo a pirólise uma possível forma mais ambientalmente consciente e sustentável de produzir energia [8].

A pirólise é um processo termoquímico de degradação de biomassa, em que esta é aquecida num ambiente anaeróbico ou anóxico, dando origem a três diferentes produtos: sólido, gás e líquido, sendo a obtenção de cada um destes produtos condicionada pelas condições em que decorre a pirólise, tais como, a temperatura, duração e velocidade de aquecimento [8,23]. A temperatura pode variar entre 200 °C a 1000 °C e em relação à duração, pode ser considerada uma pirólise rápida ou lenta [24]. A pirólise rápida é caracterizada pela elevada velocidade de aquecimento, cerca de 200 °C/min, pelo reduzido tempo de residência do vapor, cerca de 2 s e pelas temperaturas no intervalo de 400 a 600 °C. Já a pirólise lenta é caracterizada pela baixa velocidade de aquecimento, 5 a 10 °C/min, maior tempo de residência do vapor, entre minutos a horas, e pelo um intervalo maior de temperatura, 300 a 800 °C [25]. Para maximizar a produção de biocarvão, utiliza-se a pirólise lenta, enquanto que para maximizar a produção dos produtos gasosos e líquidos, utiliza-se a pirólise rápida [24]. Todos os três produtos da reação apresentam valor económico, tendo o biocarvão aplicação no solo como fertilizante e o gás e óleo, valor energético com a sua queima.

Em relação às propriedades físicas dos biocarvões, estes podem ser caracterizados pela área superficial, densidade, porosidade, volume e tamanho dos poros, capacidade de retenção da água e hidrofobicidade [24].

Para a densidade, os biocarvões apresentam, geralmente, valores baixos, menores que 0,6 g/cm³ [24].

Um estudo demonstrou que para vários biocarvões de diferentes biomassas, a área superficial situou-se entre 117,9 m²/g e 142,6 m²/g, em relação ao volume total

dos poros, os valores apresentaram-se entre 0,05 cm³/g e 0,13 cm³/g e o tamanho dos poros situou-se entre 3,97 µm e 6,38 µm [26]. À medida que a temperatura da pirólise aumenta, a área superficial dos biocarvões também aumenta. Além disso, um aumento na duração da pirólise, leva também a um aumento adicional da área superficial [23].

A capacidade de retenção da água, para os biocarvões nesse estudo, varia entre 29 e 107%, sendo que o biocarvão com origem em biomassa de carvalho, espécie próxima do sobreiro, apresenta valores de 100% [26].

Em relação à porosidade, de forma semelhante à área superficial, esta aumenta com o aumento da temperatura da pirólise. De acordo com um estudo, para biocarvões de origem de materiais de madeira, a porosidade variava entre cerca de 50% a 300 °C e 70% a 850 °C, produzidos a pressão atmosférica [24].

O tamanho dos poros pode ser categorizado por 3 tipos: macroporos (com um diâmetro de 1000 a 0,05 µm), mesoporos (0,05-0,002 µm), e microporos (0,05-0,0001 µm) [24].

Por fim, a hidrofobicidade está relacionada com os grupos funcionais superficiais. O aumento da temperatura da pirólise reduz o número de grupos funcionais na superfície e altera a afinidade do biocarvão com a água [24].

2.5.1 Modificação de Biocarvões

A capacidade de adsorção dos biocarvões é relativamente baixa para o fosfato. Assim, para os tornar viáveis para esta aplicação, realiza-se um processo de impregnação de metais no biocarvão, tais como, o magnésio, cálcio, ferro e várias outras combinações [27]. Este processo é realizado antes da pirólise, ou seja, da transformação da biomassa em carvão.

Vários estudos demonstraram que quando impregnados com magnésio, os biocarvões à base de cenoura, milho e beterraba atingem valores de capacidade de adsorção de 138, 196 e 835 mg/g, respetivamente [28]. Estes 3 estudos usaram magnésio como o metal a impregnar, sendo que o biocarvão de cenoura foi sintetizado a 400 °C, o de milho a 300 °C e o de beterraba a 600 °C.

Um estudo demonstrou que a capacidade de adsorção de fósforo foi de apenas 0,402 mg/g para um biocarvão produzido a partir de resíduos da indústria aviária, em que não foi realizada previamente nenhuma modificação [29].

Existem vários outros estudos sobre este tema, a Tabela 1 apresenta alguns deles.

Tabela 1. Resultados obtidos da capacidade de adsorção e as suas condições para vários estudos

<i>Biocarvão</i>	<i>Metal impregnado</i>	<i>pH</i>	<i>C fósforo (mg/L)</i>	<i>Temperatura pirólise (°C)</i>	<i>Dosagem adsorvente (g/L)</i>	<i>Área superficial (m²/g)</i>	<i>Volume dos poros (cm³/g)</i>	<i>Capacidade de adsorção (mg/g)</i>	<i>Referência</i>
<i>Bagaço de cana-de-açúcar</i>	Magnésio	2	1284	700	10	1440	1,574	129,8	[30]
<i>Resíduos colheita cana-de-açúcar</i>	Magnésio	3	20	650	2,5	-	-	121,3	[31]
<i>Espiga de milho</i>	Magnésio	11	50	450	2	77	0,271	56,1	[32]
<i>Espiga de milho</i>	Alumínio	6	50	450	2	86	0,113	44,8	[32]
<i>Estrume de ovelha</i>	Cálcio	11	50	800	1	5,09	0,04	47,8	[33]
<i>Estrume de ovelha</i>	Lantânio	10	50	800	1	12,04	0,06	49,7	[33]

A partir da Tabela 1, pode-se observar que ambos os biocarvões sintetizados a partir de bagaço de cana-de-açúcar e resíduos da colheita de cana-de-açúcar apresentam bons resultados para a capacidade de adsorção, sendo que ambos foram impregnados com magnésio, com uma pirólise a alta temperatura e valor de pH baixo, e que o primeiro biocarvão apresenta um valor de q de 129,8 mg/g para uma concentração alta de fósforo de 1284 mg/L.

Em relação aos biocarvões sintetizados a partir da espiga de milho, apresentam resultados similares entre si (56 e 45 mg/g), sendo que foram impregnados com metais diferentes, um com magnésio e outro com alumínio, respetivamente.

Quanto aos biocarvões sintetizados com estrume de ovelha, novamente, apresentam resultados semelhantes entre si, sendo que a única diferença foi o metal a impregnar, podendo afirmar que ambos os metais apresentam o mesmo desempenho para a capacidade de adsorção de fósforo, 48 mg/g para o cálcio e 50 mg/g para o lantânio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Impregnação de magnésio na cortiça

Antes de se transformar a cortiça no biocarvão, esta é primeiro impregnada com um metal. Neste caso, o metal escolhido foi o magnésio e por isso, usou-se o cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Para tal, foram colocados 0,800 g de pó de cortiça em dois tubos Falcon de 50 mL, juntamente com 40 mL de uma solução, previamente preparada, de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com uma concentração de 2,3 mol/L, resultando numa razão sólido/líquido de 20 g/L. De seguida, os tubos foram colocados num agitador rotativo Stuart SB3, numa câmara termostática, a 20 °C e a 20 rpm, durante 2 h. Posteriormente, foi efetuada uma filtração do pó impregnado e de seguida levado à estufa a 80° C durante pelo menos 24 h, até secagem.

3.2 Síntese do biocarvão

A produção do biocarvão é realizada a partir da pirólise, utilizando um forno vertical da Termolab, e foi executada com os parâmetros apresentados na Tabela 2. É importante mencionar que os parâmetros utilizados foram previamente otimizados com recurso a estudos realizados anteriormente no laboratório.

Tabela 2. Parâmetros utilizados na pirólise para a síntese do biocarvão

Parâmetro

<i>Temperatura (°C)</i>	600
<i>Duração (h)</i>	1
<i>Rampa de aquecimento (°C/min)</i>	10
<i>Gases utilizados</i>	N ₂ e CO ₂

Os caudais utilizados para o N_2 e o CO_2 foram $87,5\text{ cm}^3/\text{min}$ e $12,5\text{ cm}^3/\text{min}$ (total de $100\text{ cm}^3/\text{min}$). Antes de a amostra ser colocada no forno, foi efetuada uma moagem ligeira. Colocou-se cerca de 4 g de amostra em cada ensaio, para assegurar a circulação dos gases e assim não interferir na eficiência do processo.

No final da pirólise recolheu-se o material e procedeu-se à sua lavagem. A amostra de cada ensaio foi colocada num tubo Falcon, preenchida com água destilada e colocada no agitador durante 15 min. Passado o tempo de agitação, a amostra foi filtrada, colocada novamente no tubo com água destilada e colocada no agitador durante mais 15 min. Finalmente, foi de novo filtrada e colocada na estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$, numa placa de Petri, para secagem, e posteriormente armazenada.

3.3 Ensaios de adsorção

Para realização dos ensaios de cinética de adsorção foram preparadas soluções de 1 e 100 mg/L de P e para o ensaio de isotérmica de 5, 10, 25, 50, 200 e 500 mg/L de P, a partir do sal Na_2HPO_4 que foi dissolvido em água. 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, foi ajustado o valor de pH da solução preparada para 3, sendo posteriormente registado o valor expresso no medidor de pH (modelo Consort C5010).

De seguida, foi pesado 22,5 mg de biocarvão e colocado num tubo Falcon, juntamente com 45 mL da solução de P, para cada ensaio. Cada ensaio foi colocado no agitador rotativo, a $20\text{ }^\circ\text{C}$ e 20 rpm, durante intervalos de tempo pré-definidos, consoante o objetivo do ensaio. No caso dos ensaios de cinética, os tempos definidos foram 0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 40 e 48 h. Os ensaios da isotérmica foram realizados durante 48 h, pois este é o tempo de equilíbrio. Para além disso, para avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos, todos os ensaios foram realizados pelo menos em duplicado, com um ensaio de controlo e retirada uma amostra inicial. Após o tempo de contacto, foi novamente medido o valor de pH de cada tubo de ensaio. De seguida, 15 mL de

amostra foram filtrados utilizando microfiltros de acetato de celulose e seringas descartáveis e posteriormente analisados para a concentração de fósforo e magnésio.

Para o ensaio com água real, este teve como objetivo principal observar os efeitos que a água real apresenta na adsorção em comparação aos ensaios anteriormente realizados com água destilada.

Assim, o procedimento a realizar é semelhante, em que a massa de biocarvão utilizada foi 22,5 mg e a concentração da solução de fósforo foi 100 mg/L. No entanto, a água utilizada foi capturada de um poço.

A fim de caracterizar a água, foi analisado também o COT (Carbono Orgânico Total) usando um equipamento Shimadzu TOC-L.

3.4 Determinação da capacidade de adsorção

A concentração de fósforo foi determinada a partir do método de colorimetria. Para tal, preparou-se uma solução de reagente combinado em que para 100 mL de solução, prepara-se a mistura dos seguintes reagentes: 50 mL de ácido sulfúrico (5 N), H_2SO_4 ; 5 mL de solução de tartarato de antimônio 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 amônia, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 30 mL de solução de ácido ascórbico (0,1 mol/L), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Para prosseguir com a leitura da absorvância das amostras, foi necessário realizar diluições já que o intervalo da reta de calibração efetuada previamente situa-se entre 0,05 a 1,00 mg/L de P. Esta reta de calibração foi efetuada utilizando padrões de P a partir de uma solução comercial de 1001 ± 5 mg/L de P (Sigma-Aldrich). De seguida, foi transferido 10 mL de cada amostra para tubos de ensaio, adicionando-se também uma gota de fenolftaleína. Para além disso, foi também efetuada uma solução branco, preparada com água destilada, e uma solução padrão dentro do intervalo de leitura para verificar a validade da reta de calibração. Foi adicionado 1,6 mL de reagente combinado a todos os tubos. Por fim, realizou-se a leitura da absorvância a 880 nm num espectrofotómetro de absorção molecular UV-Vis (modelo Unicam Helios α) passados 10 min após adição do reagente combinado.

A partir da curva de calibração, é possível determinar a concentração inicial e final das amostras.

A capacidade de adsorção da amostra, q , traduzida pela quantidade de fósforo adsorvida, pode ser calculada a partir da equação 1:

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m} * V \quad (1)$$

Onde q corresponde à quantidade adsorvida de P, expressa em mg de P adsorvido por g de biocarvão, C_i à concentração inicial de P e C_f à concentração final de P na solução, ambas expressas em mg/L, m à massa de biocarvão utilizada em cada ensaio expressa em g e V ao volume de solução expressa em L.

Os resultados obtidos de q foram, posteriormente, analisados com o software CurveExpert Professional, ajustados a três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem [34], pseudo-segunda ordem [35] e Elovich [36], apresentados pelas equações 2, 3 e 4, respetivamente.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (4)$$

Onde q_t corresponde a quantidade adsorvida (mg/g) ao fim do tempo t (h), q_e à quantidade adsorvida em equilíbrio (mg/g), k_1 e k_2 às constantes inerentes às cinéticas de pseudo-primeira ordem (h^{-1}) e pseudo-segunda ordem (g/mg.h), respetivamente, a à taxa de adsorção inicial (mg/g.h) e b a um fator de escala de cobertura (g/mg), 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.

3.5 Determinação de magnésio na solução

Para determinar a concentração de magnésio na solução aquosa após agitação rotativa na presença de biocarvões, utilizou-se a técnica de 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. A lâmpada utilizada foi uma lâmpada de cátodo oco específica para o magnésio, sendo a corrente da lâmpada foi de 3 mA, o comprimento de onda de 202,6 nm e a abertura de 1 nm.

Para além disso, foi colocado 1:10 em volume de solução de lantânio para fixar os iões e prevenir possíveis interferências. Utilizando soluções padrão previamente preparadas, entre 0,5 a 15 mg/L, para novamente, criar uma curva de calibração, procedeu-se à leitura das amostras.

3.6 Determinação de magnésio no biocarvão

Para a determinação do conteúdo em magnésio do biocarvão, foi realizada uma digestão ácida do biocarvão, a 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 vidro, 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. As amostras permaneceram no digestor durante 2 h numa temperatura de 150 °C, com

uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Quando finalizada esta etapa, as soluções foram filtradas em vácuo, utilizando filtros de acetato de celulose (0,45 µm).

Por fim, a concentração de magnésio retido no biocarvão foi determinada por EAA de chama, em que o procedimento utilizado foi o mesmo que o descrito no ponto 3.5.

3.7 Isotérmicas de adsorção-dessorção em azoto a -196 °C

Para realizar os ensaios das isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C, foi utilizado o equipamento Quantachrome Instruments (modelo NOVA 4200e). Colocou-se 100 mg de cada amostra numa célula de vidro respetiva, iniciando a etapa de desgaseificação. Este processo é caracterizado por um aquecimento gradual em vácuo até aos 150 °C, permanecendo durante 3 h nesse estado. A massa da amostra desgaseificada é obtida com base na diferença do conjunto amostra-célula, antes e após desgaseificação. Concluída 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.

Com o software Quantachrome NovaWin, é possível 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 $P/P_0 = 0,99$ e a distribuição do tamanho de poros, obtida pelo método da Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory, DFT).

3.8 Análise elementar

A análise elementar trata-se de uma técnica de análise química qualitativa e quantitativa dos elementos carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio

(O) de uma amostra. Para determinar o teor de O, utilizou-se o analisador de oxigénio rapid OXY cube e, para o C, H, N e S, utilizou-se o vario MICRO cube.

Importante referir a importância da calibração inicial de cada um dos equipamentos com o respetivo composto padrão – sulfanilamida (vario MICRO cube) e ácido benzoico (rapid OXY cube). Para iniciar o ensaio, foram pesadas entre 1,5 mg a 2,0 mg, em triplicado e inseridas em recipientes de estanho, no caso da determinação de C, H, S e N, e prata, no caso da análise do teor de O.

3.9 MEV-EDS

A análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento / Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV / EDS) foi realizada utilizando o Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difração de Elétrões Retrodificados: FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.

3.10 Ensaios do biocarvão enquanto fertilizante

Para avaliar a viabilidade do biocarvão enquanto fertilizante, foi produzido biocarvão saturado, colocando 0,95 g de biocarvão, em 2 frascos de 2 L, em contacto com 1,9 L de solução de P a 100 mg/L, semelhante aos ensaios de adsorção previamente referidos. Depois de colocado os 1,9 L de solução em cada frasco, estes foram postos no agitador rotativo da marca Ovan a 20 rpm durante 48 h.

Finalizada esta etapa, procedeu-se à germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa*) em papel durante 10 dias, com e sem adição de biocarvão. Numa placa de Petri, colocaram-se 3 "barquinhos" de papel com 10 sementes de alface cada, sendo que corresponderam cada um a: amostra com biocarvão, amostra com biocarvão saturado (fertilizante) e branco (só papel). Nas amostras com biocarvão adicionou-se a

quantidade de 200 mg, bem espalhados no papel. Também se realizou o ensaio em triplicado, ou seja, 9 amostras no total em 3 placas de Petri.

As amostras foram regadas com água destilada no início da experiência e a cada 4 dias. Ao fim de 10 dias, foi avaliada a germinação das sementes, o comprimento da planta, número de folhas e a biomassa total gerada.

4 RESULTADOS

4.1 Síntese do biocarvão

Realizaram-se 3 ensaios de síntese de biocarvão no total ao longo da dissertação, sendo que, como já foi referido, as amostras foram divididas em dois para os ensaios da pirólise.

Para os ensaios de pirólise foram calculados 3 tipos de rendimento: rendimento total, rendimento da impregnação e rendimento da pirólise.

O rendimento total, rendimento da impregnação e rendimento da pirólise foram calculados a partir das equações 5, 6 e 7, respetivamente.

$$\text{Rendimento total} = \frac{m_f}{m_i} \quad (5)$$

$$\text{Rendimento impregnação} = \frac{m_f}{m_{\text{impregnação}}} \quad (6)$$

$$\text{Rendimento pirólise} = \frac{m_{\text{pirólise}}}{m_{\text{impregnação}}} \quad (7)$$

Onde m_i corresponde à massa inicial do pó de cortiça, m_f à massa do biocarvão após lavagem e posterior secagem, $m_{\text{impregnação}}$ à massa do pó de cortiça impregnado com magnésio e $m_{\text{pirólise}}$ à massa do biocarvão após a pirólise.

Os valores dos rendimentos dos ensaios apresentam-se na Tabela 3.

Tabela 3. Valores do rendimento total, rendimento impregnação e rendimento da pirólise

<i>Ensaio</i>	<i>Rend. Total (%)</i>	<i>Rend. Impreg. (%)</i>	<i>Rend. Pirólise (%)</i>

<i>Média</i>	100,97 ± 0,08 %	21,96 ± 0,01 %	31,38 ± 0,01 %
--------------	-----------------	----------------	----------------

Os valores apresentaram-se semelhantes entre si, indicando que as condições dos ensaios são reprodutíveis. Para além disso, a média dos valores dos rendimentos, como observado na Tabela 3, é de 21,96 % e 31,38 % para os rendimentos da impregnação e da pirólise, respetivamente. Os valores podem ser considerados expectáveis, já que em relação à pirólise, esta foi do tipo lento, ou seja, rampa de aquecimento lento e altas temperaturas (600 °C), o que leva a uma maior degradação da biomassa comparando com a pirólise rápida. Para além disso, o rendimento total é próximo de 100 % devido à adição do magnésio, o que faz com que a massa impregnada seja bastante superior à massa do pó de cortiça inicial, ou seja, existe uma substituição da massa perdida de cortiça pelo magnésio que é fixado no biocarvão.

4.2 Caracterização química e textural dos materiais - pó de cortiça e biocarvão

4.2.1 Isotérmicas de adsorção-dessorção em azoto a -196 °C

Este ensaio teve como objetivo compreender o efeito que a pirólise teve na biomassa, e assim, comparar as diferenças texturais entre o pó de cortiça e o biocarvão.

Assim, a Tabela 4 apresenta o volume dos poros, volume dos microporos, área superficial específica e o diâmetro dos poros do pó de cortiça e do biocarvão.

Tabela 4. Resultados da isotérmica de adsorção-dessorção em azoto a -196 °C para o pó de cortiça e biocarvão

	$V_P P/P_0=0.99$ (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	d_p (nm)
<i>Pó de Cortiça</i>	0,222	-	73	122
<i>Biocarvão</i>	0,168	0,011	101	67

Pode-se observar, que após o processo de pirólise, o volume dos poros diminui, no entanto, estes tornam-se mais pequenos havendo a formação de microporos. O que leva ao pó de cortiça apresentar menor área superficial específica com um valor de 73 m²/g em relação ao biocarvão que apresenta um valor de 101 m²/g.

Para além disso, comparando a granulometria do pó com a dos granulados de cortiça, proveniente de resultados prévios do grupo de investigação, observa-se que as partículas do pó são de menor dimensão, o que faz com que a área superficial seja maior em relação à área superficial dos granulados (25 m²/g). Outra observação a realizar é a área superficial do biocarvão em que para o pó resulta num valor de 101 m²/g, e para os granulados, um valor de 109 m²/g.

4.2.2 Análise elementar

Na Tabela 5, é apresentado o teor de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio presentes nas duas amostras analisadas: o pó de cortiça e o biocarvão.

Tabela 5. Resultados da análise elementar para o pó de cortiça e biocarvão

	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>S (%)</i>	<i>O (%)</i>
<i>Pó de Cortiça</i>	58,1	7,1	0,4	0,0	28,8
<i>Biocarvão</i>	22,4	2,9	0,0	0,0	23,9

Observa-se uma diminuição do teor de C em cerca de 36 pp., resultante da impregnação da biomassa com magnésio.

Importante mencionar que, ao contrário do pó de cortiça, a soma dos teores do biocarvão não é próxima de 100 %, isto é, apenas chega a 50%. Os restantes cerca de 50% apresentam-se como matéria inorgânica, ou seja, magnésio fixado no biocarvão.

4.2.3 MEV-EDS

De modo a obter informação relativa à morfologia e estrutura, realizou-se uma análise microscópica de amostras de pó de cortiça e biocarvão inicial. O biocarvão inicial é o biocarvão sem nenhum ensaio de adsorção de P realizado.

Os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras 1 e 2.

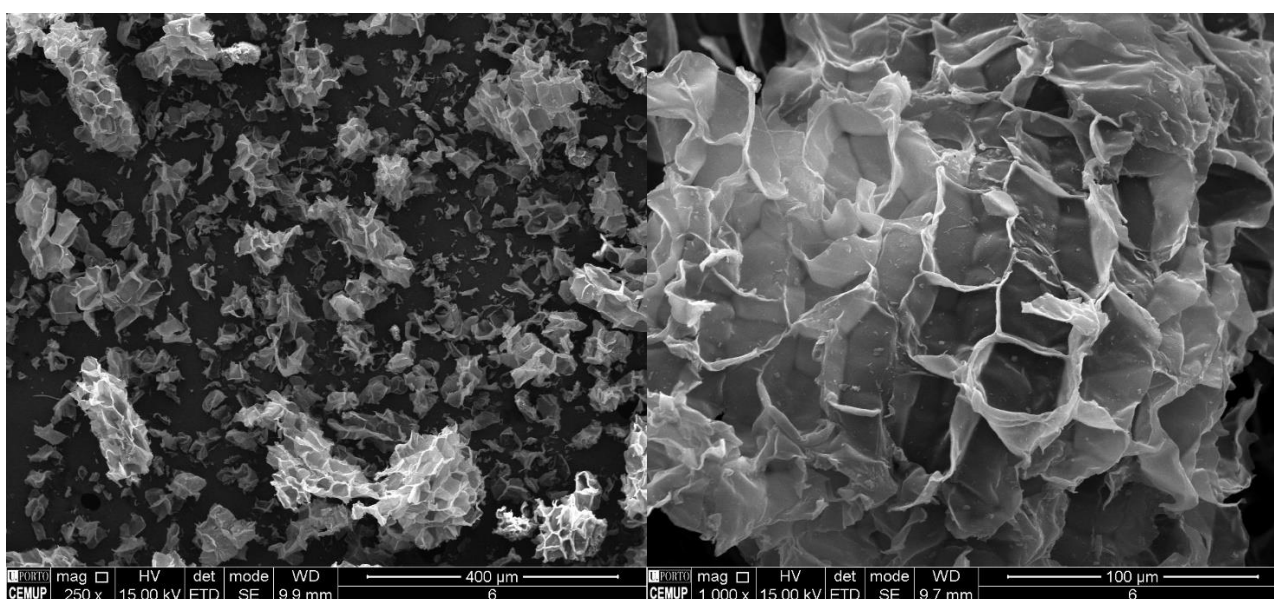


Figura 1. Imagens de MEV com ampliação de 250x e 1000x do pó de cortiça

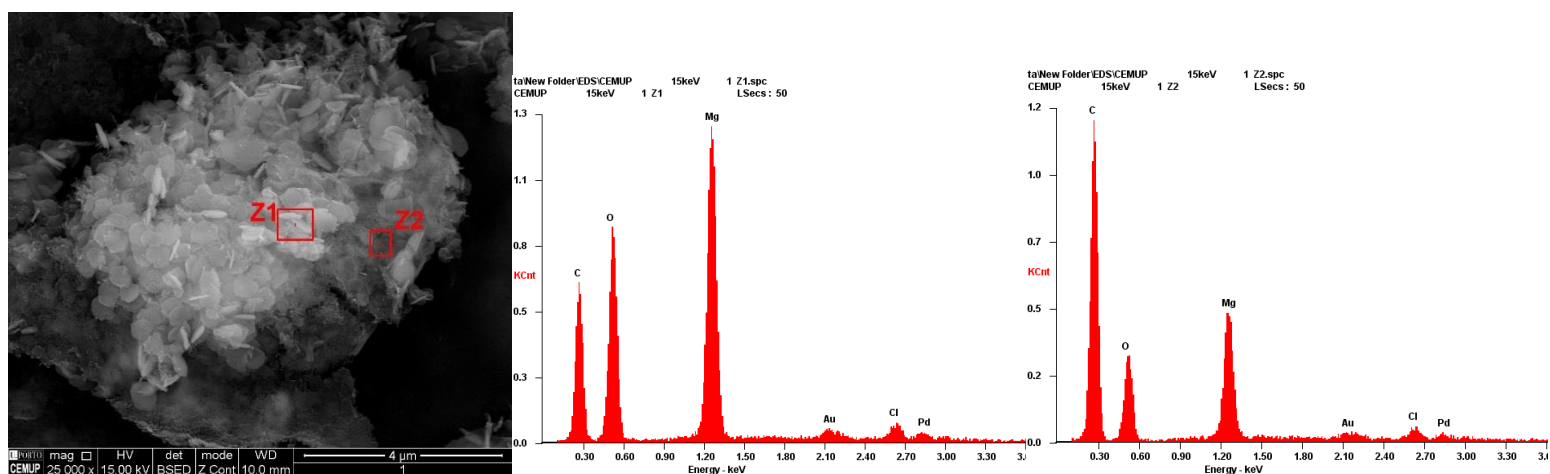


Figura 2. Imagem de MEV com ampliação de 25000x e análise das zonas Z1 e Z2 do biocarvão inicial

Na Figura 1 é possível observar a estrutura hexagonal da cortiça, no entanto, aparenta estar fragmentada.

Na Figura 2 pode-se observar “lamelas” de óxido de magnésio fixadas no biocarvão. Isto é suportado pela análise das zonas Z1 e Z2 que mostram elevadas quantidade de carbono e magnésio, respetivamente. A zona Z1 apresenta maior teor de magnésio pois é onde estão situadas as “lamelas”, e a zona Z2 apresenta maior teor de carbono pois é a estrutura de biocarvão que suporta as “lamelas”.

4.3 Determinação da capacidade de adsorção

O principal objetivo destes ensaios iniciais foi avaliar o desempenho dos biocarvões, produzidos a partir do pó, na adsorção do fósforo.

Assim, a Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de adsorção realizado inicialmente, com uma concentração de fósforo de 100 mg/L, também como a concentração de magnésio na solução.

Tabela 6. Resultados obtidos dos ensaios de adsorção com concentração de fósforo de 100 mg/L para o biocarvão inicial

<i>Ensaio</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>	<i>q (mg/g)</i>	<i>C Mg (mg/L)</i>
A	3,04	9,93	142 ± 8	5,0

Pode-se observar que o pH dos ensaios aumenta de 3 para cerca de 10, indicando que houve libertação do magnésio impregnado para a solução.

Para além disso, o valor de q médio obtido foi de 142 ± 8 mg/g. Comparando com resultados prévios do grupo de investigação sobre adsorção de fósforo com biocarvões, o resultado é positivo, sendo, no entanto, inferior ao valor de q obtido com biocarvões produzidos a partir de granulados de cortiça (174,27 mg/g). Isto pode ser explicado devido à ligeira diferença nas áreas superficiais específicas, no entanto, a diferença pode não ser significativa devido às incertezas associadas.

Além disso, comparando com a Tabela 1 no ponto 2.5.1, observam-se resultados semelhantes para os biocarvões à base de resíduos da colheita da cana-de-açúcar e de

bagaço de cana-de-açúcar, em que apresentam condições de ensaio semelhantes à exceção da concentração de fósforo, indicando um futuro promissor para esta gama de concentração de fósforo (100 mg/L).

4.4 Cinéticas de adsorção

O objetivo deste ensaio foi avaliar quando é que se atinge o equilíbrio durante a adsorção.

Assim, a Figura 3 apresenta a cinética de adsorção para a concentração de fósforo de 100 mg/L, e a concentração de magnésio na solução.

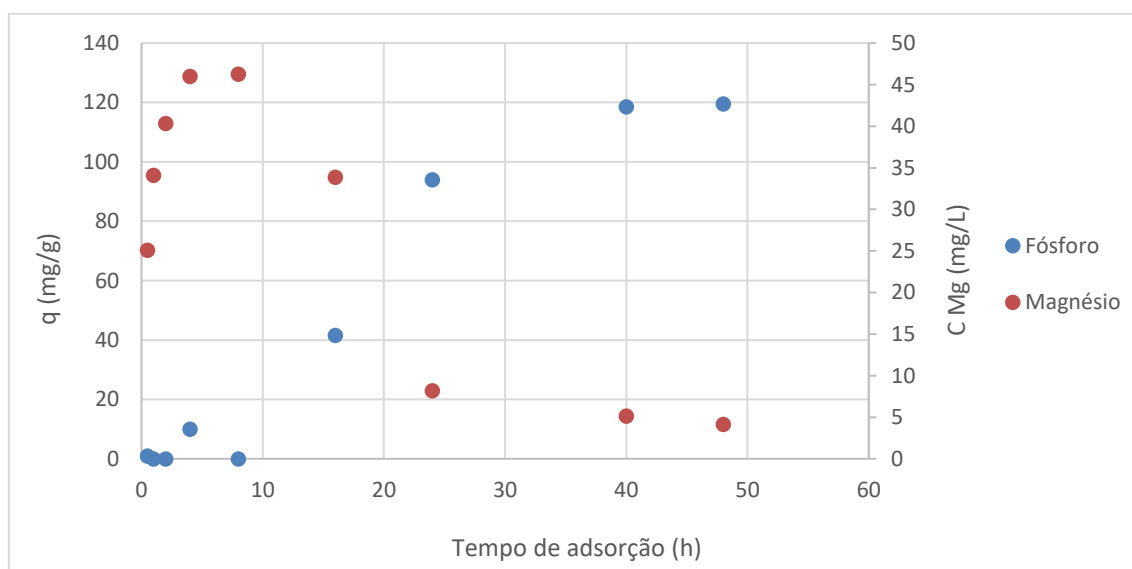


Figura 3. Valores da capacidade de adsorção do fósforo (mg/g) e concentração (mg/L) de magnésio na solução em relação ao tempo de adsorção (h) para a cinética de 100 mg/L

Como pode ser observado na Figura 3, o valor de equilíbrio para o q neste ensaio foi de 120 ± 7 mg/g, atingido após 48 h. Comparando ao ensaio anterior, pode-se observar a ligeira diferença no valor de q . Uma das explicações é o facto de existir heterogeneidade do biocarvão.

Pode-se observar também que, no início, o magnésio é libertado para a solução, ocorrendo um aumento do pH e que até às 8 h não é adsorvido nenhum fósforo. Após

as 8 h, a concentração de magnésio diminui e começa a adsorção de fósforo, estabilizando a partir das 40 h. Assim, pode-se concluir que quanto menor for a concentração de magnésio na solução, maior é a capacidade de adsorção e vice-versa.

No entanto, este fenómeno não é habitual na adsorção já que, normalmente, existe uma rápida adsorção no começo. Assim, não foi possível aplicar nenhum modelo cinético para a cinética de adsorção de 100 mg/L. Uma das explicações para este comportamento inesperado, é o facto de que possa existir, a partir das 8 h, um processo de microprecipitação do magnésio com o fósforo.

Realizou-se os ensaios da cinética de 1 mg/L para verificar se o fenómeno de dissolução do magnésio acontecia também.

Os resultados experimentais obtidos, tanto como, as aplicações dos 3 modelos cinéticos previamente mencionados, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, para a cinética de 1 mg/L apresentam-se na Figura 4, como também, os parâmetros associados às aplicações dos modelos na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos dos modelos cinéticos aplicados para a cinética de 1 mg/L

<i>Modelo cinético</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Erro padrão</i>
<i>Pseudo-primeira ordem</i>	q_e (mg/g)	0,78	0,20
	k_1 (h ⁻¹)	0,52	
	R^2	0,37	
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	q_e (mg/g)	0,85	0,20
	k_2 (g/mg.h)	0,84	
	R^2	0,50	
<i>Elovich</i>	a (mg/g.h)	4,16	0,20
	b (g/mg)	8,41	
	R^2	0,55	

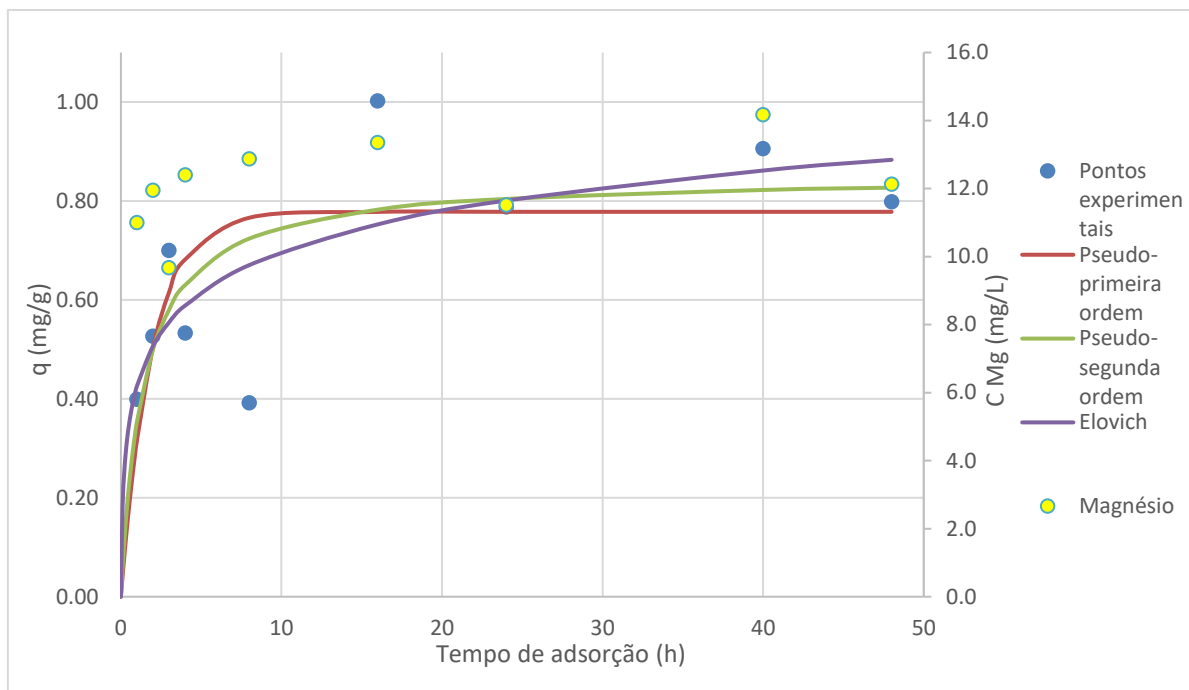


Figura 4 Valores da capacidade de adsorção do fósforo (mg/g) e concentração (mg/L) de magnésio na solução em relação ao tempo de adsorção (h) para a cinética de 1 mg/L

Sendo que estes modelos, em geral, não apresentam bom ajuste, pode-se afirmar, a partir da Tabela 7, que o modelo mais adequado para a cinética de 1 mg/L é o modelo Elovich, já que apresenta o R^2 mais elevado dos 3 modelos aplicados, sendo o valor bastante reduzido. Observa-se também que não ocorre o processo de precipitação neste ensaio, devido aos valores baixos de q , indicando que a baixas concentrações de fósforo, este apenas é removido por adsorção.

4.5 Isotérmica de adsorção

A fim de determinar a capacidade máxima de adsorção do biocarvão sintetizado, realizou-se uma isotérmica de adsorção apresentada na Figura 5.

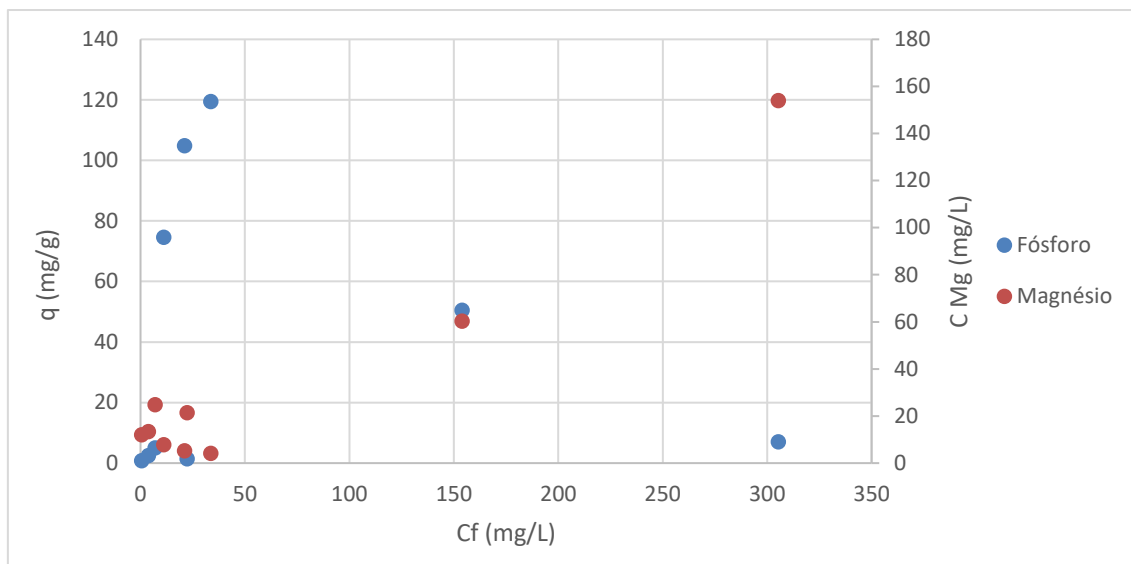


Figura 5. Valores da capacidade de adsorção (mg/g) e concentração (mg/L) de magnésio em relação à concentração de equilíbrio (mg/L) para a isotérmica

Mais uma vez, não é possível aplicar os modelos de isotérmica já que estes não preveem o declínio nas concentrações de 200 e 500 mg/L observadas no ensaio.

Pode-se observar que a remoção de fósforo aumenta conforme a concentração até aos 100 mg/L, sendo que isto se deve, como já foi dito, a um aumento gradual da remoção de fósforo, a baixas concentrações por adsorção, e a concentrações mais altas com fenómeno também de precipitação.

Assumindo que este fenómeno de precipitação ocorre apenas a pH elevado e sabendo que as soluções de fósforo funcionam como soluções tampão, pode-se explicar o comportamento observado nas adsorções de 200 e 500 mg/L. Nestes ensaios, em que a concentração de fósforo é mais elevada, não ocorre tanta dissolução do magnésio e, portanto, não há tanto aumento do pH da solução, levando a que, desta forma, não ocorra o nível de precipitação esperado, comparando com os ensaios anteriores. Este fenómeno intensifica-se quanto maior for a concentração de fósforo, já que na adsorção de 500 mg/L (7 mg/g), a capacidade de adsorção é muito inferior à de 200 mg/L (51 mg/g).

4.6 Caracterização química e textural dos materiais – biocarvão após adsorção

4.6.1 MEV-EDS – biocarvões após adsorção

Relativamente à morfologia e estrutura dos biocarvão após adsorção, realizou-se uma análise microscópica de várias amostras: biocarvão 1 mg/L, biocarvão 500 mg/L, biocarvão 100 mg/L-8h e biocarvão saturado. O biocarvão 1 mg/L é o biocarvão utilizado para um ensaio de adsorção de 1 mg/L de fósforo durante 48 h. O biocarvão 500 mg/L é o biocarvão utilizado para um ensaio de adsorção de 500 mg/L de fósforo durante 48 h. O biocarvão 100 mg/L-8h é o biocarvão utilizado para um ensaio de adsorção de 100 mg/L de fósforo durante 8 h. Por fim, o biocarvão saturado é o biocarvão utilizado como fertilizante, ou seja, biocarvão utilizado num ensaio de 100 mg/L de P durante 48 h.

Os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras 6 a 10.

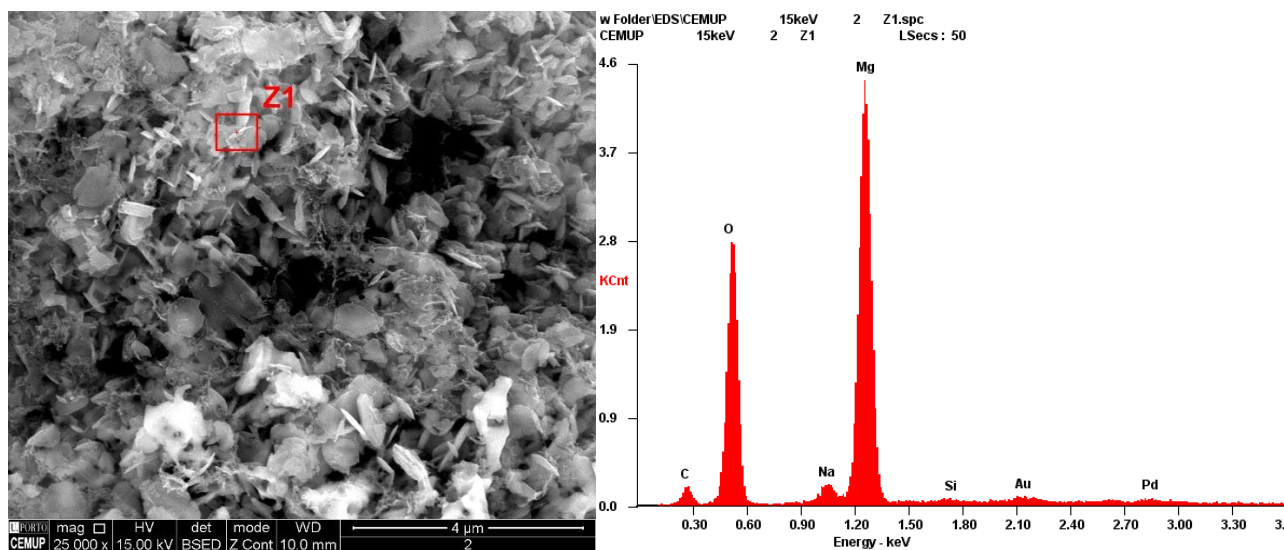


Figura 6. Imagem de MEV com ampliação de 25000x e análise da zona Z1 do biocarvão 1 mg/L

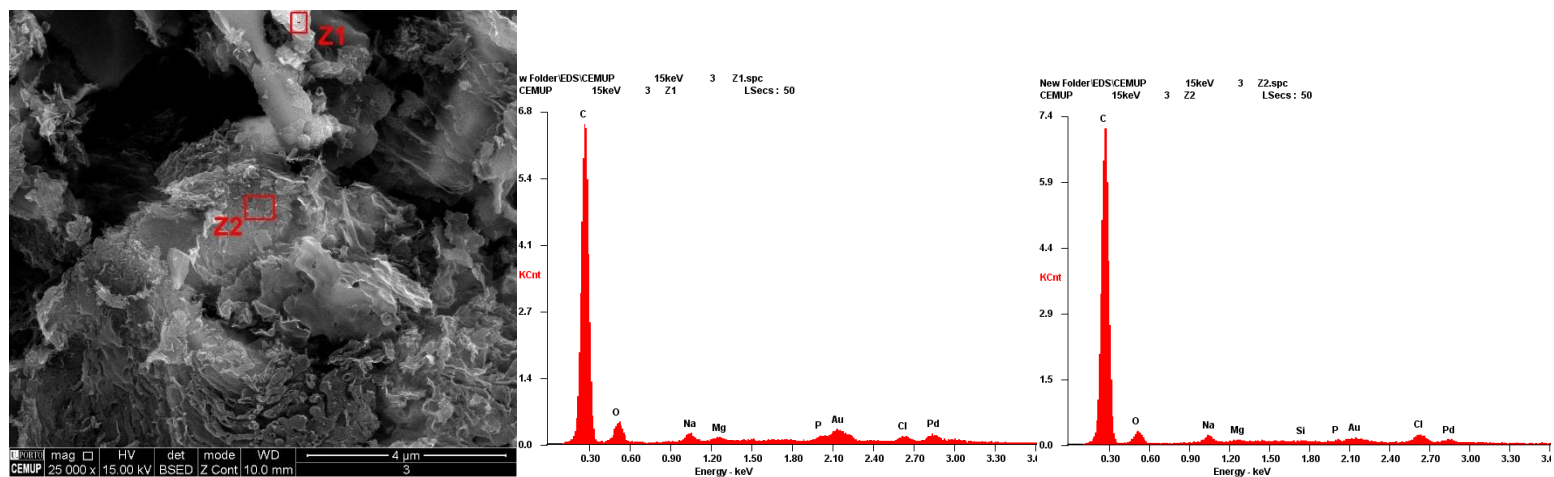


Figura 7. Imagem de MEV com ampliação de 25000x e análise das zonas Z1 e Z2 do biocarbvão 500 mg/L

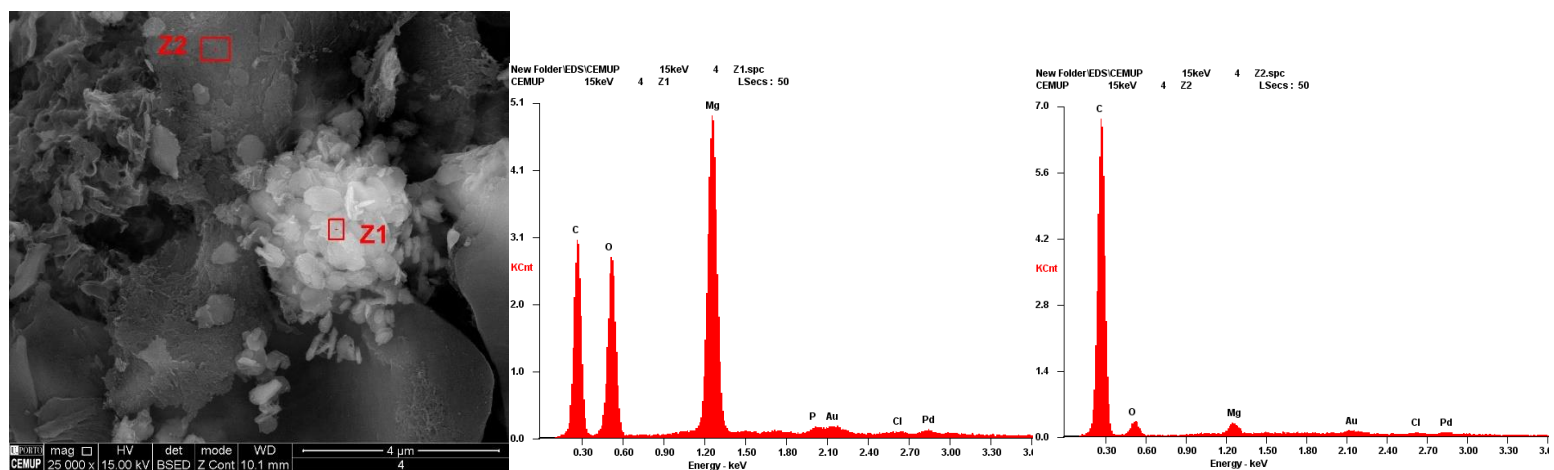


Figura 8. Imagem de MEV com ampliação de 25000x e análise das zonas Z1 e Z2 do biocarbvão 100 mg/L-8h

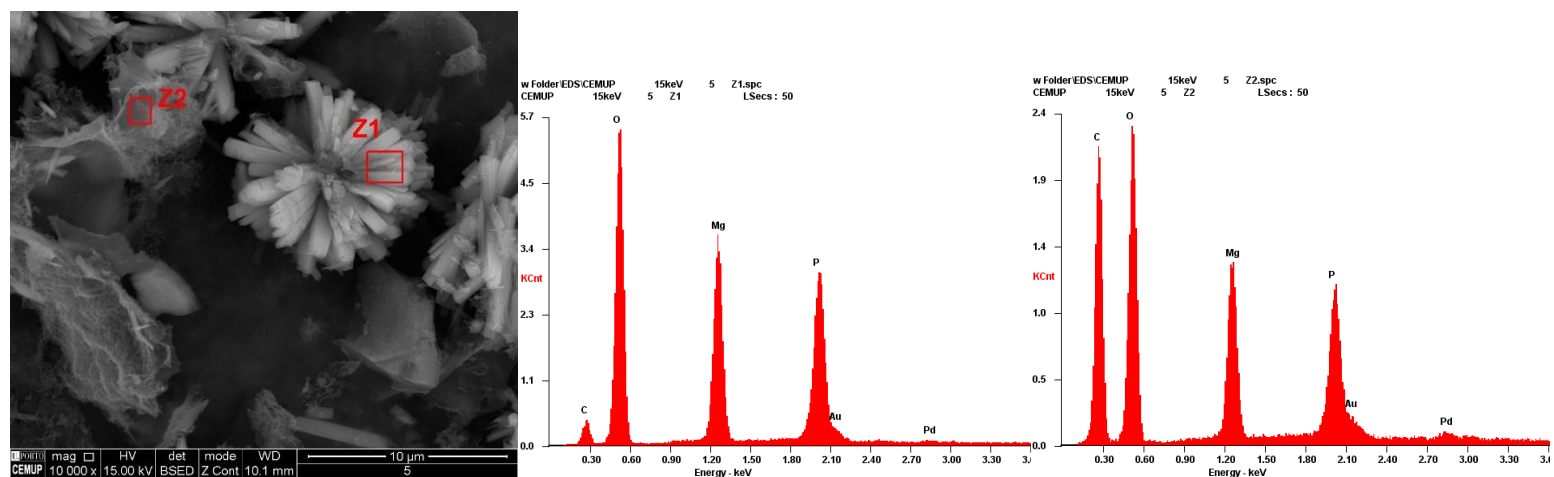


Figura 9. Imagem de MEV com ampliação de 10000x e análise das zonas Z1 e Z2 do biocarbvão saturado

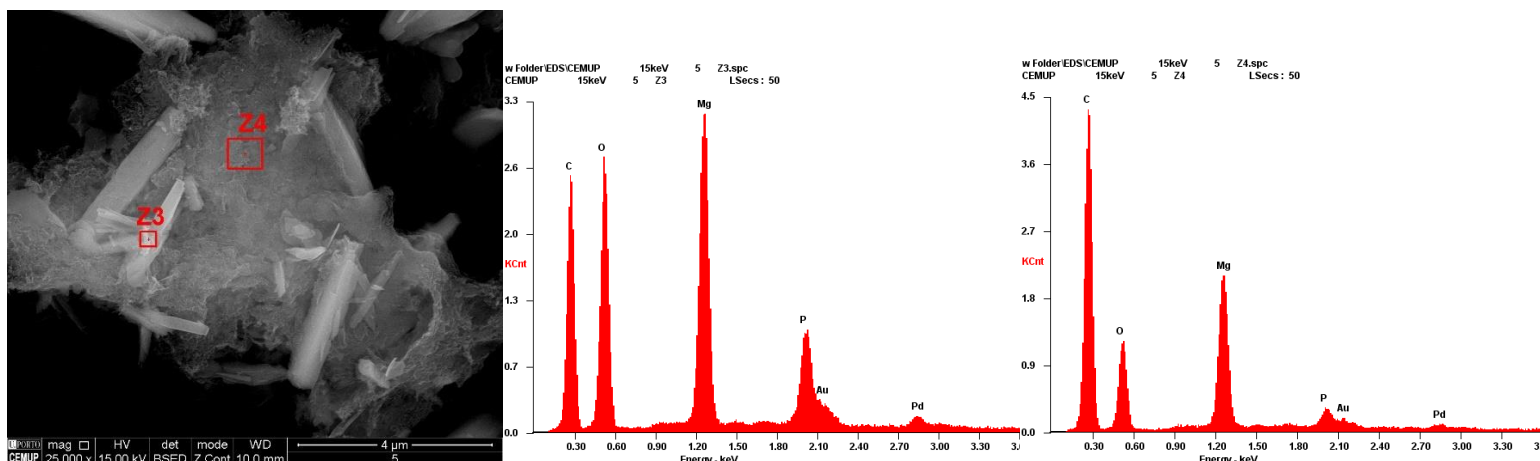


Figura 10. Imagem de MEV com ampliação de 25000x e análise das zonas Z3 e Z4 do biocarvão saturado

Na Figura 6, representante do biocarvão 1 mg/L, consegue-se observar os mesmos resultados da Figura 2, ou seja, a mesma estrutura e teor de magnésio, pois apesar de, a partir dos resultados obtidos dos ensaios de adsorção, existir adsorção do fósforo, esta é muito reduzida, sendo que não é perceptível nem na morfologia e estrutura nem na análise dos elementos à superfície.

Na Figura 7 observa-se que não existem as “lamelas” de magnésio nem cristais de fosfato de magnésio, concordantes com a análise que indica um teor elevado de carbono e muito reduzido de magnésio e fósforo. Esta informação corrobora com os resultados obtidos no ensaio de adsorção em que o valor de adsorção apresenta-se muito baixo (7 mg/g) e a concentração de magnésio na solução é muito elevada, devido ao facto de este estar dissolvido e por isso não se observar, como já foi dito, as “lamelas” de magnésio.

Já na Figura 8, observam-se as “lamelas” de magnésio, mas em menor quantidade e para além disso não se observa novamente nenhum fósforo, corroborante com os resultados obtidos no ensaio de adsorção. Estes resultados observados suportam o facto de que o magnésio é apenas parcialmente libertado até às 8 h no ensaio de adsorção de 100 mg/L, e por isso não existe adsorção de fósforo até este ponto.

Finalmente, nas Figuras 9 e 10, consegue-se observar vários cristais de fosfato de magnésio fixados no biocarvão, também indicados pelos altos teores de fósforo e magnésio apresentados na análise das zonas Z1, Z2 e Z3. Já na zona Z4, observa-se a

estrutura do biocarvão a fixar os cristais, suportada pelo elevado teor de carbono, baixo teor de magnésio e nenhum fósforo. A partir dos resultados observados, pode-se confirmar a hipótese de existir a precipitação do magnésio com o fósforo na estrutura de carbono do biocarvão, sem haver adsorção na superfície de forma homogênea, tal como observado nos resultados obtidos para a cinética de 100 mg/L.

Assim, pode-se inferir que existe heterogeneidade, já que existem zonas com impregnação do magnésio e zonas onde ainda se observa a estrutura original da cortiça.

4.7 Ensaio com água real

Tal como já foi referido, o objetivo deste ensaio foi avaliar os efeitos que uma água natural (água de um poço) apresenta na capacidade de adsorção do biocarvão. Para além disso, outro objetivo é avaliar a influência do pH nessa matriz, assim, realizou-se um ensaio extra em que não se corrigiu o pH inicial da solução de fósforo para 3.

Foi também analisada a concentração de magnésio, fósforo e COT da água. O COT mede a quantidade total de carbono em compostos orgânicos em água pura e sistemas aquosos e é um parâmetro importante pois é considerado um indicador geral do nível de contaminação orgânica [37]. Os resultados obtidos para a concentração de magnésio e fósforo e COT apresentam-se na Tabela 8.

Tabela 8. Valores da concentração de magnésio e fósforo e COT obtidos para a água real.

<i>Amostra</i>	<i>COT (mg/L)</i>	<i>C P (mg/L)</i>	<i>C Mg (mg/L)</i>
1	0,78	0,20	5,6

Observando a Tabela 8, verifica-se que a concentração de fósforo é baixa, e por isso teve-se de adicionar fósforo até à concentração de 100 mg/L.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos do ensaio de adsorção.

Tabela 9. Resultados obtidos para o ensaio de adsorção com água real

<i>Ensaio</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>	<i>q (mg/g)</i>	<i>C Mg (mg/L)</i>
<i>A</i>	7,55	9,92	67 ± 6	11,6
<i>B</i>	3,00	8,94	126 ± 7	37,8

Pode-se observar, a partir da Tabela 9, que nos ensaios com pH 3, obteve-se valores de capacidade de adsorção em média de 126 ± 7 mg/g. No entanto, os ensaios de pH não corrigido, ou seja, com valores de pH de 7,55, resultaram em valores de capacidade de adsorção de cerca de metade, 67 ± 6 mg/g. Para além disso, observa-se que a água real não teve influência significativa no processo de adsorção, pois apesar da diferença de 126 mg/g em relação aos 142 mg/g do ensaio inicial, na cinética o q resulta num valor de 120 mg/g também para as mesmas condições. Isto é devido, novamente, à heterogeneidade do biocarvão.

Assim, pode-se afirmar que, o pH da solução afeta a capacidade de adsorção do biocarvão, neste caso, sintetizado com pó de cortiça. Isto acontece, pois como o pH é elevado no início, o magnésio disponível é dissolvido em menor quantidade, e sendo que a presença de magnésio é necessária para ocorrer precipitação, este processo de precipitação é muito limitado. Esta hipótese é suportada pelos resultados obtidos observados na Tabela 9, em que a concentração final de magnésio na solução é baixa, limitando assim, a capacidade de adsorção do biocarvão.

4.8 Ensaio do biocarvão enquanto fertilizante

Determinou-se também a capacidade de adsorção referente ao biocarvão saturado. Os resultados apresentam-se na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos para o ensaio de adsorção para o biocarvão saturado

<i>Ensaio</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>pH inicial</i>	<i>q (mg/g)</i>
---------------	----------------------	-------------------	-----------------

F

48

3,00

121 ± 5

Observa-se novamente, um valor de cerca de 121 ± 5 mg/g para a capacidade de adsorção, valor observável anteriormente nos ensaios da cinética e da água real, em que apresentam em condições semelhantes. Mais uma vez, a diferença entre estes valores e o valor do ensaio de adsorção inicial (142 ± 8 mg/g), é devido à heterogeneidade do biocarvão.

Observou-se a evolução do ensaio ao longo do tempo nos dias 1, 4, 8 e 10, a partir da Figura 11, respetivamente.





Figura 11. Evolução do ensaio de germinação de sementes de alface nos dias 1 (canto esquerdo superior), 4 (canto direito superior), 8 (canto esquerdo inferior) e 10 (canto direito inferior), respectivamente

Para além disso analisou-se o número de sementes germinadas, o número de folhas, o tamanho de cada planta e a massa total de cada ensaio. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados obtidos do ensaio de fertilizante

<i>Ensaio</i>	<i>Nº germinações (nº/30)</i>	<i>Nº folhas</i>	<i>Tamanho médio planta (cm)</i>	<i>Massa total (mg)</i>
<i>Branco</i>	30	$1,3 \pm 0,7$	3 ± 1	78 ± 28
<i>Biocarvão</i>	30	$1,0 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	57 ± 4
<i>Biocarvão saturado</i>	30	$1,1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	77 ± 9

A Figura 12 apresenta os resultados obtidos do ensaio do fertilizante no dia final para o ensaio 1 do branco, biocarvão e biocarvão saturado, respetivamente.



Figura 12. Resultados obtidos do ensaio 1 do ensaio do fertilizante

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos do ensaio do fertilizante no dia final para o ensaio 2 do branco, biocarvão e biocarvão saturado, respetivamente.



Figura 13. Resultados obtidos do ensaio 2 do ensaio do fertilizante

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos do ensaio do fertilizante no dia 10 para o ensaio 3 do branco, biocarvão e biocarvão saturado, respetivamente.



Figura 14. Resultados obtidos do ensaio 3 do ensaio do fertilizante no dia 10

Pode-se observar que tanto o tamanho médio como a massa total do ensaio com biocarvão saturado é substancialmente maior que no ensaio do biocarvão, podendo-se afirmar que o biocarvão saturado apresenta vantagem no crescimento das plantas relativamente ao biocarvão sem fósforo, o que significa que o fósforo apresenta uma influência positiva.

No entanto, em comparação com o branco, o biocarvão saturado não apresentou vantagem já que o branco resultou num maior tamanho médio, massa total (apesar de serem semelhantes) e maior número de folhas. Todavia, observando os valores dos desvios-padrão da Tabela 11, observa-se que estes apresentam-se menores para o biocarvão saturado do que os do branco, indicando maior consistência do antecedente.

Num estudo realizado com sementes de arroz, a massa total era similar entre os ensaios em branco, com biocarvão, biocarvão com baixa concentração de fósforo e biocarvão com alta concentração de fósforo, até mostrando melhores resultados no ensaio em branco dependendo da massa utilizada de biocarvão, confirmando também que a massa de biocarvão adicionada influencia no crescimento das sementes [38].

5 CONCLUSÕES

Estudou-se a eficácia da remoção de fósforo em águas com recurso a biocarvão sintetizado a partir de pó de cortiça e a influência deste no crescimento de sementes de alface. Para tal, foi produzido um biocarvão a partir de pó de cortiça, com características semelhantes a biocarvões produzidos pelo mesmo método a partir de granulados de cortiça. Os resultados obtidos para a adsorção de fósforo foram também semelhantes.

A partir da caracterização química e textural do pó e dos biocarvões, foi possível determinar a área superficial específica do pó de cortiça e do biocarvão sintetizado (73 e $100 \text{ m}^2/\text{g}$), o volume dos poros ($0,222$ e $0,168 \text{ cm}^3/\text{g}$), o volume de microporos ($---$ e $0,011 \text{ cm}^3/\text{g}$) e o diâmetro dos poros (122 e 67 nm), respetivamente.

Em relação à adsorção, o valor mais elevado de q foi de $142 \pm 8 \text{ mg/g}$, para a concentração de fósforo de 100 mg/L . Não foi possível utilizar nenhum modelo para a cinética de 100 mg/L , pois o comportamento da curva não é previsto pelos modelos. Nenhum dos modelos cinéticos aplicados foi adequado à cinética de 1 mg/L , no entanto o modelo Elovich foi o que apresentou maior valor de R^2 ($0,549$). De modo igual à cinética de 100 mg/L , não se usou nenhum modelo de isotérmica para a isotérmica de adsorção pelo mesmo motivo. Observou-se valores muito baixos de q para as concentrações de fósforo mais elevadas (200 e 500 mg/L). É possível inferir, com os resultados obtidos, que quanto menor é a concentração de magnésio na solução, maior é a capacidade de adsorção do biocarvão, indicando que o magnésio é precipitado com o fósforo e que este é o mecanismo de remoção do fósforo.

Nos ensaios com água do poço, demonstrou-se a interferência que esta tem na capacidade de adsorção do biocarvão não é significativa, sendo que resultou num valor de $126 \pm 7 \text{ mg/g}$. Para além disso, observou-se também a influência do pH, resultando num valor de q em cerca de metade para $\text{pH}=7,55$ ($67 \pm 6 \text{ mg/g}$), ao invés de $\text{pH}=3,00$ ($126 \pm 7 \text{ mg/g}$).

Por fim, foi realizado um ensaio de germinação de sementes de alface, em que não se pôde retirar conclusões pois não houve vantagem relativamente ao branco. No entanto, no ensaio do biocarvão com fósforo não se observou o efeito negativo do biocarvão original, havendo vantagem do biocarvão após adsorção.

6 TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos, é importante dar continuidade aos estudos realizados, sugerindo-se os seguintes trabalhos:

- Estudo da influência da concentração de magnésio da água na remoção de fósforo por estes biocarvões;
- Estudo do efeito do pH a diferentes concentrações e da cinética a concentrações mais altas que 100 mg/L, para perceber como otimizar o processo nessas condições;
- Aplicação do biocarvão em águas residuais com elevado teor de fósforo;
- Aplicação do biocarvão como fertilizante no solo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Mitos e Curiosidades - Cortiça - Amorim Cork*. Amorim Cork. Consultado 20 maio, 2023, <https://www.amorimcork.com/pt/cortica/mitos-e-curiosidades/>
- [2] *A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Setor da Cortiça*, Gonçalves J. e outros, *Instituto Nacional Da Propriedade Industrial*, dezembro 2005. Consultado 30 maio
<https://inpi.justica.gov.pt/Portals/6/PDF%20INPI/Estudos%20sobre%20propriedade%20Industrial/Vol.%20III%20-%20Estudo%20da%20Utilizac%C3%A7%C3%A3o%20de%20PI%20no%20Sector%20da%20Cortic%C3%A7%C3%A3o.pdf?ver=2017-08-28-165722-733>
- [3] Tirado, R., & Allsopp, M. (2012). *Phosphorus in agriculture Problems and solutions*. Greenpeace International. Consultado 17 maio
<https://www.greenpeace.to/greenpeace/wp-content/uploads/2012/06/tirado-and-allsopp-2012-phosphorus-in-agriculture-technical-report-02-2012.pdf>
- [4] *Curiosidades - Sobreiro. Corticeira Amorim*. Consultado 20 maio
https://www.amorim.com/pt/cortica/curiosidades/?f_tema=110
- [5] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel & R. L. Reis (2005) Cork: properties, capabilities and applications, *International Materials Reviews*, 50:6, 345-365. <https://doi.org/10.1179/174328005x41168>
- [6] 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.041>
- [7] Costa, R., Lourenço, A., Oliveira, V., & Pereira, H. (2019). Chemical characterization of cork, phloem and wood from different *Quercus suber* provenances and trees. *Heliyon*, 5(12), e02910. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02910>
- [8] Direito, D. G. (2011). *A Indústria da Cortiça e o seu Potencial de Inovação*. Politécnico do Porto.

- [9] Zhang, X., Elsayed, I., Song, X., Shmulsky, R., & Hassan, E. B. (2020). *Microporous carbon nanoflakes derived from biomass cork waste for CO₂ capture*. *Science of the Total Environment*, 748, 142465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142465>
- [10] Gil, L. (2018). *A cortiça como material de construção Manual Técnico*. APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça. https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2015/07/Caderno_Tecnico_F_PT.pdf
- [11] Vu, M. T., Duong, H. C., Wang, Q., Ansari, A., Cai, Z., Hoang, N. B., & Nghiem, L. D. (2023). *Recent technological developments and challenges for phosphorus removal and recovery toward a circular economy*. *Environmental Technology & Innovation*, 30, 103114. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103114>
- [12] *Sustainable Food and Agriculture*. (2023). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Consultado 8 junho, 2023, <https://www.fao.org/sustainability/en/>
- [13] Xiong, L., Shah, F., & Wu, W. (2022). *Environmental and socio-economic performance of intensive farming systems with varying agricultural resource for maize production*. *Science of the Total Environment*, 850, 158030. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158030>
- [14] 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. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741311>
- [15] Monte, H. et al (2010). *Reutilização de Águas Residuais* [Instituto Superior de Engenharia de Lisboa]. <https://ubibliorum.ubi.pt/handle/10400.6/1144>
- [16] *Ambiente*, M. D. (1998, August 1). *Decreto-lei 236/98, de 1 de Agosto*. *Diários Da República*. <https://dre.tretas.org/dre/94857/decreto-lei-236-98-de-1-de-agosto#anexos>
- [17] Arenhart, B. (2019). *Avaliação do Potencial de Remoção de Fósforo de Efluentes a partir da Utilização de Lodo de Eta Rico em Alumínio como Adsorvente*. <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/202770/TCC%20II%20-%20Bruna%20Arenhart.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [18] Motta, A., et al., (2013). *Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão*. <https://www.scielo.br/j/esa/a/cnjv6TKG4mpRxqV8J6gtTLb/?format=html>

- [19] Martins, F. (2021). *Separação de Dióxido de Carbono com Membranas de Óxido De Grafeno*. Universidade Federal de Uberlândia. <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/32581/1/Separa%c3%a7%c3%a3oDi%c3%b3xidoCarbono.pdf>
- [20] Barbosa, C. (2018). *Dessalinização por Membranas Tecnologias Consagradas e Emergentes*. Universidade Federal de Minas Gerais. https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-BCDK7W/1/monografia_carolina_barbosa.pdf
- [21] Li, Y., Wang, B., Shang, H., Cao, Y., Yang, C., Hu, W., Feng, Y., & Yu, Y. (2023). Influence of adsorption sites of biochar on its adsorption performance for sulfamethoxazole. *Chemosphere*, 326, 138408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138408>
- [22] Xiaoxiao Zhu, Chunyan Li, Jianfa Li, Bin Xie, Jinhong Lü, Yimin Li, (2018). Thermal treatment of biochar in the air/nitrogen atmosphere for developed mesoporosity and enhanced adsorption to tetracycline, *Bioresource Technology*, 263, 475-482. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.041>
- [23] Zhu, Y., Li, B., Wei, Y., Zhou, S., & Wang, H. (2023). Recycling potential of waste printed circuit boards using pyrolysis: Status quo and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 173, 437–451. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.03.018>
- [24] Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., Tang, H., Wei, X., & Gao, B. (2019). Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management*, 232, 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.117>
- [25] Lian, F., & Xing, B. (2017). Black Carbon (Biochar) In Water/Soil Environments: Molecular Structure, Sorption, Stability, and Potential Risk. *Environmental Science & Technology*, 51(23), 13517–13532. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02528>
- [26] Shabir, R., Li, Y., Zhang, L., & Chen, C. (2023). Biochar surface properties and chemical composition determine the rhizobial survival rate. *Journal of Environmental Management*, 326, 116594. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116594>
- [27] Luo, D., Wang, L., Nan, H., Cao, Y., Wang, H., Kumar, T. V., & Wang, C. (2022). Phosphorus adsorption by functionalized biochar: a review. *Environmental Chemistry Letters*. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01519-5>

- [28] Pinto, M. (2018). *Biocarvão Proveniente de Resíduo de Cenoura como Adsorvente de Fósforo em Solução Aquosa e Reuso na Agricultura*. Universidade Federal de Viçosa. <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/22215/1/texto%20completo.pdf>
- [29] FERNANDES J. D. et al (2022). *PHOSPHORUS AVAILABILITY IN SOIL INCUBATED WITH BIOCHAR: ADSORPTION STUDY*. Universidade Federal Rural do Semi-Árido. <https://www.scielo.br/j/rcaat/a/cnS87rcfFfzCkZwHVK7K4wQ/abstract/?format=html&lang=pt>
- [30] Fang L, Li JS, Donatello S, Cheeseman CR, Poon CS, Tsang DC (2020) Use of Mg/Ca modified biochars to take up phosphorus from acid-extract of incinerated sewage sludge ash (ISSA) for fertilizer application. *J Clean Prod* 244:118853
- [31] Li R, Wang JJ, Zhou B, Awasthi MK, Ali A, Zhang Z, Mahar A (2016) Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphatebased fertilizer substitute. *Bioresour Technol* 215:209–214
- [32] 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. *J Environ Chem Eng* 9(2):105079
- [33] 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. *J Environ Chem Eng* 9(3):105267
- [34] S.Y. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K. Sven. Vetensk. Handl. 24 (1898) 1–39
- [35] Y.S. Ho, Adsorption of Heavy Metals From Waste Streams by Peat, The University of Birmingham, Birmingham, U.K, 1995.
- [36] M.J.D. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.* 60 (1960) 267–312, <https://doi.org/10.1021/cr60205a003>
- [37] *Total Organic Carbon (TOC) and its Measurement*. (2023). Elga Veolia. [https://www.elgalabwater.com/blog/total-organic-carbon-toc#:~:text=Total%20Organic%20Carbon%20\(TOC\)%20is,solution%20is%20for%20their%20processes](https://www.elgalabwater.com/blog/total-organic-carbon-toc#:~:text=Total%20Organic%20Carbon%20(TOC)%20is,solution%20is%20for%20their%20processes)
- [38] Chen, Y., Wen, Z., Meng, J., Liu, Z., Wei, J., Liu, X., Ge, Z., Dai, W., Lin, L., & Chen, W. (2023). The positive effects of biochar application on *Rhizophagus irregularis*, rice

seedlings, and phosphorus cycling in paddy soil. *Pedosphere*.

<https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2023.06.008>

8 ANEXOS

A Tabela A1 apresenta os valores dos resultados obtidos do ensaio da cinética de adsorção para concentração de fósforo de 100 mg/L.

Tabela 12. Resultados obtidos do ensaio de adsorção para a cinética de 100 mg/L

<i>Ensaio</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>	<i>q médio (mg/g)</i>	<i>C Mg (mg/L)</i>
A1	0,5		7,52	1	25,1
A2					
B1	1		8,12	0	34,1
B2					
C1	2		8,61	0	40,4
C2					
D1	4		8,81	10	46,0
D2					
E1	8	2,95	8,45	0	46,3
E2					
F1	16		8,87	42	33,9
F2					
G1	24		9,60	94	8,2
G2					
H1	40		9,73	119	5,1
H2					
I1	48		9,83	120 ± 7	4,2
I2					

A Tabela A2 apresenta os valores dos resultados obtidos do ensaio da cinética de adsorção para concentração de fósforo de 1 mg/L.

Tabela 132. Resultados obtidos do ensaio de adsorção para a cinética de 1 mg/L

<i>Ensaio</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>	<i>q médio (mg/g)</i>	<i>C Mg (mg/L)</i>
<i>A1</i>	1	3,05	9,54	0,40	12,4
<i>A2</i>					
<i>B1</i>	2	3,05	9,72	0,53	11,0
<i>B2</i>					
<i>C1</i>	3	30,5	9,89	0,70	12,0
<i>C2</i>					
<i>D1</i>	4	3,06	9,79	0,53	9,7
<i>D2</i>					
<i>E1</i>	8	3,11	10,08	0,39	12,9
<i>E2</i>					
<i>F1</i>	16	2,96	9,98	1,00	13,4
<i>F2</i>					
<i>G1</i>	24	3,06	10,09	0,79	11,5
<i>G2</i>					
<i>H1</i>	40	2,96	10,03	0,91	14,2
<i>H2</i>					
<i>I1</i>	48	3,06	10,16	0,80	12,1
<i>I2</i>					

A Tabela A3 apresenta os valores dos resultados obtidos do ensaio da isotérmica de adsorção de 48h.

Tabela 143. Resultados obtidos do ensaio de adsorção para a isotérmica de 48 h

<i>Ensaio</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>	<i>C final (mg/L)</i>	<i>q médio (mg/g)</i>	<i>C Mg (mg/L)</i>
A1	48	3,03	10,15	3,8	3	13,4
A2						
B1		3,03	9,40	7,0	5	24,8
B2						
C1		3,03	9,79	22,3	1	21,5
C2						
D1		3,04	9,78	11,1	75	7,9
D2						
E1		3,04	10,00	21,1	105	5,2
E2						
F1		3,05	8,61	154,0	51	60,4
F2						
G1		3,03	6,94	305,5	7	154,1
G2						