



**Lígia Maria Costa Produção de carbonizados (*biochar*) por pirólise de
Ferreira lamas biológicas**



**Lígia Maria Costa
Ferreira**

**Produção de carbonizados (*biochar*) por pirólise de
lamas biológicas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Luís Tarelho, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação da Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

This work was made within the scope of activities of project PROTEUS - POCI-01-0247-FEDER-017729, financed by Portugal 2020 through European Regional Development Fund (ERDF) in the frame of Operational Competitiveness and Internationalization Programme (POCI).

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela

Professor Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho,

Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientador)

Professor Doutor Fernando José Neto da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro
(Arguente)

"Failure doesn't mean the game is over, it means try again with experience!"

Len Schlesinger

agradecimentos

A escrita desta dissertação marca o fim de uma das mais importantes etapas da minha vida. Não podia deixar de escrever algumas palavras de agradecimento a todas as pessoas que me acompanharam nesta etapa.

Agradeço aos meus pais por todo o apoio ao longo destes 5 anos, a eles devo tudo porque sempre se orgulharam de todos os meus pequenos trofeus alcançados e sempre tiveram paciência para a minha ausência nestes últimos anos. A eles, meus pais, dou e darei o Mundo.

Agradeço à “vó Quina”, a minha avó paterna, por todas as palavras e conselhos, é a melhor pessoa que conheço, agradeço pela educação e paz de espírito que sempre me deu, é sem dúvida a minha melhor amiga. Quero agradecer aos meus irmãos, apesar de serem as pessoas mais chatas do mundo sempre me deram o maior apoio nesta etapa e sempre estiveram lá para tudo, Ricardo, Tiago e Samuel.

Agradeço ao Professor e Doutor Luís Tarelho. Foi um prazer tê-lo como orientador, aprendi imenso consigo e percebi que "Os melhores professores são aqueles que te mostram para onde olhar, mas não te dizem o que deves ver." (Alexandra K.Trenfor).

Agradeço também ao Professor e Doutor Arlindo Matos por toda a paciência comigo, foi um prazer tê-lo como Coorientador, sempre disponível para me ouvir e ajudar em tudo o que necessitava.

Quero também agradecer aos meus amigos, principalmente à Cátia, que me acompanhou ao longo destes 5 anos, conseguimos começar e acabar as duas ao mesmo tempo e fazer aquilo que achávamos que não seríamos capazes. Agradeço todo o companheirismo e amizade, é a pessoa com quem eu partilho os melhores momentos, aqueles que espero que continuem a permanecer durante muitos e largos anos na minha vida.

Ao David Silva, agradeço pela colaboração nos ensaios e toda a disponibilidade ao longo do trabalho. Ensinou-me imensas coisas e recordarei sempre o seu perfeccionismo e profissionalismo.

Por fim agradeço a toda a minha família que sempre esteve presente e me deu forças para continuar.

palavras-chave

Biomassa, lamas biológicas, pirólise, *biochar*, temperatura, taxas de aquecimento, humidade, pH, cinzas, condutividade elétrica, granulometria

resumo

No âmbito deste trabalho foi possível perceber como se processa a conversão termoquímica da biomassa, neste caso pirólise lenta, a que condições operatórias é possível obter *biochar* e quais as suas propriedades.

As propriedades do *biochar* são significativamente influenciadas pelas características da matéria-prima e pelas condições de pirólise.

Os resultados obtidos mostram que: a temperatura é um dos fatores que influencia o processo de pirólise e consequentemente as propriedades do *biochar*. Foi realizado um estudo em que com a mesma matéria-prima foram feitos ensaios a diferentes humidades (0%, 15%, 45% e 65%) e diferentes temperaturas (400°C e 500°C). Os resultados obtidos apresentaram diferenças significativas, sendo que a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou estes resultados.

Com o aumento da temperatura também foi possível visualizar um aumento considerável do teor de cinzas, pH e condutividade elétrica e diversas alterações nos rendimentos pirolíticos, desde a diminuição do rendimento do *biochar* com o aumento da temperatura. Fez-se também um estudo sobre a massa volúmica verdadeira, a massa volúmica a granel e a dispersão granulométrica do *biochar* das diferentes lamas.

O *biochar* proveniente das lamas da instalação C foi o que apresentou valores de pH e de condutividade elétrica mais elevados, o que poderá estar relacionado com o elevado conteúdo em cinzas. Já o *biochar* da instalação A e B apresentara resultados semelhantes o que poderá também ser influenciado pelas características das lamas.

keywords

Biomass, sewage sludge, pyrolysis, biochar, temperature, heating rates, humidity, pH, ash, electrical conductivity, granulometry.

abstract

In this work it was possible to understand how the thermochemical conversion of the biomass is processed, in this case slow pyrolysis, to which operating conditions it is possible to obtain biochar and what its properties.

The properties of biochar are significantly influenced by the characteristics of the raw material and the pyrolysis conditions.

The results show that: temperature is one of the factors that influence the pyrolysis process and consequently the biochar properties. A study was performed in which the same raw materials were tested at different humidities (0%, 15%, 45% and 65%) and at different temperatures (400°C and 500°C). The results obtained showed significant differences, and temperature was the parameter that most influenced these results.

As the temperature increased, it was possible to visualize a considerable increase in the ash content, pH and electrical conductivity and several changes in the pyrolytic yield, from the decrease of the biochar yield with the increase in temperature. A study was also carried out on the true bulk density, the bulk density and the biochar dispersion of the different sludge.

The biochar from the sludge from the C plant was the one with the highest values of pH and electrical conductivity, which may be related to the high ash content. On the other hand, the biochar of the installation A and B had similar results, which could also be influenced by the characteristics of the sludge.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	iv
Lista de abreviaturas	v
Nomenclatura	vi
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 Objetivos do trabalho	2
1.3 Organização da dissertação	2
2 A biomassa e os carbonizados	4
2.1 Conversão termoquímica da biomassa	4
2.1.1 Combustão	5
2.1.2 Gasificação	5
2.1.3 Pirólise	6
2.1.3.1 Pirólise lenta	7
2.1.3.2 Pirólise intermédia	7
2.1.3.3 Pirólise rápida	8
2.1.3.4 Pirólise flash	8
2.2 Temperatura e taxa de aquecimento	8
2.3 Biochar	9
2.3.1 Tecnologias de produção de biochar	10
2.3.2 Efeitos do biochar nas propriedades do solo	11
2.3.2.1 Retenção de água e nutrientes	12
2.3.2.2 Massa volúmica verdadeira e massa volúmica a granel	12
2.3.2.3 O pH e a condutividade elétrica (CE)	13
2.3.2.4 Armazenamento de carbono	14
2.3.2.5 Redução dos fluxos de GEE para a atmosfera	14
2.4 Propriedades dos carbonizados	15
2.5 Impactos ambientais da produção de carbonizado	15
3 Trabalho experimental	17
3.1 Equipamento	17
3.1.1 Reator de leito fixo	17
3.1.2 Forno de aquecimento	19
3.1.3 Sistema de registo da temperatura	20
3.1.4 Sistema de condensação	20
3.2 Material	21
3.2.1 Humidade	23

3.2.1.1	Perda de Humidade	23
3.2.2	Cinzas	24
3.3	Método de pirólise lenta	25
3.3.1	A preparação do material	25
3.3.2	Preparação do rector	25
3.3.3	Programação dos ensaios	26
3.4	Caracterização do biochar produzido	27
3.4.1	Rendimento em carbonizado.....	27
3.4.2	Teor de condensados	28
3.4.3	Teor de humidade.....	30
3.4.4	Teor de Cinzas.....	30
3.4.5	Teor de matéria orgânica.....	31
3.4.6	pH e condutividade elétrica	31
3.4.7	Granulometria	31
3.4.8	Massa Volúmica.....	31
3.4.8.1	Massa volúmica a granel ou “Bulk density”	31
3.4.8.2	Massa Volúmica do sólido (ou verdadeira).....	32
4	Resultados e Discussão	35
4.1	Temperatura e tempos de residência no Reator do processo da pirólise lenta de biomassa	35
4.1.1	Taxa de aquecimento	35
4.2	Rendimentos pirolíticos.....	40
4.3	Cinzas	44
4.4	pH e condutividade	45
4.5	Massa volúmica do biochar.....	49
4.5.1	Massa volúmica do biochar a granel	49
4.5.2	Massa volúmica verdadeira	51
4.5.3	Massa volúmica verdadeira versus massa volúmica	52
4.6	Granulometria	53
5	Conclusão	57
5.1	Trabalho futuro	58
6	Referências Bibliográficas	59
	Anexo A – Protocolo da determinação de cinzas	62
	Anexo B – Protocolo da determinação do pH e da condutividade elétrica	64
	Anexo C – Rendimentos pirolíticos de todos os ensaios	66

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Mapa de Biochar Field Trials e Projetos de Pesquisa a nível Europeu, fonte eBRN...	10
Figura 3.1 – Reator de leito fixo e forno de aquecimento	18
Figura 3.2 – Forno vertical de aquecimento e reactor em posição.....	20
Figura 3.3 – Esquema geral do procedimento da pirólise lenta.....	21
Figura 3.4 – Lado esquerdo: lamas da instalação A e no lado direito: lamas da instalação C	22
Figura 3.5 – Gráfico representativo da perda de humidade das Lamas Biológicas da instalação C.	24
Figura 3.5 - Esquema do reator de pirólise em leito fixo.....	26
Figura 3.6 – Lamas biológicas antes de um ensaio de pirólise lenta	28
Figura 3.7 – Produto final, biochar depois de um ensaio de pirólise lenta	28
Figura 3.8 – Borbulhador vazio, antes de uma experiência de pirólise	29
Figura 3.9 – Borbulhador depois de um ensaio de pirólise.....	29
Figura 4.1 – Gráfico representativo da rampa de aquecimento do ensaio 7	36
Figura 4.2 – Gráfico representativo da rampa de aquecimento da experiência 13.	37
Figura 4.3 – Gráfico representativo da rampa de aquecimento da experiência 17	38
Figura 4.4 – Gráfico representativo da rampa de aquecimento da experiência 23	39
Figura 4.5 – Rendimentos fração líquida do ensaio da pirólise	41
Figura 4.6 – Biochar no final de um ensaio de pirólise lenta	42
Figura 4.7 – Gráfico representativo dos rendimentos pirolíticos de diversos ensaios realizados com as lamas da instalação A, lamas da instalação B e da instalação C	43
Figura 4.8 – Gráfico representativo do pH da solução de maceração dos diferentes carbonizados	48
Figura 4.9 – Gráfico representativo da condutividade elétrica da solução de maceração proveniente dos carbonizados	49
Figura 4.11 – Gráfico representativo da massa volúmica a granel.....	50
Figura 4.12 – Gráfico representativo da massa volúmica verdadeira.....	52
Figura 4.13 – Gráfico representativo da massa volúmica a granel versus massa volúmica verdadeira.....	53
Figura 4.14 – Gráfico representativo da distribuição granulométrica do biochar das diferentes lamas (Local A e B)	54
Figura 4.15 – Gráfico Representativo da distribuição granulométrica do biochar com matéria-prima proveniente da instalação C a 400°C.....	55
Figura 4.16 – Gráfico representativo da distribuição granulométrica do biochar com matéria-prima proveniente da instalação C a 500°C.....	56

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Tipos de pirólise, temperaturas a que ocorrem e tempos de aquecimento.....	7
Tabela 3.1 – Representação dos teores de humidade e cinza de cada tipo de lamas	22
Tabela 4.6 – Massas representativas das diferentes lamas e caixas de Petri	23
Tabela 3.2 – Parâmetros de regressão linear	33
Tabela 4.1 – Taxa de aquecimento das experiências.....	39
Tabela 4.2 – Rendimentos pirolíticos das diversas lamas a diferentes temperaturas e humidade. 40	
Tabela 4.3 – Percentagem de cinzas presentes em cada amostra de biochar (amostra da instalação A: referência #3 a #12, amostra da instalação B: referência #13 a #18, instalação C: referência #19 a #26).....	44
Tabela 4.4 – Percentagem de matéria orgânica presentes em cada amostra de biochar (amostra da instalação A: referência #3 a #12, amostra da instalação B: referência #13 a #18, instalação C: referência #19 a #26).	45
Tabela 4.5 – Valores representativos do pH e Condutividade elétrica em cada ensaio	47
Tabela 6.1 – Tabela referente ao tempo e temperaturas nos diferentes patamares de aquecimento da mufla.....	62
Tabela 6.2 – Rendimentos pirolíticos, tempo de residência e taxas de aquecimento de todos os ensaios	66

Lista de abreviaturas

BINP – *Biochar Investigation Network of Portugal*

Btq – base tal e qual

Bs – base seca

CE – Condutividade Elétrica

CE – Comunidade Europeia

CESAM – Centro de Estudos do Ambiente e do Mar

eBRN – *European Biochar Research Network*

IBI – *International Biochar Institute*

Nomenclatura

C	- Carbono	
CaCl ₂	- Cloreto de Cálcio	
CO	- Monóxido de Carbono	
CO ₂	- Dióxido de Carbono	
H	- Hidrogénio	
H ₂ O	- Água	
m _i	- Massa inicial	[g]
m _f	- Massa final	[g]
N ₂	- Nitrogénio	
O ₂	- Oxigénio	
P	- Fósforo	
S	- Enxofre	
T	- Temperatura	[°C]
t	- Tempo	[min]
V	- Volume que o <i>biochar</i> ocupa na proveta	[mL]
W _O	- Teor de matéria orgânica presente no <i>biochar</i>	[kg/kg]
W _w	- Teor de humidade no <i>biochar</i>	[kg/kg]
W _{Zc}	- Teor de cinzas no <i>biochar</i>	[kg/kg]
ρ _s	- Massa volúmica verdadeira	[g/cm ³]
ρ _w	- Massa volúmica da água	[g/cm ³]

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a sociedade enfrenta diversos problemas ambientais e para tal é necessária uma resposta rápida de forma a diminuir ou atenuar estes problemas no meio ambiente. As alterações climáticas, a degradação do meio ambiente são dos principais problemas ambientais de hoje e que resultam da utilização pelo Homem de recursos da Natureza em larga escala e, em particular, do seu consumismo.

Felizmente a Natureza tem recursos que podem contribuir decisivamente para alterar o paradigma anterior, desde que mobilizados a uma escala global, em que todos têm um papel a desempenhar.

1.1 ENQUADRAMENTO DO TEMA

Hoje em dia os problemas ambientais são uma grande preocupação para a sociedade. Para evitar estes problemas é necessário promover o desenvolvimento sustentável, através da aplicação e desenvolvimento de novas tecnologias, nomeadamente utilizando recursos renováveis, e em que, cujo o contexto, a biomassa é um componente essencial.

Segundo a Diretiva 2009/28/CE biomassa é definido como “a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

De acordo com a diretiva há diversos tipos de biomassa. No âmbito deste estudo, será feita referência a biomassa florestal, a biomassa de restos de produtos putrescíveis, bem como os produtos provenientes de fração biodegradável dos resíduos industriais, onde se enquadram as lamas biológicas das ETAR's das indústrias. As lamas biológicas foram o tipo de biomassa usado neste estudo.

Com o aumento da população mundial, os requisitos rigorosos para o tratamento de efluentes gasosos, bem como o aumento do número de habitações ligadas a um sistema de saneamento tiveram como consequência o aumento do volume de lamas produzidos pelo processo de tratamento de águas residuais (Agrafioti, Bouras, Kalderis, & Diamadopoulou, 2013).

A utilização de biomassa como recurso para os processos de conversão termoquímica, necessita de ser adequadamente avaliada em termos das respectivas propriedades, já que essas propriedades condicionam as aplicações, as condições operatórias, as emissões de poluentes, a disponibilidade de energia, o tipo de produtos, entre outros aspetos.

A biomassa selecionada para a realização deste trabalho de investigação foi obtida a partir de lamas biológicas resultantes de processos de tratamento de efluentes em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's).

As lamas de ETAR são compostas de matéria orgânica, mas apresentam-se com um elevado conteúdo em água e em cinzas. Contudo estas lamas podem apresentar conteúdo significativo em microrganismos (bactérias e fungos) e metais pesados (Hg, Cd, Zn, Pb, etc.), alguns dos quais prejudiciais para a saúde. Isto significa que os destinos para disposição final (geralmente o solo) apresentam dificuldades. Não havendo muitas oportunidades de reciclagem, os destinos finais das lamas de ETAR após secagem, são os aterros de resíduos ou a incineração. Entretanto novas soluções têm vindo a ser procuradas, nomeadamente a utilização de lamas como matéria prima para a extração de fósforo, ou para a produção de biocarbonizados (*biochar*) (Zieli, Oleszczuk, Charmas, & Skubiszewska-zi, 2015).

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este estudo tem como principais objetivos de compreender e estudar o processo de produção de *biochar* através de pirólise lenta de lamas biológicas provenientes de 3 instalação e analisar as propriedades físicas e químicas do *biochar* produzido.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está organizado em 5 capítulos. O primeiro capítulo é apresentado, a título introdutório, o que são e qual o interesse dos carbonizados, os objetivos deste trabalho e a contextualização do tema. No segundo capítulo discute-se o que são carbonizados como se preparam, quais as suas propriedades e o impacto destes no ambiente pela produção deste e pelo uso do *biochar* no solo. O terceiro capítulo foca-se no equipamento e material usado para realização desta dissertação assim como os protocolos adotados das normas europeias. Relativamente ao quarto capítulo aborda-se os resultados obtidos na realização desta dissertação assim como a discussão dos mesmos. De seguida apresenta-se o capítulo 5 onde se enquadra as principais

conclusões retiradas deste trabalho de investigação e se foram ou não cumpridos os objetivos da realização desta dissertação.

2 A BIOMASSA E OS CARBONIZADOS

Desde sempre a biomassa desempenhou um papel fundamental como fonte de energia para cozinhar ou para aquecer o Homem. Atualmente a biomassa volta a assumir um papel importante como fonte de energia, em virtude da necessidade da substituição de combustíveis fósseis, quer para produzir energia térmica quer para produzir energia elétrica (Fernandes, 2015). Contudo a biomassa pode ainda ser usada para produzir combustíveis.

A biomassa tem duas características marcantes: (a) é um recurso orgânico renovável e também um dos recursos mais abundantes,(b) trata-se de um recurso que resulta da fixação do dióxido de carbono da atmosfera (a. Demirbas, 2007).

A combustão direta de biomassa e a co-combustão com carvão para a produção de eletricidade revelaram-se processos promissores num futuro próximo. Os processos de conversão termoquímica da biomassa, são: a combustão, gasificação e pirólise. A combustão é responsável por mais de 97% da produção mundial de bioenergia (a. Demirbas, 2007)

2.1 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA

A conversão termoquímica da biomassa inclui um número variado de rotas possíveis para produzir combustíveis e produtos químicos úteis (Overend, 1999), a partir da matéria-prima inicial, envolvendo uma temperatura elevada, por vezes elevada pressão, e a presença de agentes reativos e de catalisadores.

Os processos termoquímicos podem ser estruturados de acordo com os processos de combustão, gasificação e pirólise. A combustão é utilizada quando o principal objetivo é converter o combustível em energia térmica, enquanto a pirólise e a gasificação permitem recuperar parte da energia química do combustível original sob a forma de produtos orgânicos gasosos, líquidos ou sólidos. Na gasificação o objetivo é converter os reagentes em produtos combustíveis gasosos, enquanto a pirólise dá origem a produtos combustíveis sólidos e líquidos. O produto sólido da pirólise normalmente é designado de carbonizado mas geralmente referido como *char* ou *biochar* (Shinya Yokoyama, 2008).

2.1.1 COMBUSTÃO

O processo de combustão é um conjunto de reações químicas exotérmicas acompanhadas por uma grande geração de calor e luminescência. É um fenómeno no qual a reação é espontânea devido ao calor gerado na reação (Shinya Yokoyama, 2008).

Tecnologias de combustão de biomassa são amplamente usadas hoje em dia com capacidades que variam de menos de 10kWth em sistemas domésticos e 100MWth em caldeiras industriais (Neves, 2013).

A combustão de biomassa é gerada através de uma série de reações químicas pelas quais o carbono é oxidado a dióxido de carbono e o hidrogénio é oxidado a água. A deficiência de oxigénio leva à combustão incompleta e a formação de produtos de combustão incompleta (a. Demirbas, 2007). A reação de combustão é geralmente realizada na presença de excesso de ar relativamente às necessidades estequiométricas que são determinadas a partir da composição elementar (CHONS). A temperatura atingida pelos gases de combustão (temperatura adiabática) depende diretamente de vários fatores, nomeadamente do poder calorífico da biomassa, da temperatura do ar de combustão, e inversamente do excesso de ar e dos teores de humidade e cinzas.

A maioria das reações de combustão são reações em fase de gasosa devido às altas temperaturas. A combustão só pode ser mantida quando existe calor suficiente para elevar a temperatura dos gases não queimados a níveis suficientes. Este processo é mais eficiente quando há apenas oxigénio suficiente para queimar o combustível existente (a. Demirbas, 2007).

As temperaturas de combustão em dispositivos domésticos estão tipicamente dentro de 300-650°C. Na escala industrial os métodos de combustão disponíveis evoluíram frequentemente das tecnologias projetadas para a combustão do carvão com temperaturas que variam de aproximadamente 750°C e 1000°C (Neves, 2013).

2.1.2 GASIFICAÇÃO

A gasificação é um processo de conversão termoquímica de um material sólido ou líquido dando origem a uma mistura gasosa combustível através de oxidação parcial a temperaturas elevadas (800 a 1100°C), na presença de um agente de gasificação e eventualmente de catalisadores. Os agentes de gasificação podem ser ar, vapor de água, oxigénio ou uma mistura destes, com um rácio de oxigénio inferior à estequiometria.

Assim, o processo da gasificação pode ser entendido como o tratamento termoquímico que, diferentemente da combustão, não permite a oxidação total do carbono e do hidrogénio presente no combustível a CO₂ e H₂O, mas dando origem a composto combustíveis, tais como CO, H₂ e CH₄, eventualmente N₂, e pequenas quantidades de hidrocarbonetos, tais como eteno, etano e outros (Neves, 2013).

2.1.3 PIRÓLISE

A pirólise é a decomposição química de uma substância orgânica por aquecimento na ausência de oxigénio. A palavra é derivada da palavra grega "piro" que significa fogo e "lise" que significa decomposição ou quebra em partes constituintes (Verheijen, Jeffery, Bastos, Van Der Velde, & Diafas, 2010). A pirólise é o processo de reação termoquímica fundamental que é o precursor tanto da gasificação como da combustão de combustíveis sólidos, que ocorrem quando o material é aquecido na ausência ou quase inexistência de oxigénio (Overend, 1999).

A reação de pirólise é uma das reações que tem sido amplamente investigada, a fim de compreender os mecanismos e a cinética das reações envolvidas (Lerkkasemsan, 2016).

A pirólise é um processo que necessita de energia (calor) para que possa ocorrer, portanto, um processo endotérmico. Este processo permite a transformação da biomassa em três frações: sólida, gasosa e líquida, sendo que a líquida considera os gases condensáveis da fração gasosa (T e P ambiente) (Neves, 2013).

A fração sólida consiste principalmente em cinzas e carbono (dependendo da temperatura utilizada no processo). A fração gasosa é também combustível, sendo composta por H₂, CO, CO₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos. Já fração líquida é uma mistura complexa de componentes aromáticos e alifáticos oxigenados (Silva et al., 2012).

As características dos produtos da pirólise em termos de quantidade e qualidade dependem das condições de operação do processo sendo que, a temperatura, a granulometria do material, a velocidade ou taxa de aquecimento, o tempo de residência, e as características próprias da biomassa são variáveis importantes no desempenho do processo (Silva et al., 2012).

Existem diversos tipos de pirólise em relação à taxa de aquecimento: (a) a pirólise rápida que utiliza temperatura moderadas e altas com um aquecimento rápido, (b) a pirólise lenta é caracterizada por um aquecimento gradual dentro de uma pequena gama de

temperaturas, (c) a pirólise intermédia (d) e outros tipo de pirólise que podemos observar na Tabela 2.1 (BiocharNow, 2016) (Masek, Ronsse, & Dickinson, 2016).

Tabela 2.1 - Tipos de pirólise, temperaturas a que ocorrem e tempos de aquecimento

	Tipo	Intervalo de temperatura	Tempo de aquecimento
Pirólise	Lenta	250-550 °C	>30 min
	Intermédia	320-500 °C	4-20 s
	Rápida	400-750 °C	1-5 s
	Flash	450-650 °C	<1 s

Os produtos designados como bio óleo, biocombustível ou bio crude são produtos que apresentam um baixo teor em azoto e enxofre, alta densidade de energia e maior facilidade de utilização em comparação com as matérias-primas, o que se apresenta como uma vantagem. Atualmente o produto sólido que provém da pirólise tem ganho mais ênfase devido às aplicações que são proporcionadas por este. Para a produção de *biochar* é necessário ter em conta o tipo de pirólise utilizada e o tipo de biomassa utilizado durante o processo, já que diferentes tipos de biomassa provocam diferentes tipos de *biochar*.

2.1.3.1 PIRÓLISE LENTA

A pirólise lenta é caracterizada por aquecer a matéria prima desde a temperatura ambiente até ao pico da temperatura a que se pretende o processo, e consequentemente, resulta num progresso relativamente lento para a pirólise e carbonização (Masek et al., 2016). De forma a que haja uma maior percentagem de produção de *biochar* a pirólise lenta é o processo adequado.

Pirólise lenta ocorre durante um longo período de reação, a biomassa tem que permanecer no mínimo 30 minutos dentro do reator a temperaturas inferiores a 500°C favorecendo assim o rendimento em *biochar*. Segundo (Ringer, Putsche, & Scahill, 2006) a pirólise lenta produz cerca de 35% de *biochar*, 30% de bio óleo e 35% de gás.

2.1.3.2 PIRÓLISE INTERMÉDIA

Como o nome sugere a pirólise intermédia encontra-se entre a pirólise rápida e a pirólise lenta. A pirólise intermédia combina algumas vantagens da pirólise rápida e da pirólise

lenta, como por exemplo, da rápida tem a vantagem de produzir elevado rendimento da parte líquida. (Masek et al., 2016)

2.1.3.3 PIRÓLISE RÁPIDA

A pirólise rápida é um processo caracterizado pela obtenção de um elevado rendimento pirolítico para o bio óleo. Normalmente a pirólise rápida é caracterizada por temperaturas moderadas (400-600°C) e rápidas taxas de aquecimento (>100°C/min) combinadas com tempos de residência muito curtos (A. Demirbas, 2004). De forma a suportar estas taxas de aquecimento elevadas a biomassa tem que ser moída de forma a ficar com partículas mesmo muito pequenas que não ultrapassem alguns milímetros (Masek et al., 2016).

2.1.3.4 PIRÓLISE FLASH

Uma pirólise muito rápida é muitas vezes referida como uma pirólise flash, usualmente no contexto de laboratório estudos envolvem movimento rápido do substrato através de um tubo aquecido através da gravidade ou num fluxo de gás. Temperaturas mais altas e menores tempos de residência são usados quando comparado com a pirólise rápida. A distribuição de produtos obtidos é muito semelhantes a pirólise rápida (Chhiti & Kemiha, 2013).

2.2 TEMPERATURA E TAXA DE AQUECIMENTO

A temperatura é o parâmetro mais importante no processo de carbonização da biomassa, este parâmetro influencia as características do *biochar*. O processo da pirólise lenta é endotérmico o que adiciona diversas dificuldades no controle da temperatura. A temperatura durante o processo de pirólise pode ser afetada por diversos fatores sendo um deles as propriedades físicas da matéria-prima, taxa de aquecimento e os mecanismos de transferência de calor (Steiner, 2016). As taxas de aquecimento ou velocidade de aquecimento é referida em graus por minuto ou por segundo podem calcular-se para os diferentes tipos de pirólise a partir da Tabela 2.1.

A formação de *biochar* é minimizada por altas taxas de aquecimento. Altas taxas de aquecimento a elevadas temperaturas são favoráveis para uma maior formação de produtos gasosos (Williams T. Paul; Besler Serpil, 1996). Por outro lado, taxas de

aquecimento baixas juntamente com temperaturas baixas (menos de 500°C) maximizam assim a produção de *biochar*.

2.3 **BIOCHAR**

Segundo (Masek et al., 2016) o *biochar* é um material sólido obtido a partir de uma conversão termoquímica de biomassa em condições restritas de oxigénio, normalmente utilizado para qualquer finalidade que não envolve a sua rápida conversão para o CO₂. Este é normalmente usado para a melhoria do solo e para o armazenamento a longo prazo de carbono estável.

O *biochar* é um produto rico em carbono obtido quando a biomassa (madeira, lamas ou folhas), é aquecida num reator fechado na presença de muito limitada e controlada quantidade de ar (Lehmann & Joseph, 2009).

A preparação de carvão vegetal é uma prática com cerca de 2000 anos de idade. De facto, desde a Antiguidade que os agricultores convertiam resíduos agrícolas em *biochar* rudimentar, com vista a aumentar a capacidade do solo para suporte à agricultura. Como é um material altamente poroso que ajuda os solos a reter nutrientes e água (Initiative, 2016), evitando a sua lixiviações para as águas superficiais e subterrâneas.

Em termos mais técnicos, o *biochar* é produzido pela denominada decomposição térmica de material orgânico na ausência ou quantidade limitada de oxigénio e a temperaturas geralmente inferiores a 700°C.

A *Iniciative Internacional Biochar* (IBI) propôs três classes gerais de *biochar* definidas pelo teor de carbono orgânico (Corg). O *biochar* com uma fração mássica de carbono superior a 60% é considerado de classe 1, *biochar* com teor de carbono entre 30% a 60% é considerado de classe 2 e *biochar* com teor de carbono superior a 10% e inferior a 30% é considerado de classe 3. Um material que apresente uma fração mássica de carbono inferior a 10% não é considerado *biochar* (Klasson, 2017).

O *biochar* possui uma estrutura molecular formada por pilhas de folhas planas de anéis aromáticos ligados aleatoriamente. A fracção inorgânica (cinzas) dos *biochars* tem origem na biomassa precursora sendo composta por óxidos, sulfatos, fosfatos e outros sais de diversos elementos metálicos (Na, K, Ca, Mg, Fe e outros), e que vai enriquecendo à medida em que os materiais voláteis são libertados com o aumento da temperatura. Esses sais são afinal os nutrientes necessários ao crescimento das plantas e podem estar presentes incorporados no *biochar* (Conz, 2015).

As propriedades dos carbonizados (*biochar*) quando aplicados nos solos tem suscitado o interesse da investigação em torno do assunto. De facto atualmente, na Europa, a investigação sobre *biochar* tem vindo a crescer muito rapidamente (EBRN, 2016), como se constata na Figura 2.1, onde é possível visualizar o mapa dos projetos de investigação atualmente existentes sobre *biochar* na Europa.



Figura 2.1 - Mapa de *Biochar* Field Trials e Projetos de Pesquisa a nível Europeu, fonte eBRN.

Em Portugal existe apenas um projeto de investigação de *biochar*, sendo que o maior foco se incide no Reino Unido. Em Portugal o grupo de estudo do *biochar* dá-se pela designação de BINP - *Biochar Investigation Network of Portugal* e está integrado no Laboratório Associado CESAM (Centro de Estudo do Ambiente e do Mar) localizado na Universidade de Aveiro.

2.3.1 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIOCHAR

Atualmente existem várias técnicas disponíveis para a produção de *biochar* (Kambo & Dutta, 2015).

A preparação de carbonizado envolve duas fases: pré-tratamento e o tratamento térmico propriamente dito. No pré-tratamento ocorre a secagem e trituração e no tratamento ocorre o aquecimento com controlo da presença de ar.

A escolha do método de pré-tratamento depende do tipo de matéria-prima, do teor de humidade, das dimensões características do material precursor, a e das propriedades desejadas para a aplicação.

Durante o tratamento térmico o *biochar* é produzido por aquecimento da biomassa a alta temperatura na ausência, ou fornecimento muito limitado, de oxigénio (Kambo & Dutta, 2015), em diferentes condições operatórias, taxa de aquecimento, o tempo de residência, temperatura, entre outros. Um aspeto importante a considerar no âmbito do processo de produção de carbonizado é o controlo das emissões de gases e condensáveis do processo e o destino a dar aos produtos sólidos que não cumpram as especificações desejadas para a aplicação.

2.3.2 EFEITOS DO BIOCHAR NAS PROPRIEDADES DO SOLO

A natureza do solo refere-se à estrutura, à porosidade, à capacidade de troca aniónica e catiónica, à profundidade, à consistência e à textura do solo. O *biochar* quando é aplicado no solo tem um contributo significativo na natureza física do sistema, porque muda a densidade, distribuição e tamanho dos poros e das partículas que neste estão contidas, e a capacidade de troca.

As alterações físicas provocadas pela aplicação do *biochar* tem um impacto direto no crescimento das plantas, pois a profundidade de penetração e a disponibilidade de ar e água na zona das raízes é muito maior comparado com solos que não têm aplicação do *biochar* (van Zwieten et al., 2010). Como as características físicas do solo são afetadas a resposta do solo à água, a agregação, a elasticidade e a permeabilidade também são afetadas, assim como a capacidade de retenção de catiões e a resposta a mudanças de temperaturas (Steenwerth, Jackson, Calderón, Scow, & Rolston, 2005).

Depois de aplicado no solo, o *biochar* inicialmente é denominado como *biochar-novo*, isto porque quando este é aplicado e este apresenta uma quantidade de carbono que fica disponível para os microrganismos do solo usarem como fonte de energia (Smith, Collins, & Bailey, 2010). Este carbono não provém dos compostos carbonizados estáveis do *biochar* mas sim das frações dos condensados do bio óleo que são absorvidos durante o arrefecimento do *biochar*.

O *biochar* tem propriedades muito parecidas com a fração de matéria orgânica do solo que constitui o húmus, já que ambos se comportam da mesma forma, nomeadamente aumentando assim o armazenamento de água, sendo uma solução para os solos

argilosos e para os arenosos. O *biochar* apresenta uma superfície específica maior do que a areia e igual ou superior à da argila, desta forma aumenta a superfície específica do solo quando este é aplicado (Nóbrega, 2011).

Os poros presentes no solo podem ser afetados pela porosidade inerente do *biochar* bem como as suas outras características, de várias maneiras. A forma como o *biochar* é distribuído e o tamanho das suas partículas, a sua resistência mecânica e interação das partículas do *biochar* no solo são fatores determinantes que apresentam resultados diferentes em diferentes combinações de solo, clima e modelo de gestão. A hidrologia do solo pode ser alterada devido ao bloqueio parcial ou total dos poros do solo pela menor fração de partículas do *biochar* provocando assim uma diminuição na taxa de infiltração da água (Beck, Johnson, & Spolek, 2011).

2.3.2.1 RETENÇÃO DE ÁGUA E NUTRIENTES

Os mecanismos que estão relacionados com o *biochar* e as suas potenciais melhorias na retenção de água são simples. A adição de carbonizado ao solo pode ter efeitos diretos e indiretos sobre a retenção de água, sendo que esta pode ser de curta ou longa duração. O procedimento de determinação da retenção de água é dado pela distribuição e conectividade dos poros de médio tamanho dos solos, que são regulados pela sua textura ou tamanho de partículas, combinado com as características estruturais e conteúdo de matéria orgânica (Regina, 2011). Aplicado no solo o efeito direto do *biochar* está relacionado com a elevada presença de poros que ajudam na retenção da água pelos fenómenos de capilaridade (Regina, 2011).

Com a presença de *biochar* no solo a sua fertilidade tem tendência a aumentar o que induz um aumento do rendimento das culturas agrícolas. Os benefícios diretos do *biochar* no aumento de nutrientes disponíveis no solo estão relacionados com o aumento do pH e da condutividade elétrica.

2.3.2.2 MASSA VOLÚMICA VERDADEIRA E MASSA VOLÚMICA A GRANEL

A densidade é uma propriedade física fundamental que controla o modo como o *biochar* se mistura com o solo e como ele interage com a água de forma a alterar os processos hidrológicos do solo, particularmente a capacidade de retenção da água disponível para as plantas. A porosidade das partículas de carbonizado afetam a capacidade do *biochar* atuar como um nicho ecológico, por exemplo, providenciando espaço suficiente para os

micróbios e abrigo para fungos, posteriormente, afetando a acessibilidade de substratos e nutrientes importantes para os ciclos biogeoquímicos em que estes microrganismos do solo intervêm (Brewer et al., 2014).

No âmbito analítico, a massa volúmica verdadeira refere-se à massa volúmica da matriz sólida: a sua determinação exige que o fluido do deslocamento penetre os poros. Isto é conseguido por dois processos: desgasificação por vácuo ou por ebulição (determinação por picnometria).

A massa volúmica a granel, esta é expressa pela massa seca de *biochar* por unidade de volume.

Segundo (Lehmann & Joseph, 2015) os valores típicos de massa volúmica do *biochar* são entre o intervalo de 1,5-2,0 g/cm³ para uma massa volúmica verdadeira. Relativamente à massa volúmica a granel ou “bulk density” os valores já se encontram dentro dos 0,09 g/cm³ a 0,5 g/cm³.

2.3.2.3 O PH E A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (CE)

Os valores de pH do *biochar*, considerando a heterogeneidade muito grande das suas propriedades, podem apresentar valores desde neutros a básicos (Verheijen et al., 2010).

Segundo um estudo de (Chan & Xu, 2009) em que usaram diversos tipos de matérias-primas para a produção de *biochar* foi possível chegar a um valor médio do pH, esse valor é pH 8,1 num intervalo de pH de 6,2 a 11. O extremo inferior, pH 6,2, está relacionado com resíduos florestais e o pH mais elevado está relacionado com biomassa proveniente de resíduos orgânicos.

Em geral, sendo o pH do *biochar* de neutro a básico, a sua adição ao solo irá aumentar o pH do mesmo, podendo contribuir para suprimir a toxicidade de alguns elementos químicos, como o caso do Al³⁺, induzindo também a adsorção na superfície de quelatos que poderiam precipitar com o Al³⁺ e Fe³⁺ em solos ácidos. O efeito indireto do aumento de pH está interligado com o favorecimento de biodisponibilidade de nutrientes (Lopez-Capel, Zwart, Shackley, Postma, & Stenstrom, 2016).

A condutividade elétrica (CE) é um parâmetro usado para estimar de concentração total de sais dissolvidos numa dada amostra líquida, sendo assim uma medida de todos os iões que conduzem a eletricidade numa dada solução. Existe uma tendência para quanto maior for a quantidade de iões presentes na solução maior será a CE (Hossain, Strezov,

Chan, Ziolkowski, & Nelson, 2011). Quanto mais elevada tiver sido a temperatura de preparação do carbonizado maior será a sua condutividade elétrica.

2.3.2.4 ARMAZENAMENTO DE CARBONO

Além dos benefícios a nível de melhorar a fertilidade dos solos, diversos estudos demonstram que a aplicação de *biochar* no solo é utilizada como forma de sequestrar carbono. A natureza recalcitrante do *biochar* faz com que a taxa de degradação deste vá diminuindo atrasando assim a emissão de carbono presente no material e consequentemente elevando a concentração de carbono no solo (Lehmann, Gaunt, & Rondon, 2006).

2.3.2.5 REDUÇÃO DOS FLUXOS DE GEE PARA A ATMOSFERA

De forma a encontrar soluções para o aquecimento global cada vez há um maior cuidado para encontrar alternativas para o sequestro de dióxido de carbono. A conversão termoquímica da biomassa em *biochar* é identificada como uma técnica que possibilita a estabilização do carbono orgânico e reduz as emissões de CO₂. Tendo em conta a natureza recalcitrante do carbonizado, o carbono fica imobilizado nas estruturas moleculares estáveis, não permitindo a sua mobilização pelos microrganismos., pelo que o carbono fica protegido da decomposição (Matovic, 2011).

Todavia, o N₂O também contribui para o aumento dos gases efeito estufa na atmosfera, sendo que é responsável pelo aumento de aproximadamente 8% no efeito do aquecimento global. Apesar da quantidade de CO₂ ser muito maior do que a quantidade de N₂O na atmosfera, este gás tem um potencial de aquecimento 298 vezes superior do que o CO₂ (Forster & Ramaswamy, 2007). Consequentemente, é importante que se desenvolvam estratégias mitigadoras e tecnologias mitigadoras que diminuam as emissões de N₂O do solo (Brunn et al., 2016).

Os responsáveis pela produção de N₂O no solo são os processos microbianos, a nitrificação e desnitrificação. As propriedades do solo que influencia estes dos processos são a disponibilidade de azoto (N) e carbono (C), o pH e a humidade.

Segundo (Brunn et al., 2016) as hipóteses para emissões reduzidas de N₂O após aplicação de *biochar* são:

1. Contém compostos que inibem a atividade microbiana produtora de N₂O;

2. Estimula a formação da amónia;
3. Reduz a disponibilidade de nitrogénio mineral através de processos bióticos ou abióticos;
4. Com o aumento do pH o *biochar* reduz o rácio de $N_2O:N_2$;
5. Melhora o arejamento do solo, diminuindo assim o processo de nitrificação;
6. Absorve o N_2O .

2.4 PROPRIEDADES DOS CARBONIZADOS

A caracterização dos carbonizados com a finalidade de aplicação nos solos envolve a realização da medida da composição elementar (CHONS), da composição das cinzas (fósforo, potássio, cálcio, e outros metais), da massa volúmica, da porosidade, da área específica, da capacidade de troca iónica, do pH, da condutividade, da retenção de humidade, e ainda a realização de testes de fitotoxicidade.

2.5 IMPACTOS AMBIENTAIS DA PRODUÇÃO DE CARBONIZADO

Segundo (Masek et al., 2016) na produção de *biochar* existem duas áreas de impacto ambiental: a emissão de gases e os efluentes líquidos, não considerando a aplicação do *biochar* em si. Os gases emitidos durante a produção de *biochar* incluem grande quantidade de poluentes, nomeadamente orgânicos, pelo que necessitam de ser tratados antes de serem lançados na atmosfera (por *afterburning*). Estas emissões não contribuem só para os Gases Efeito Estufa, (NO_2 , CO_2 e CH_4), partículas em forma de fuligem que contribuem para as mudanças climáticas também têm um impacto negativo no ambiente local e nos operadores que estão a trabalhar com o forno onde ocorre a pirólise, pois estes inalam essas partículas. Uma apropriada gestão de emissões é a chave, assim como um cuidado para controlar estas emissões por parte do operador do sistema, adotando medidas mitigadoras de forma a diminuir as emissões (Masek et al., 2016).

Produtos líquidos do processo de pirólise dividem-se em duas categorias: o líquidos pirolíticos condensados e alcatrão, e água contaminada se o arrefecimento do *biochar* for utilizado. A gestão adequada destes produtos apresenta riscos ambientais se forem descarregados em recursos hídricos ou solo sem qualquer tipo de tratamento adequado.

Um tratamento apropriado dos produtos líquidos provenientes da produção do *biochar* depende do tipo e da escala de operação, e pode ir de uma simples recolha e deposição externa, tem-se como exemplo a incineração, até a sistemas sofisticados que usam tratamento de águas residuais. É também importante minimizar o contacto entre o *biochar* produzido e os vapores e líquidos pirolíticos, pois daí pode resultar a produção de carvão contaminado (Buss, 2014).

Relacionado com as emissões de produtos líquidos e gasosos tem-se o odor, que pode exigir a adequada monitorização e controlo de odor em certas instalações de forma a que não prejudique o ambiente em volta (Masek et al., 2016).

Também é importante considerarmos a possibilidade das influências negativas que o *biochar* pode ter para ambiente quando este é colocado no solo. Este pode conter substâncias tóxicas como metais pesados, *polycyclic aromatic hydrocarbons* (PAH) ou dioxinas (Lopez-Capel et al., 2016).

A origem dos metais pesados está relacionada com a matéria prima, mas os PAH's e as dioxinas podem-se formar durante a produção do *biochar* como subprodutos do processo. Assim sendo, a sua presença no produto necessita de ser monitorizada e controlada (Lopez-Capel et al., 2016).

3 TRABALHO EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentado o equipamento experimental, os materiais e o método de produção de *biochar* a partir de lamas biológicas com origem em processos de produção de pasta para papel. São ainda apresentadas as metodologias de análise de algumas propriedades do *biochar* tendo em vista a sua aplicação no solo.

3.1 EQUIPAMENTO

O equipamento usado neste trabalho teve por objetivo a produção de carbonizado e incluiu: um reator de leito fixo, um forno elétrico com controlador de potência e de temperatura, um dispositivo de registo da temperatura, um dispositivo de recolha de condensados.

3.1.1 REATOR DE LEITO FIXO

O reator que foi utilizado neste estudo é suportado externamente por um tubo de secção circular e é de aço AISI 310 SS, flangeado, com dimensões de 700mm de diâmetro interno e 920mm de altura, conforme a Figura 3.1.



Figura 3.1 – Reator de leito fixo e forno de aquecimento

A flange superior vedada com junta adequada, suporta vários acessórios, que possibilitam o posicionamento de instrumentação de medida de temperatura (termopar K) e de descarga de gases de pirólise. A flange inferior suporta um acessório estanque que permite o posicionamento em altura, dentro do tubo de suporte atrás referido, do reator propriamente dito. Este reator tem a forma de copo cilíndrico em aço AISI 310, com 62mm ID SS, incorporando uma placa distribuidora com 24 orifícios com 0.6mm de diâmetro cada e 270mm de altura útil. É neste reator que é colocada a carga de biomassa a pirolisar.

A preparação do reator para a experiência de pirólise implicou a retirada do reator do forno de aquecimento, a abertura da flange inferior e a retirada do reator interior para enchimento com o material a testar. Esta operação coincidia com a descarga de carbonizado da experiência prévia.

Os gases voláteis formados durante a fase inicial de pirólise passam por um sistema de condensadores, que permite a remoção da fração líquida dos produtos de pirólise.

3.1.2 FORNO DE AQUECIMENTO

O forno de aquecimento é de secção circular com 120mm de diâmetro e 400mm de altura, dentro do qual se posiciona o reator. A unidade de aquecimento suportada numa estrutura de aço inox, apresenta uma baixa inércia térmica dada a sua construção em fibra de cerâmica e, portanto, grande rapidez na resposta. A potência elétrica do forno é de 2,5 kW. O equipamento mecânico do forno inclui um elevador mecânico para posicionamento do reator na zona de aquecimento. O isolamento térmico dos reatores no forno é feito com peças de material refratário maquinadas; as pequenas frinchas no topo do forno foram colmatadas com fibra de cerâmica, conforme a Figura 3.2..

Externamente, na zona de aquecimento do forno, entre o reator e as resistências de aquecimento estava posicionado num termopar que serve de realimentação ao controlador-programador de temperatura que operava o forno (Shimaden SR 25). A operação do forno foi realizada por patamares de temperatura e a transição foi realizada de acordo com o modelo de aquecimento pretendido. As temperaturas e tempos relativos a cada patamar de operação foram estabelecidas e foram sendo afinadas à medida que as experiências se foram sendo realizadas.



Figura 3.2 – Forno vertical de aquecimento e reactor em posição

3.1.3 SISTEMA DE REGISTO DA TEMPERATURA

O registo de temperatura incluiu um *data logger* (Testotherm) que fazia o registo da temperatura monitorizada pelo termopar instalado dentro do reator junto às partículas de material em processo de pirólise, esse *Testotherm*, no final de cada experiência foi recolhido a informação de temperatura para um computador.

3.1.4 SISTEMA DE CONDENSAÇÃO

O sistema de condensação de líquidos produto de pirólise era constituído por um condensador ligado ao reator e a um sistema de borbulhadores em série. Nestes borbulhadores em série os gases provenientes da reação de pirólise lenta condensavam no final de cada experiência de pirólise recolhia-se os líquidos.

Na Figura 3.3 é apresentado um esquema e sistema de condensação (borbulhadores) de líquidos de pirólise.

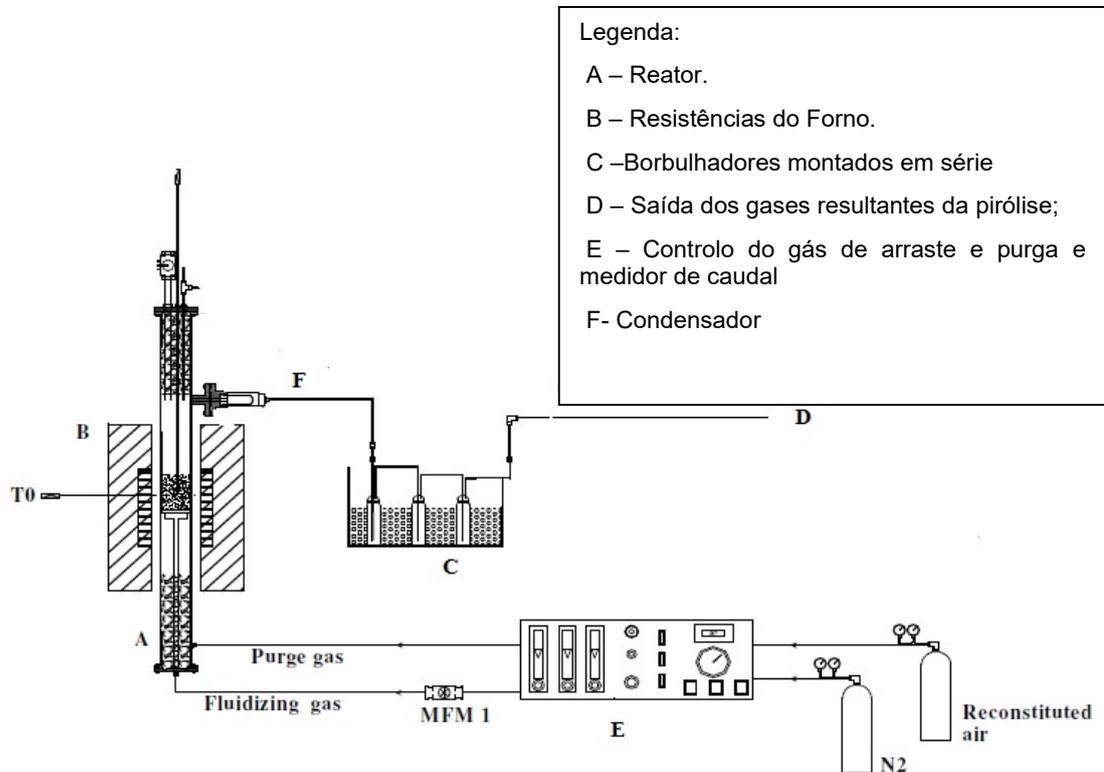


Figura 3.3 – Esquema geral do procedimento da pirólise lenta

Este trabalho necessitou de N_2 , gás purga, e gás de arraste que é indicado na Figura 3.3. como *Reconstituted Air*. O caudal destes dois gases era relativamente baixo de forma a não perturbar a reação.

3.2 MATERIAL

As lamas são produtos do processo de tratamento de águas residuais. Devido aos processos físico-químicos envolvidos neste tratamento, as lamas tendem a concentrar metais pesados e compostos orgânicos pouco biodegradáveis, bem como organismos potencialmente patogênicos (vírus, bactérias, etc.) presentes nas águas residuais. A lama é, no entanto, rica em nutrientes, como nitrogênio e fósforo e contém matéria orgânica importante que é útil para os solos. A matéria orgânica e os nutrientes são os dois principais componentes que tornam as lamas biológicas como fertilizante ou um melhorador de solo orgânico adequado (Commision, 2016).

As lamas utilizadas neste trabalho laboratorial são provenientes do tratamento primário e biológico dos efluentes líquidos da indústria da produção de pasta e papel, sendo provenientes de diferentes instalações industriais; as amostras das experiências 1 a 12 são provenientes da instalação A, as amostras das experiências 13 a 18 são provenientes da instalação B, e as restantes são provenientes da instalação C. Na Figura 3.4 observa-se que as lamas diferem consoante a sua origem e podem conter misturas de lamas primárias e lamas secundárias, sendo que as lamas da instalação A têm uma cor muito mais clara, uma cor mais cinzenta, em comparação às lamas das instalações B e C. Em contrapartida as Lamas da instalação B têm uma granulometria menor, assim como as da instalação C que apesar de na figura apresentarem uma granulometria entre



os 0,5cm e 1cm eram muito friáveis.

Figura 3.4 – Lado esquerdo: lamas da instalação A e no lado direito: lamas da instalação C

Em relação a cada tipo de lamas estes tinham propriedades físico-químicas que se diferenciava, sendo apresentadas algumas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Representação dos teores de humidade e cinza de cada tipo de lamas

	Lamas A	Lamas B	Lamas C
Humidade (% m/m btq)	20,0	89	65
Cinzas (% m/m, bs)	26.5	19	77

Verifica-se que as lamas da instalação B são as que continham mais teor de humidade, mas em contrapartida tinham o menor teor de cinzas. As lamas da instalação C são as que apresenta um maior teor de cinzas, cerca de 77%.

3.2.1 HUMIDADE

A determinação do teor de humidade das amostras de lama foi realizada de acordo com a DIN 51718. Segundo esta norma o procedimento consiste em colocar a amostra de biomassa em base tal e qual, previamente pesada, e secar-se a 105°C numa estufa durante 4h. Desta forma, secou-se as Lamas da instalação A e instalação B. O facto de as lamas serem secas facilitou o processo de armazenamento, pois previne a sua degradação.

Já as lamas de local C sofreram um pré-tratamento diferente, secagem a diferentes humidades. O processo da pirólise lenta é complexo, este pode produzir produtos finais de diferente qualidade e quantidade. Realizou-se, então, diversas experiências a valores de humidade diferente de modo a analisar como esta influenciava nas propriedades finais do produto. Assim foram realizadas experiências uma humidade de 0% para podermos comparar com as lamas dos outros sítios, A e B, e a uma humidade de 15%, 45% e a 65%.

3.2.1.1 PERDA DE HUMIDADE

De forma a saber-se a perda de humidade ao longo do tempo das lamas foi realiza uma secagem as lamas da instalação C até atingir os 0% de humidade.

A humidade inicial das lamas era de 65%, foram então colocadas 3 amostras de lama em 3 caixas de Petri, na Tabela 3.2 é possível observar a massa de cada amostra.

Tabela 3.2 – Massas representativas das diferentes lamas e caixas de Petri

Massa Caixa Petri + Amostra [g bs 105°C]		
#1	#2	#3
342,78	317,52	325,30
Massa Amostra [g btq]		
134,8	114,5	123,43

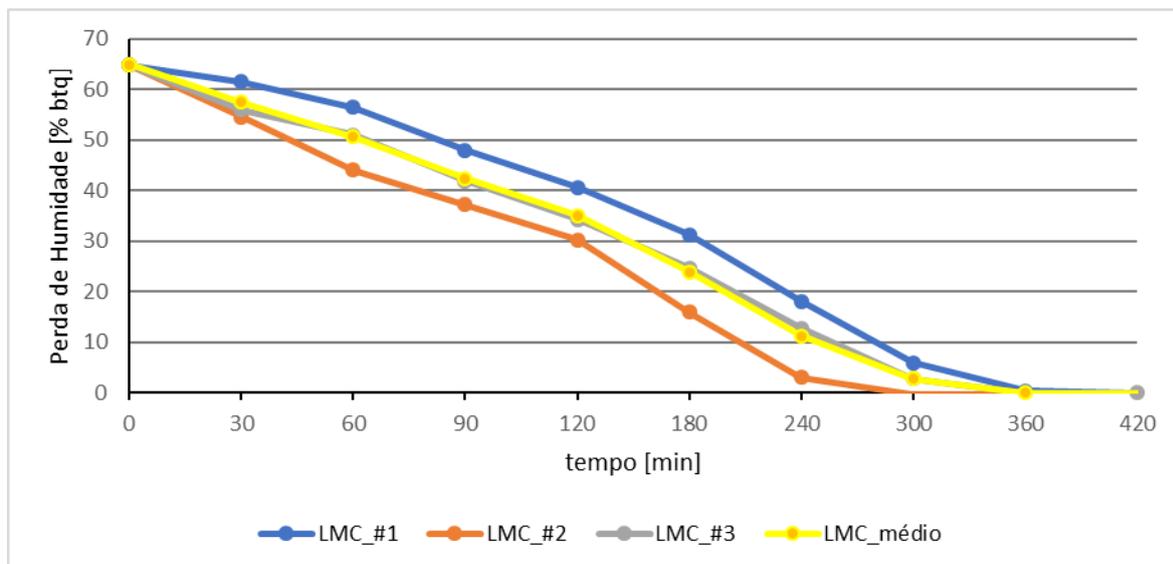


Figura 3.5 – Gráfico representativo da perda de umidade das Lamas Biológicas da instalação C.

Observando-se a Figura 3.5 é possível visualizar a diminuição da umidade ao longo do tempo. Para calcular-se esta perda de umidade ao longo do tempo, inicialmente, colocou-se as três caixas de Petri com amostra a 65% de umidade dentro de uma estufa a 105°C, mediu-se a massa antes desta ser colocada dentro da estufa e depois, esta foi medida de 30 em 30 minutos, sendo que ao fim de duas horas foi medida de 1h em 1h, ficando com uma umidade de 0% ao final de 6 horas. É de notar que o eixo do tempo, na Figura 3.5, apresenta alteração acima mencionada a partir dos 120 minutos.

3.2.2 CINZAS

De forma a determinar o teor de cinza contida nas lamas biológicas adaptou-se os protocolos da norma DIN 51719. Segundo esta norma o consiste em aquecer em mufla e em condições oxidantes a amostra proveniente da determinação de umidade a 105°C, cerca de 25 g, por patamares de 150, 200 e 250°C a 50°C/10 min, permanecendo por 1 h após atingir os 250°C. De seguida, aquecer à mesma taxa de aquecimento por patamares de 300, 350, 400, 450, 500 e 550°C até perfazer as 12 h do ensaio.

3.3 MÉTODO DE PIRÓLISE LENTA

3.3.1 A PREPARAÇÃO DO MATERIAL

As lamas biológicas passaram por um processo de pré-tratamento, sendo que as lamas da instalação A e B sofreram um processo de secagem a 105°C numa estufa por fim de reduzir a sua humidade, as lamas da instalação C já sofreram outro tipo de tratamento, realizou-se a pirólise destas lamas considerando diferentes teores de humidades, 0%, 15%, 45% e 65%.

3.3.2 PREPARAÇÃO DO REACTOR

O reator utilizado para a realização das experiências de pirólise lenta é um reator de leito fixo com um forno de aquecimento, que tinha como objetivo fornecer calor para o processo de pirólise.

Na Figura 3.6 é apresentado em detalhe o reator de pirólise.

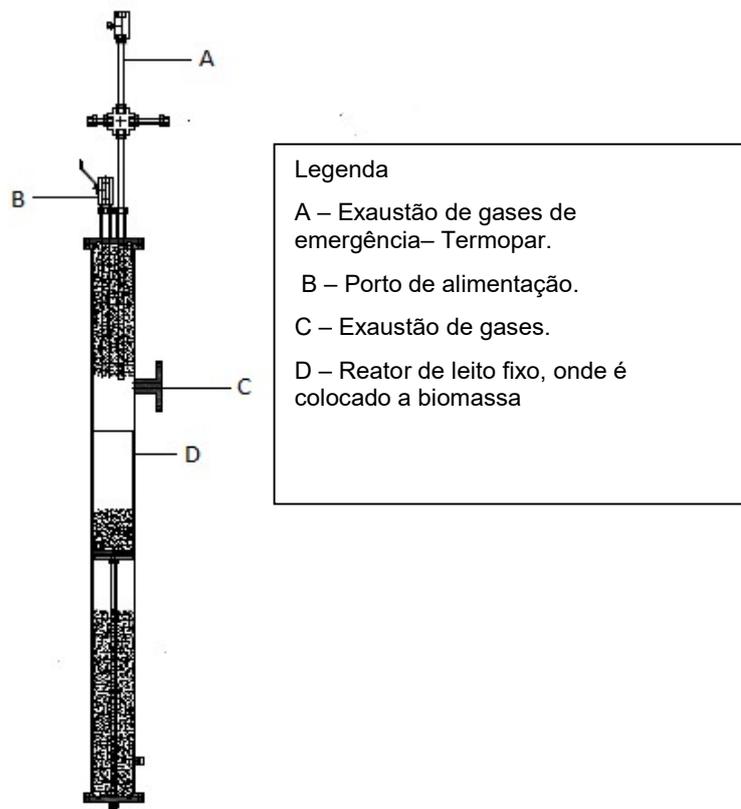


Figura 3.6 - Esquema do reator de pirólise em leito fixo

Para a carga do reator para uma nova experiência, abria-se a parte inferior deste e retirava-se o copo (D). Esvaziava-se o copo que continha o *biochar* do último ensaio e colocava-se de novo matéria-prima, lamas, para a realização de uma nova experiência.

Na parte inferior do reator e na parte superior estava colocado o isolamento, lã de cerâmica, que minimizava as perdas de calor do reator para o exterior. A saída de gases era feita pelo C (exaustão de gases para o condensador seguido do sistema de borbulhadores, o gás que não condensava nesses borbulhadores seguiu para a exaustão, não sofrendo qualquer tipo de filtração). As partes A e B estavam fechadas, não tendo qualquer tipo de funcionalidade para a realização das experiências no contexto deste trabalho.

3.3.3 PROGRAMAÇÃO DOS ENSAIOS

Para a realização do trabalho laboratorial foi necessário um estudo prévio para a determinação das condições operatórias neste sistema. As condições operatórias pensadas para a realização deste trabalho no reator de leito fixo cingiram-se pela temperatura para a realização do processo de pirólise. Em cada experiência a temperatura variou de 250°C a 500°C com rampas de aquecimento, em que o primeiro patamar é os 250°C de seguida até aos 300, 350°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475° e 500°C estabilizando nos 500°C por meia hora. Os primeiros 10 ensaios foram feitos nestas condições de forma a perceber como funciona o reator e de que forma seria possível realizar os ensaios dentro dos parâmetros que a bibliografia referenciava. Ao longo deste processo foi necessário fazer ajustes e mudar alguns parâmetros que tinham sido pensados inicialmente de forma a melhorar a eficiência do processo em estudo.

Desta forma, foram então desenvolvidos mais 3 métodos. Em que o primeiro consistia em desenvolver um novo modelo de aquecimento e os tempos de paragem em cada patamar eram os mesmos que anteriormente, 5 min. Começou-se por aquecer o reator até aos 300°C, permaneceu nessa temperatura por 5 min, e aumentou-se para 350°C, 400°C, 425°C, 475°C e finalizando-se nos 500°C sendo que em cada um destes patamares a temperatura se demorou 5 minutos. No segundo método deixou-se de parte o método de diversos patamares e fez-se a rampa de aquecimento com um só patamar. Ou seja, impunha-se ao forno um aquecimento até à temperatura respetiva de 500°C. O terceiro e último método consistia em impor inicialmente ao forno de aquecimento

temperaturas superiores aquelas pretendidas e, posteriormente controlar a temperatura no valor pretendido.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO *BIOCHAR* PRODUZIDO

Para caracterizar o *biochar* foram utilizadas metodologias publicadas por grupos reconhecidos no contexto do desenvolvimento deste material. Para uma melhor utilização da aplicação na agricultura e ambiente, o *biochar* tem vindo a ser caracterizado intensivamente. Para conseguir-se uma caracterização adequada de algumas propriedades do *biochar* utilizaram diversos métodos sendo estes:

1. Teor de humidade total – DIN 51718 (método A) este método é muito semelhante à CEN/TS 14774;
2. Teor de Cinza – DIN 51719, método semelhante à CEN/TS 14775;
3. Teor de Matéria Orgânica – DIN 51719, método semelhante à CEN/TS 14775;
4. pH – DIN ISO 10390;
5. Condutividade elétrica – DIN ISO 11265;
6. Granulometria – CEN/TS 15149; NP 1048 (2 mm; 1mm; 0,71mm e 0,18 mm);
7. Massa volúmica a granel (*bulk density*) – DIN 51705, método semelhante à EN 15103.

3.4.1 RENDIMENTO EM CARBONIZADO

O rendimento de *biochar* é calculado em termos da fração de carbonizado em relação à lama biológica seca que foi sujeita ao processo da pirólise:

$$\text{Rendimento}_{\text{biochar}} (\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde m_f é a massa de *biochar* obtida no final do ensaio da pirólise e m_i é a massa de biomassa seca, no caso, as lamas carregadas no reator de pirólise.

Nas Figura 3.7 e Figura 3.8 pode observar-se uma amostra de lamas antes do processo de pirólise e após pirólise, respetivamente



Figura 3.7 – Lamas biológicas antes de um ensaio de pirólise lenta



Figura 3.8 – Produto final, *biochar* depois de um ensaio de pirólise lenta

3.4.2 TEOR DE CONDENSADOS

Antes de se realizar um ensaio de pirólise os borbulhadores eram pesados vazios e de seguida colocados em série. Na Figura 3.9 é possível ver as pesagens que se realizavam antes da experiência de pirólise a um borbulhador vazio e depois a experiência de pirólise quando este se encontrava cheio com líquidos pirolíticos.



Figura 3.9 – Borbulhador vazio, antes de uma experiência de pirólise



Figura 3.10 – Borbulhador depois de um ensaio de pirólise

Os condensados recolhidos em borbulhadores eram determinados por diferença de massa, por exemplo, tínhamos uma massa M_{L1} que correspondia à massa do borbulhador vazio e M_{L2} que correspondia à massa do borbulhador com os condensados provenientes de uma experiência de pirólise lenta.

A fração líquida de condensados é calculada, segundo a equação:

$$\text{Rendimento}_{\text{condensados}} (\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde m_1 é a massa de líquidos (condensados) obtidos no processo da pirólise e m_2 é a massa de utilizada na experiência de pirólise em base tal e qual.

3.4.3 TEOR DE HUMIDADE

Para a análise do teor de humidade do biochar, triturou-se as amostras com um pilão num almofariz e, posteriormente, pesou-se uma amostra de com cerca de 1 grama num cadinho previamente pesado, colocou-se numa estufa a 105°C durante 4h e pesando-se no final após prévio arrefecimento em exsiccador.

Para o cálculo da humidade utilizou-se a seguinte equação:

$$w_w (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 3.3}$$

Sendo que m_i corresponde a massa inicial em btq, m_f corresponde a massa final do biochar após secagem.

3.4.4 TEOR DE CINZAS

O teor de cinzas determina-se por aquecimento ao ar numa mufla da amostra dentro de um cadinho de porcelana. Da amostra proveniente da determinação de humidade a 105°C, retirou-se cerca de 1 grama em triplicado, foi sujeita a aquecimento gradual por patamares de temperatura a 150, 200 e 250°C com taxas de aquecimento de a 50°C/10 min, permanecendo por 1 h após atingir os 250°C. De seguida, aqueceu-se à mesma taxa de aquecimento por patamares de 300, 350, 400, 450, 500 e 550°C até completar 12 h do ensaio. Uma vez completo o programa de aquecimento, o forno era desligado. Os cadinhos eram retirados da mufla e colocados em exsiccador e depois pesados.

Para o cálculo do teor de cinzas:

$$w_{zc} (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 3.4}$$

Sendo que m_i corresponde a massa inicial antes da mufla, m_f corresponde a massa final do biochar após mufla.

3.4.5 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica no biochar foi determinada por diferença relativamente ao teor de cinzas, considerando que a matéria orgânica foi a fração oxidada e volatilizada durante o procedimento de determinação de cinzas (secção 3.4.4).

$$w_o(\%) = 100 - w_{zc}(\%) \quad \text{Eq. 3.5}$$

3.4.6 PH E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Segundo (Lopez-Capel et al., 2016), o pH de um sólido não é possível medir diretamente o mesmo se sucede com a condutividade elétrica. Consequentemente o pH de um sólido só pode ser medido quando este é misturado em água, o mesmo sucedendo com a condutividade elétrica

O procedimento utilizado neste trabalho passa por misturar 5 g de carbonizado seco, com diâmetro inferior a 1mm com 50 mL de água bidestilada num copo seguido de agitação durante 60 min, a 350 rpm (rotações por minuto). De seguida deixou-se repousar durante 10 min e decantou-se para um copo, realizando-se primeiro a leitura da condutividade elétrica e pH.

3.4.7 GRANULOMETRIA

O carbonizado recolhido a frio após cada ensaio de pirólise (cerca de 50 a 70 gramas) era guardado e mais tarde separado manualmente por granulometrias, usando uma série de peneiros com as seguintes malhas quadradas: 2mm; 1mm; 0,71mm; 0,18mm e 0,053mm.

3.4.8 MASSA VOLÚMICA

3.4.8.1 MASSA VOLÚMICA A GRANEL OU “*BULK DENSITY*”

A massa volúmica a granel é a massa de material por unidade de volume. Este é um parâmetro essencial na perspetiva do seu transporte, armazenamento e aplicação no solo.

A massa volúmica a granel pesou-se uma massa de amostra seca a 105°C a que ocupa um volume de 250mL numa proveta.

A massa volúmica do *biochar* foi determinada utilizando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Eq. 3.6}$$

onde o m é a massa de *biochar* em gramas, v é o volume em cm^3 que o *biochar* ocupou na proveta e o ρ é a massa volúmica do material.

3.4.8.2 MASSA VOLÚMICA DO SÓLIDO (OU VERDADEIRA)

O calculo da massa volúmica teve como base o protocolo usado por (Matos, 1995).

A massa volúmica na matéria sólida foi realizada por picnometria e refere-se à massa volúmica da matriz sólida, sendo que a sua determinação exige que o fluido penetre os poros das partículas.

Para o efeito o *biochar* de cada ensaio foi crivado através de um peneiro de malha de 2mm, tendo sido ambas as granulometrias (abaixo e acima de 2mm) sido sujeitas a avaliação da massa volúmica.

O material que foi necessário para a realização da determinação da massa volúmica do sólido foi o seguinte:

- Picnómetro de 50 mL de boca larga;
- Termómetro;
- Copo largo de 250 mL
- Água bidestilada.

Depois de colocar os materiais prontos para o uso preparou-se um banho de água termoestabilizado a uma temperatura fixa de cerca de 20°C e de forma a que esta não varie mais de 0,3°C. Pesou-se o picnómetro previamente seco a 105°C e arrefecido num exsiccador (P1). Introduziu-se no picnómetro cerca de 1 a 2 gramas de *biochar* com granulometria abaixo dos 2mm e noutra com a granulometria igual ou superior a 2mm. Pesou-se com precisão (P2)

Adicionou-se cerca de metade do volume de água do picnómetro e aqueceu-se até à ebulição, deixando-se ferver por meia hora. De seguida arrefeceu-se o picnómetro e encheu-se até ao nível adequado. Pesou-se de novo (P3).

Verteu-se fora o conteúdo do picnómetro de forma a que este ficasse completamente limpo. Voltou-se a encher com água até à marca. Pesou-se novamente (P4).

A massa volúmica do sólido (ρ_s) é calculada por:

$$\rho_s = \frac{P_2 - P_1}{(P_4 - P_1) - (P_3 - P_2)} \rho_w \quad \text{Eq. 3.7}$$

em que o ρ_w , a massa volúmica da água líquida, e é calculado pela equação:

$$\rho_w = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad \text{Eq. 3.8}$$

Os parâmetros para a regressão linear estão dados na Tabela 3.2.:

Tabela 3.3 – Parâmetros de regressão linear

a0	a1	a2	a3	a4	gama(°C)	R2	n
9,998413E-1	6,730686E-05	-8,952707E-06	8,74329E-08	-6.401297E-10	0 a 29	0.999991	29

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As experiências de pirólise lenta de biomassa permitiram obter o conjunto de resultados que se apresenta, analisa e discute nas secções seguintes. Estes resultados referem-se à taxa de aquecimento e tempos de residência, rendimentos pirólíticos, cinzas, pH e condutividade elétrica, a massa volúmica do (a granel e verdadeira) e a granulometria do *biochar*.

4.1 TEMPERATURA E TEMPOS DE RESIDÊNCIA NO REATOR DO PROCESSO DA PIRÓLISE LENTA DE BIOMASSA

A temperatura e o tempo de residência num processo de pirólise são parâmetros fundamentais. A temperatura é o parâmetro mais importante ao longo da carbonização da biomassa, este parâmetro influencia as propriedades e características do *biochar* (Steiner, 2016).

4.1.1 TAXA DE AQUECIMENTO

A pirólise lenta da biomassa, segundo (Lee et al., 2013) num reator *batch* com temperaturas que rondam os 500°C deve decorrer a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Numa primeira fase conduziu-se utilizando um programa de aquecimento por diversos patamares de temperaturas, este método consistia em fazer uma rampa de aquecimento em que inicialmente o primeiro patamar seria aos 250°C, de seguida aos 300°C, 350°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C e 500°C. Em cada patamar da rampa de aquecimento deixava-se permanecer o reator cerca de 5 minutos aquela temperatura e mudava-se depois para a temperatura seguinte. No final depois de atingido os 500°C deixava-se permanecer cerca de 30 min a 500°C e terminava assim o ensaio da pirólise.

A Figura 4.1 é apresentado um exemplo de experiência que reflete o modelo de aquecimento por patamares para o processo de pirólise. Apesar deste modelo de aquecimento ser realizável observou-se uma enorme limitação devido à taxa de aquecimento de 1,07°C/min, ou seja, segundo a bibliografia este valor é muito baixo para uma taxa de aquecimento adequada.

Devido a esta limitação foi necessário encontrar uma estratégia de forma a aumentar a taxa de aquecimento. Algo que foi perceptível nos primeiros ensaios é que a taxa de aquecimento dependia da temperatura dos primeiros patamares, por exemplo, quando se iniciava o processo de pirólise, a taxa de aquecimento era para as temperaturas iniciais. 0°C até aos 250°C apresentava uma taxa de aquecimento menor do que dos 350°C aos 400°C. Consequentemente pensou-se alterar esta rampa de aquecimento e começar o primeiro patamar da rampa de aquecimento a uma temperatura maior, dando mais potência ao forno de forma a obter-se uma taxa de aquecimento maior.

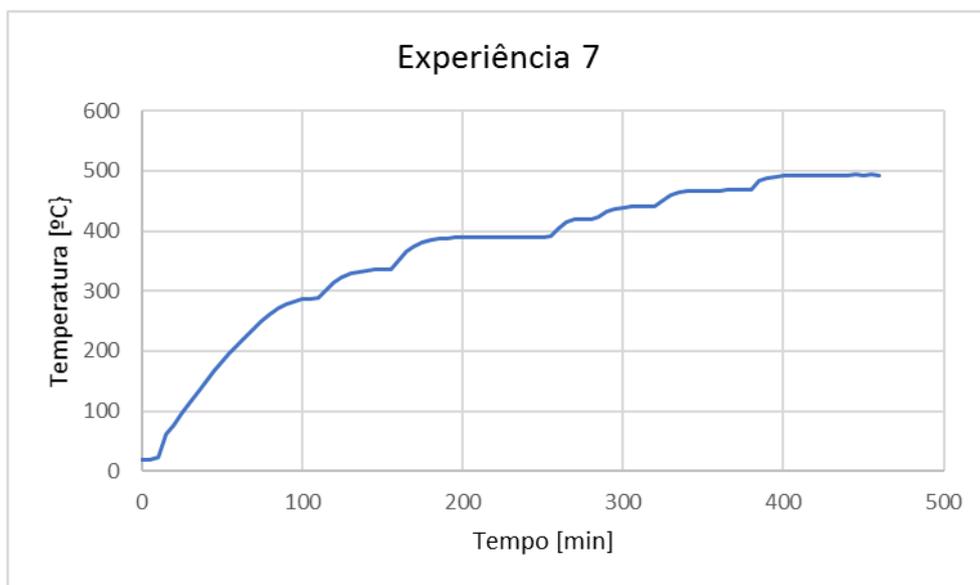


Figura 4.1 – Gráfico representativo da rampa de aquecimento do ensaio 7

Para o efeito, desenvolveu-se um novo modelo de aquecimento e os tempos de paragem em cada patamar eram os mesmos que anteriormente, 5 min. Começou-se por aquecer o reator até aos 300°C, permaneceu nessa temperatura por 5 min, e aumentou-se para 350°C, 400°C, 425°C, 475°C e finalizando-se nos 500°C sendo que em cada um destes patamares a temperatura se demorou 5 minutos. Na Figura 4.2 da experiência 13 é apresentado o novo modelo de aquecimento, a taxa de aquecimento é ligeiramente superior, e apresenta um declive um pouco mais acentuado quando comparado com a experiência 7, da Figura 2.1. Obteve-se então uma taxa de aquecimento de 1,58°C/min nesta experiência 13. Como é possível verificar não houve um grande aumento na taxa de aquecimento, apesar de um declive inicial na rampa de temperatura um pouco mais acentuado na fase inicial não alterou muito a taxa de aquecimento a nível de média da experiência. Observando mais detalhadamente a rampa de aquecimento, dos 20 minutos

até aos 55 minutos observa-se um declive acentuado dando uma taxa de aquecimento entre esses dois pontos de $8,13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e dos 55 min até aos 275 minutos a taxa de aquecimento era de $0,57^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Desta forma foi necessário reavaliar o procedimento de modo a aumentar a taxa de aquecimento do reator e estabelecer uma nova rampa de aquecimento.

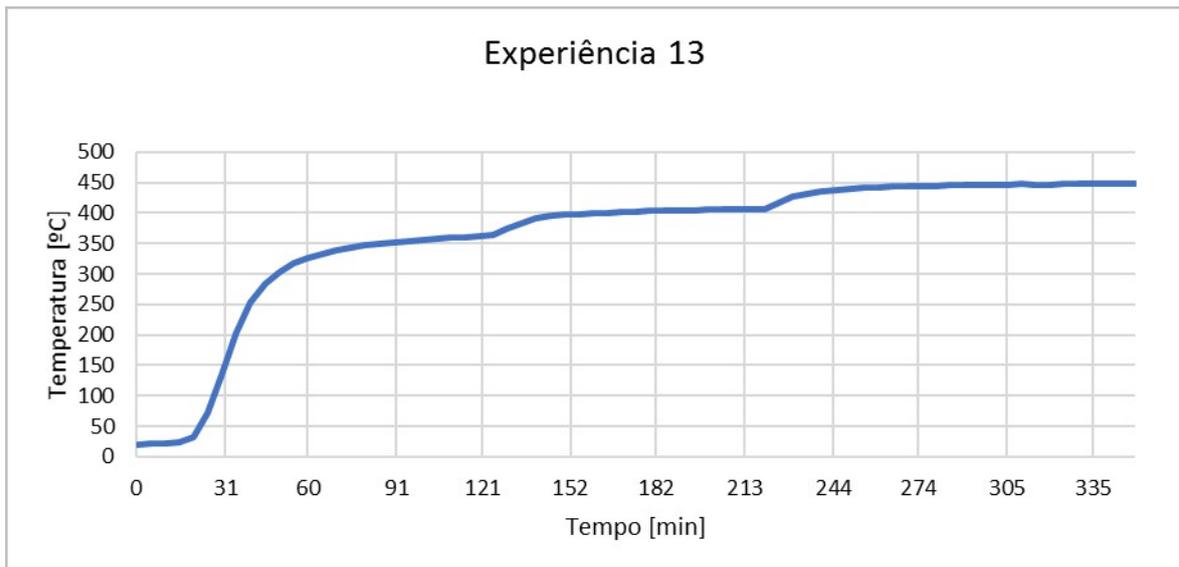


Figura 4.2 – Gráfico representativo da rampa de aquecimento da experiência 13.

Na nova estratégia adaptada deixou-se de parte o método de diversos patamares e fez-se a rampa de aquecimento com um só patamar. Ou seja, impunha-se ao forno um aquecimento até à temperatura respetiva de 500°C , como apresentado na Figura 4.3. Analisando a taxa de aquecimento média da experiência observou-se que esta aumentou para $\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, concluindo que não houve grande alteração em comparação as restantes experiências. Contudo, da Figura 4.3 é possível constatar que a rampa de aquecimento dos 0°C aos 350°C tem um declive bastante acentuado com uma taxa de aquecimento de $6,36^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mas a partir dos 350°C até os 400°C o mesmo não acontece, e a taxa de aquecimento é somente $0,83^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Também foi possível observar que ao impor-se a temperatura de 500°C , o carbonizado no interior do reator só atingia os 400°C , havendo uma diferença entre as paredes exteriores e o interior do reator de $\sim 100^{\circ}\text{C}$, esta diferença era causada por limitações de transferência de calor e perdas de calor no sistema reativo. Novamente foi necessário planear um novo método para a rampa de aquecimento.

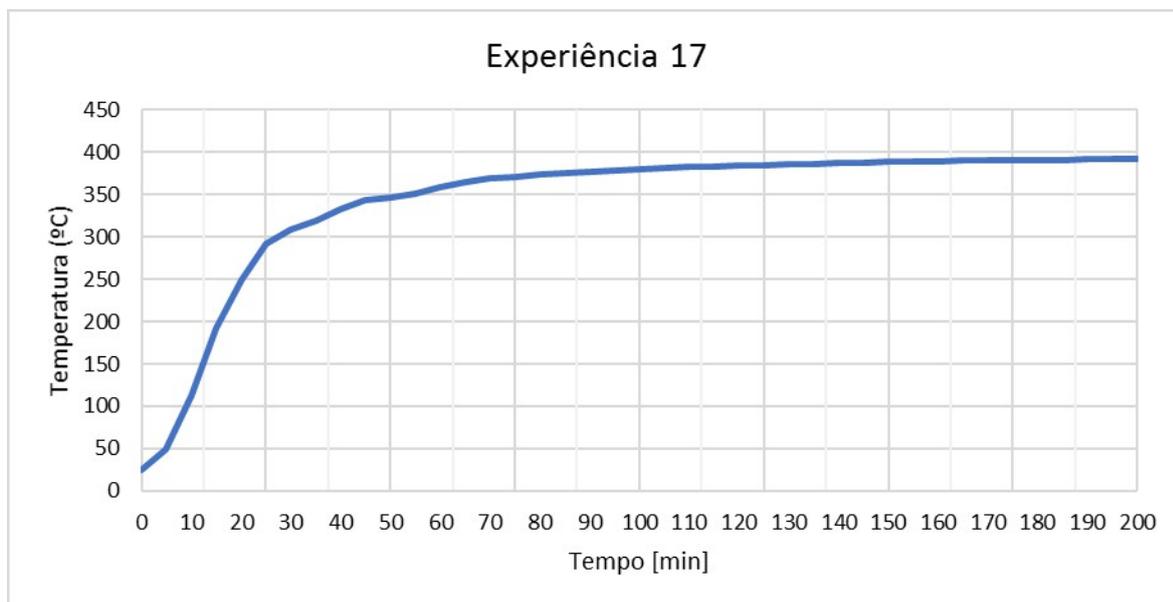


Figura 4.3 – Gráfico representativo da rampa de aquecimento da experiência 17

O novo método para a rampa de aquecimento consistia em impor inicialmente ao forno de aquecimento temperaturas superiores aquelas pretendidas e, posteriormente controlar a temperatura no valor pretendido. Desta forma, impunha-se no forno a temperatura de 750°C e quando a temperatura dentro do reator se aproximava dos 350°C a temperatura das resistências do forno era diminuída para 600°C, e desta forma era possível obter no reator a temperatura de 500°C tal como se pode observar na Figura 4.4. Como esperado, a taxa de aquecimento aumentou e aproximou-se mais dos valores recomendados na bibliografia, sendo que para o caso da experiência da Figura 4.4. se alcançou um valor de 7,80°C/min. Este método de aquecimento foi aplicado as experiências 19 a 26. É possível observar que a taxa de aquecimento destes ensaios foi muito mais de encontro com os valores de recomendados na bibliografia, com exceção da experiência 24 que acabou por ser a experiência com taxa de aquecimento mais baixa, cerca de 5,54 °C/min e por motivos que não foi possível explicar com base na informação recolhida.



Figura 4.4 – Gráfico representativo da rampa de aquecimento da experiência 23

Na tabela 4.1. são apresentados parâmetros das experiências de pirólise, nomeadamente, o tempo de residência do *biochar* e a taxa de aquecimento para as várias experiências realizadas.

Tabela 4.1 – Taxa de aquecimento das experiências

Referência da Experiência	Tempo de residência [h]	Taxa de Aquecimento [°C/min]	Referência da Experiência	Tempo de residência [h]	Taxa de Aquecimento [°C/min]
#5_A_0%	5,80	1,43	#15_B_0%	2,50	3,13
#6_A_0%	6,90	1,20	#16_B_0%	4,92	1,50
#7_A_0%	7,67	1,07	#17_B_0%	3,33	1,96
#8_A_0%	6,50	1,27	#18_B_0%	1,83	3,42
#9_A_0%	8,50	0,76	#19_C_65%	0,92	7,80
#10_A_0%	2,75	2,47	#20_C_45%	1,08	6,33
#11_A_0%	4,25	1,64	#21_C_0%	1,00	6,73
#12_A_0%	4,33	1,57	#22_C_15%	0,94	6,55
#13_B_0%	5,83	1,58	#23_C_0%	0,92	7,80
#14_B_0%	6,92	0,93	#24_C_65%	1,58	5,54

Para além das experiências 5 a 24 apresentadas na Tabela 4.1., foram realizadas as experiências com designação 1 a 4 e 25 e 26, mas devido a problemas técnicos

relacionados com os registos de temperatura não foi possível calcular as respetivas taxas de aquecimento.

4.2 RENDIMENTOS PIROLÍTICOS

Os rendimentos pirolíticos expressam a abundância relativa de produtos de pirólise e que são o *biochar*, os líquidos e os gases permanentes. Importa referir que neste trabalho foram quantificados experimentalmente a produção de *biochar* e de líquidos, dando a produção de gases permanentes determinada por diferença relativamente à massa de amostra de biomassa original. Na Tabela 4.2 são apresentados alguns valores de rendimento de produção de produtos de pirólise para as experiências realizadas. Na tabela é apresentado um ensaio com o *biochar* da instalação A, um ensaio da instalação B e os ensaios todos da instalação C. Da instalação A e B só foi apresentado um ensaio pois os restantes foram realizados à mesma temperatura e humidade não havendo diferenças significativas encontradas entre eles, na Tabela 6.2 que se encontra nos Anexo C é possível visualizar todos os rendimentos relativos a todos os ensaios realizados neste trabalho.

Tabela 4.2 – Rendimentos pirolíticos das diversas lamas a diferentes temperaturas e humidade.

	LM_A	LM_B	Lamas C							
Humidade [%]	0	0	0	15	45	65	0	15	45	65
Temperatura [°C]	450	410	400	400	400	400	500	500	500	500
Biochar [% m/m bs]	44	46	70	44	38	36	68	42	32	28
Bio-óleo [% m/m]	28	30	10	44	48	26	9	51	58	48
Gases [% m/m]	27	24	20	12	14	38	23	7	10	24

Analisando os resultados da Tabela 4.2, é possível observar que para diferentes condições (temperatura e humidade) foram obtidas diferentes percentagens de rendimentos pirolíticos. No geral, observa-se que para experiências de pirólise a uma temperatura mais baixa a percentagem de produção líquidos (condensados) é menor, por conseguinte a produção da fração sólida é maior. A produção de condensados no geral manteve-se no mesmo percentual para as lamas da instalação A e da instalação B, mas em relação ao rendimento de carbonizados (*biochar*) denota-se que há um aumento

quando se compara a instalação B com a instalação A, concluindo que o rendimento de carbonizados difere consoante o tipo de biomassa que é utilizado.

Relativamente às lamas da instalação C é possível observar que para diferentes humidades e temperatura denota-se alterações significativas no rendimento do biochar. A humidade fez com que a produção de condensados seja superior, pois a quantidade de água presente na matéria-prima nessa fração também é maior.



Figura 4.5 – Rendimentos fração líquida do ensaio da pirólise

É possível observar-se que na Figura 4.5 (a) existe uma tonalidade diferente, existindo dois materiais presentes com densidades diferentes comparando com a Figura 4.5 (b) há uma menor presença de condensados pois este foi uma experiência realizada com lamas com uma humidade de 0%. Na Figura 4.5 (b) é possível observar uma cor mais homogénea nos condensados, o que pode ser resultado de, neste caso, os condensados (bio óleo) resultantes da pirólise terem uma presença de água muito superior (65%) resultante do maior teor de humidade nas lamas.

Relativamente à fração sólida na Figura 4.6, é possível observar o *biochar* produzido numa das experiências verifica-se que o biochar apresenta uma tonalidade escura típica dos carbonizados de pirólise de biomassa.



Figura 4.6 – *Biochar* no final de um ensaio de pirólise lenta

A tonalidade e características macroscópicas do *biochar* não apresentam diferenças significativas para as diversas experiências, exceto a nível de granulometria. Na Tabela 4.2 é possível observar que a percentagem de produção de *biochar* (rendimento) se altera consoante as condições do processo. É possível observar que para uma humidade de 0% na lama há uma maior percentagem de *biochar* nas lamas da instalação C, quando comparado com os materiais provenientes das instalações A e B., o que se justifica em resultado do elevado conteúdo em cinzas nesta lama (Tabela 3.1) que resulta do facto de ser uma lama mista.

A grande quantidade de produção de *biochar* cerca de 70% das lamas da instalação C, em ambos os ensaios a 0% de humidade, este valor é superior ao referido na literatura, mas é necessário ter em conta que este *biochar* também tem uma quantidade de cinzas bastante elevada e que deriva da natureza das lamas (lamas mistas).

É possível observar que para teores de humidade mais elevadas, 45% e 65%, a percentagem de *biochar* produzido é muito menor em comparação com o observado a humidades mais baixas, o que se justifica em resultado da presença de água nas lamas biológicas utilizadas como matéria-prima.

Comparando os resultados obtidos a 400°C e a 500°C para o *biochar* produzido a partir de lamas da instalação C, no geral há uma diminuição do rendimento do *biochar* e consequentemente um aumento na produção de condensados com o aumento da temperatura. Desta forma, os resultados obtidos indicam que com o aumento da temperatura há uma diminuição do rendimento do *biochar* e aumento do rendimento de

condensados, tal como referido na literatura sobre pirólise de biomassa (Agrafioti et al., 2013) e (Hossain et al., 2011). Relativamente ao rendimento do *biochar* é possível concluir que a diminuição do rendimento é em média cerca de 3,5% em resultado dum aumento de temperatura de 400°C para 500°C.

Relativamente ao tempo de residência da biomassa no processo de pirólise, verifica-se que apesar das experiências com das lamas da instalação A, B e C serem realizadas com tempos de residência diferentes, com o *biochar* de A e B a apresentarem tempos de residência superiores (Tabela 4.1), não foi observada uma influência clara deste parâmetro sobre o rendimento de *biochar* para cada um dos tipos de lama; entre tipos de lama não se pode retirar uma conclusão sobre o efeito no rendimento de biochar, pois a matéria prima também apresenta características distintas.

Acerca deste assunto, Agrafioti et al. (2013) fizeram um estudo onde utilizaram também lamas provenientes de uma ETAR para a produção do *biochar*. As principais conclusões que se retiraram deste estudo foi que com o aumento da temperatura havia uma diminuição do rendimento de *biochar*, e que mesmo utilizando diferentes tempos de residência do sólido no processo de pirólise (30 min, 60 min e 90 min) não havia alteração no rendimento do *biochar*.

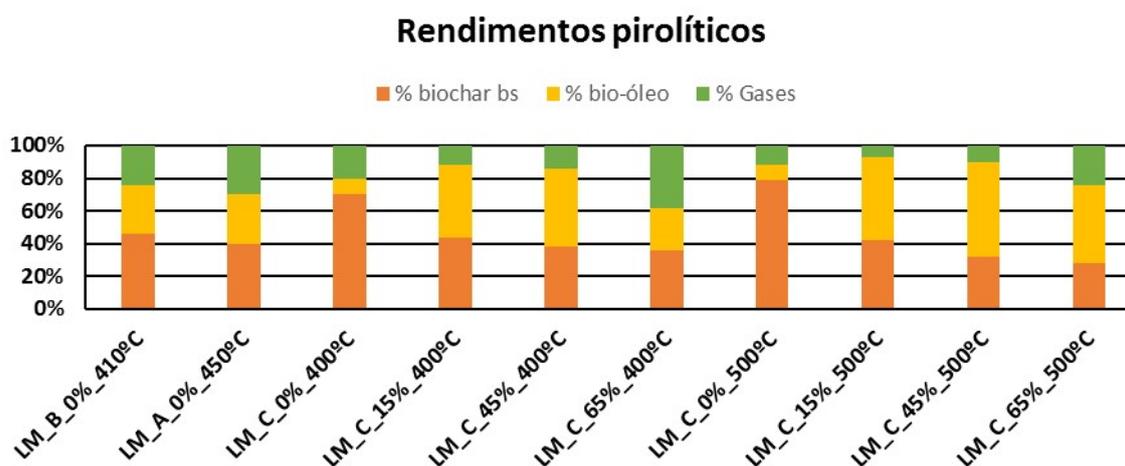


Figura 4.7 – Gráfico representativo dos rendimentos pirolíticos de diversos ensaios realizados com as lamas da instalação A, lamas da instalação B e da instalação C

Relativamente às diferenças encontradas para os rendimentos pirolíticos, Figura 4.7, para as lamas das três instalações estudadas é possível observar que as lamas da instalação C apresentam um maior rendimento de *biochar*, mas também são aquelas com maior

percentual de cinzas presentes na matéria-prima, o que está relacionado com a misturas de lamas primárias e secundárias. Em resumo, a composição das lamas afeta os rendimentos pirolíticos.

4.3 CINZAS

O valor da percentagem de cinzas no *biochar* é influenciada pela percentagem de cinzas presentes na matéria-prima, neste caso, as lamas. Para a determinação do teor de cinzas foi utilizado o método da norma DIN 51719, método semelhante à CEN/TS 14775.

A percentagem de cinzas no *biochar* varia de lama para lama (Tabela 4.3). Denota-se grandes diferenças, como se pode ver no *biochar* das lamas da instalação A o teor de cinzas é em média cerca de 42% massa, no *biochar* da instalação B é em média cerca de 52% massa em média, e o *biochar* da instalação C apresenta os valores mais elevados (a média das várias amostras é cerca de 93% massa de cinza). A explicação para estas diferenças de conteúdo em cinzas no *biochar* está relacionada com o conteúdo em cinza nas lamas que lhes deram origem, sendo que as lamas que apresentam mais cinzas são as da instalação C, e as que apresentam menor teor de cinzas são as da instalação B.

Para além disso, também outras propriedades como o teor de voláteis e as condições operatórias do processo de pirólise, em particular a temperatura, influenciam a fração relativa de cinzas no *biochar*, pois estas variáveis condicionam o teor de carbono orgânico. Por exemplo, as experiências #19 a #22 foram realizadas a temperaturas de cerca de 400°C e as experiências #23 a # 26 foram realizadas a temperaturas de cerca de 500°C, verificando-se que o *biochar* das experiências realizadas a temperaturas mais elevadas apresenta uma maior percentagem de cinzas.

Tabela 4.3 – Percentagem de cinzas presentes em cada amostra de *biochar* (amostra da instalação A: referência #3 a #12, amostra da instalação B: referência #13 a #18, instalação C: referência #19 a #26).

Referência da Experiência	Cinzas (% massa, média)	Desvio Padrão (% massa)	Referência da Experiência	Cinzas (% massa, média)	Desvio Padrão (% massa)	Referência da Experiência	Cinzas (% massa, média)	Desvio Padrão (% massa)
#3	47	0,05	#11	42	0,01	#19	90	0,01
#4	39	0,02	#12	40	0,01	#20	91	0,00
#5	45	0,01	#13	55	0,01	#21	89	0,02
#6	40	0,01	#14	52	0,01	#22	89	0,00

#7	42	0,01	#15	52	0,01	#23	96	0,01
#8	43	0,01	#16	55	0,01	#24	96	0,00
#9	44	0,01	#17	38	0,00	#25	96	0,00
#10	41	0,00	#18	42	0,01	#26	96	0,01

O conteúdo em matéria orgânica presente no *biochar* foi estimado por diferença relativamente ao conteúdo em cinzas (Eq. 3.5).

$$w_O (\%) = 100 - w_{zc} (\%) \quad \text{Eq. 3.5}$$

Verifica-se que o *biochar* produzido a partir das instalações A e B apresenta uma percentagem mais elevada de matéria orgânica quando comparado com o *biochar* formado a partir das lamas da instalação C (Tabela 4.4), o que se explica em resultado dos respetivos conteúdos em cinzas (Tabela 4.3).

Tabela 4.4 – Percentagem de matéria orgânica presentes em cada amostra de *biochar* (amostra da instalação A: referência #3 a #12, amostra da instalação B: referência #13 a #18, instalação C: referência #19 a #26).

Referência da Experiência	Matéria Orgânica (% massa)	Referência da Experiência	Matéria Orgânica (% massa)	Referência da Experiência	Matéria Orgânica (% massa)
#3	53	#11	58	#19	10
#4	61	#12	60	#20	9
#5	55	#13	45	#21	11
#6	60	#14	48	#22	11
#7	58%	#15	48	#23	4
#8	57%	#16	45	#24	4
#9	56%	#17	62	#25	4
#10	59	#18	58	#26	4

4.4 PH E CONDUTIVIDADE

O pH é um dos parâmetros mais importantes no contexto da aplicação do *biochar* no solo na perspetiva da correção das propriedades do solo. Os valores típicos do pH do *biochar*

encontram-se no intervalo de 8 a 11 (Lopez-Capel et al., 2016), sendo que este intervalo variar consoante a percentagem de cinza presente no *biochar* e o tipo de biomassa utilizada.

Na Tabela 4.5 e Figuras 4.8 e 4.9 são apresentados os resultados referentes aos valores obtidos para o pH e a condutividade elétrica das amostras de *biochar* produzidas. Verifica-se que os valores de pH se encontram na gama 8.86 a 12.27, sendo observadas diferenças de pH entre *biochar* produzido a partir de lamas de diferentes instalações.

O aumento da temperatura no processo de pirólise também parece estar na origem de *biochar* com um pH mais elevado (Brewer et al., 2014), o que pode explicar a diferença no *biochar* produzido a partir de lamas da instalação C a diferentes temperaturas (400°C e 500°C), sendo que o *biochar* produzido à temperatura mais elevada (500°C), experiências #23 a #26 apresentam um valor de pH mais elevado do que o *biochar* produzido a 400°C (experiências #19 a #22).

O aumento da temperatura causa a libertação de ácidos presentes na estrutura do *biochar* e conserva assim a característica alcalina do *biochar*. Desta forma, o aumento da temperatura conserva a porção inorgânica do material (as cinzas) e composta por óxidos metálicos. Esta cinza é um material alcalino, ou seja, vai fazer com que exista um aumento do pH do *biochar* (Lopez-Capel et al., 2016). Concluindo, o aumento da temperatura do processo de pirólise promove um aumento do pH do *biochar*, o qual também é influenciado pela percentagem de cinzas no biochar, como é possível observar na Relativamente às diferenças encontradas para os rendimentos pirolíticos, Figura 4.7, para as lamas das três instalações estudadas é possível observar que as lamas da instalação C apresentam um maior rendimento de *biochar*, mas também são aquelas com maior percentual de cinzas presentes na matéria-prima, o que está relacionado com a misturas de lamas primárias e secundárias. Em resumo, a composição das lamas afeta os rendimentos pirolíticos.

CINZAS

O valor da percentagem de cinzas no *biochar* é influenciada pela percentagem de cinzas presentes na matéria-prima, neste caso, as lamas. Para a determinação do teor de cinzas foi utilizado o método da norma DIN 51719, método semelhante à CEN/TS 14775.

A percentagem de cinzas no *biochar* varia de lama para lama (Tabela 4.3). Denota-se grandes diferenças, como se pode ver no *biochar* das lamas da instalação A o teor de cinzas é em média cerca de 42% massa, no *biochar* da instalação B é em média cerca de

52% massa em média, e o *biochar* da instalação C apresenta os valores mais elevados (a média das várias amostras é cerca de 93% massa de cinza). A explicação para estas diferenças de conteúdo em cinzas no *biochar* está relacionada com o conteúdo em cinza nas lamas que lhes deram origem, sendo que as lamas que apresentam mais cinzas são as da instalação C, e as que apresentam menor teor de cinzas são as da instalação B.

Para além disso, também outras propriedades como o teor de voláteis e as condições operatórias do processo de pirólise, em particular a temperatura, influenciam a fração relativa de cinzas no *biochar*, pois estas variáveis condicionam o teor de carbono orgânico. Por exemplo, as experiências #19 a #22 foram realizadas a temperaturas de cerca de 400°C e as experiências #23 a # 26 foram realizadas a temperaturas de cerca de 500°C, verificando-se que o *biochar* das experiências realizadas a temperaturas mais elevadas apresenta uma maior percentagem de cinzas.

Tabela 4.5 – Valores representativos do pH e Condutividade elétrica em cada ensaio

	Ensaio	pH	Condutividade elétrica (mS/cm)
Lamas da instalação A	#3	8,99	2,64
	#4	9,26	2,95
	#5	9,29	2,27
	#6	9,51	2,34
	#7	9,56	2,20
	#8	9,42	2,78
	#9	9,48	3,03
	#10	10,68	2,70
	#11	10,96	2,38
	#12	11,37	3,62
Lamas da instalação B	#13	11,01	5,33
	#14	11,68	5,22
	#15	11,67	5,00
	#16	11,07	2,8
	#17	8,86	0,87
	#18	10,86	2,52
Lamas da	#19	10,32	2,48

instalação C	#20	10,30	1,99
	#21	11,35	3,39
	#22	10,50	2,16
	#23	12,20	12,62
	#24	12,23	12,70
	#25	12,27	12,27

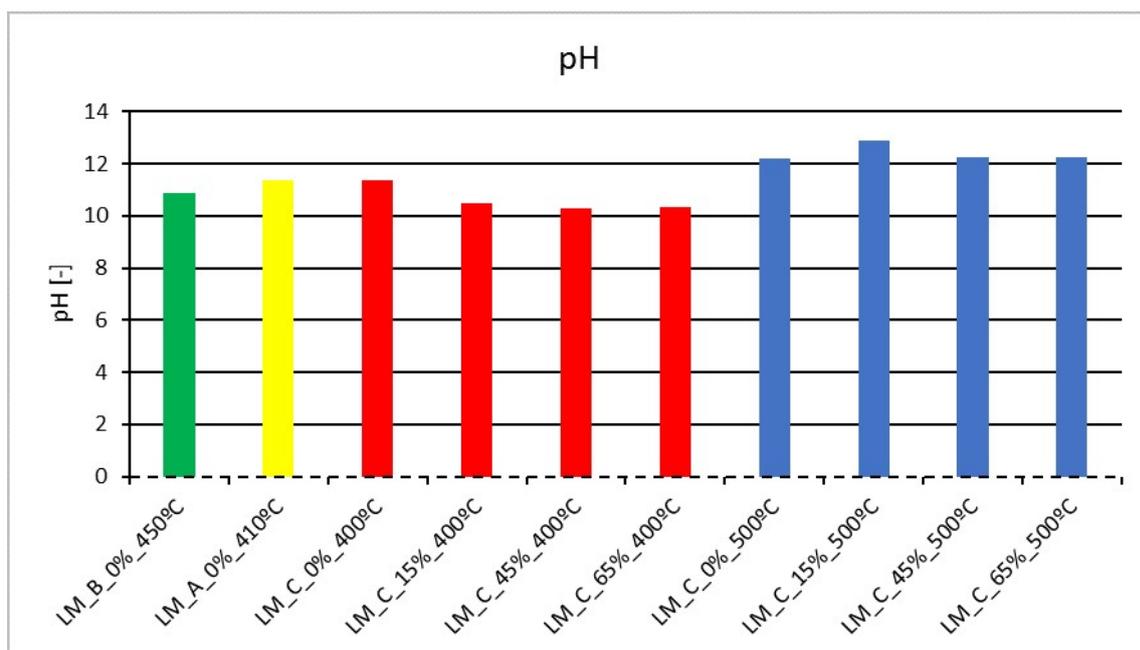


Figura 4.8 – Gráfico representativo do pH da solução de maceração dos diferentes carbonizados

Relativamente à condutividade elétrica, é possível visualizar no geral uma diferença significativa entre *biochar* produzido a diferentes temperaturas (e.g., Tabela 4.5, Figura 4.9). Verifica-se que com o aumento da temperatura de pirólise há um aumento da condutividade elétrica do *biochar*, tal como tem sido referido na literatura (Oh, Choi, & Shinogi, 2012) (Kloss et al., 2012). O valor da condutividade elétrica está relacionado com a quantidade de iões solúveis presentes no *biochar*, e a concentração destes iões parece aumentar com o aumento da temperatura, por exemplo em resultado do aumento da fracção de cinzas no biochar com o aumento da temperatura.

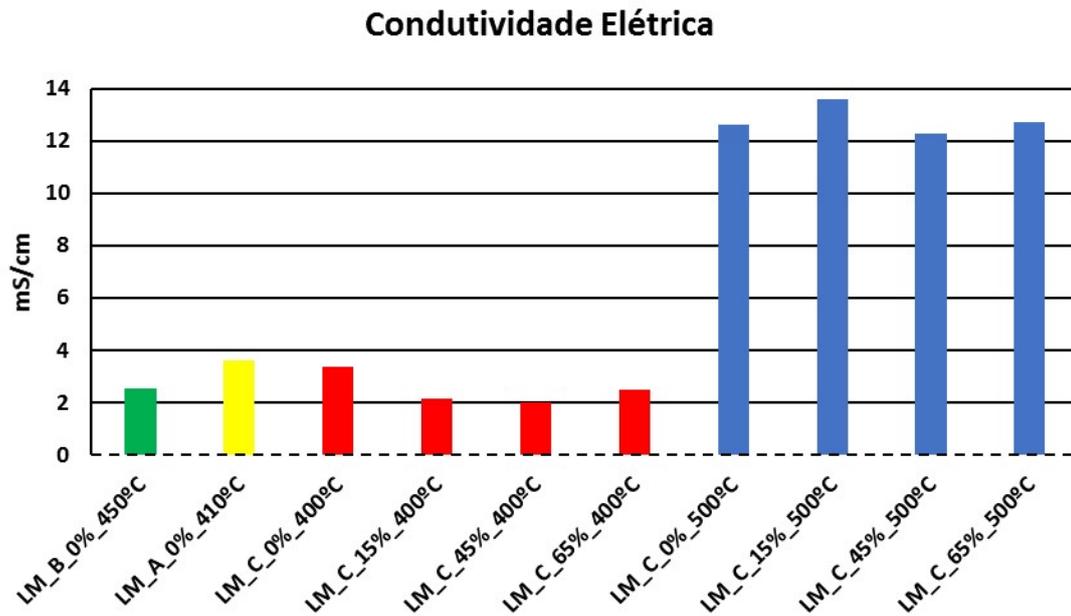


Figura 4.9 – Gráfico representativo da condutividade elétrica da solução de maceração proveniente dos carbonizados

Relativamente à condutividade elétrica é possível visualizar no geral uma enorme diferença quando se aumenta a temperatura. Onde podemos concluir que com o aumento da temperatura de pirólise há consequentemente um aumento da condutividade elétrica, vários estudos como o de (Oh, Choi, & Shinogi, 2012) e o de (Kloss et al., 2012), que afirmam o mesmo, logo podemos concluir que no geral o comportamento da condutividade elétrica está de acordo com a bibliografia.

Desta forma, o valor da condutividade elétrica está relacionado com a quantidade de iões solúveis presentes no *biochar*, estes iões diminuem com o aumento da temperatura. Estes minerais podem estar envolvidos com a matriz carbonácea através da transformação térmica do *biochar* (Downie, Crosky, & Munroe, 2009).

4.6 MASSA VOLÚMICA DO BIOCHAR

4.6.1 MASSA VOLÚMICA DO BIOCHAR A GRANEL

Na Figura 4.11 estão representados os valores que foram registados das medições da massa volúmica. É possível verificar que não existe uma grande amplitude entre ensaios.

O ensaio em que o *biochar* apresenta uma massa volúmica mais baixa é o ensaio realizado com as lamas da instalação A, a granulometria deste *biochar* (5mm-7mm) também pode afetar a sua massa volúmica a granel, grãos maiores fazem com que existe mais espaço livre entre os grãos do *biochar* e estes ocupem um maior volume, consequentemente diminuição da massa volúmica do *biochar*.

O *biochar* que apresenta uma maior massa volúmica a granel é o *biochar* proveniente das lamas da instalação B, a granulometria deste *biochar* visualmente ficava entre os 4mm-2mm de diâmetro.

Comparando os dados obtidos com os valores da literatura é possível afirmar que a massa volúmica a granel ou *bulk density* se encontra aproximadamente dentro do intervalo expectável.

Segundo (Lehmann & Joseph, 2015) os valores bibliográficos para *bulk density* devem encontrar-se entre 0,09 g/cm³ e 0,50 g/cm³. Observando os dados obtidos existem alguns ensaios dentro do intervalo e outros ligeiramente fora, os ensaios LM_A_0%, LM_C_15%_400°C, LM_C_45%_400°C e LM_C_15%_500°C apresentam valores dentro do intervalo como é possível verificar na Figura 4.10. Os restantes ensaios encontram-se ligeiramente fora desse intervalo, para valores superiores, mas não ultrapassam os 0,650g/cm³.

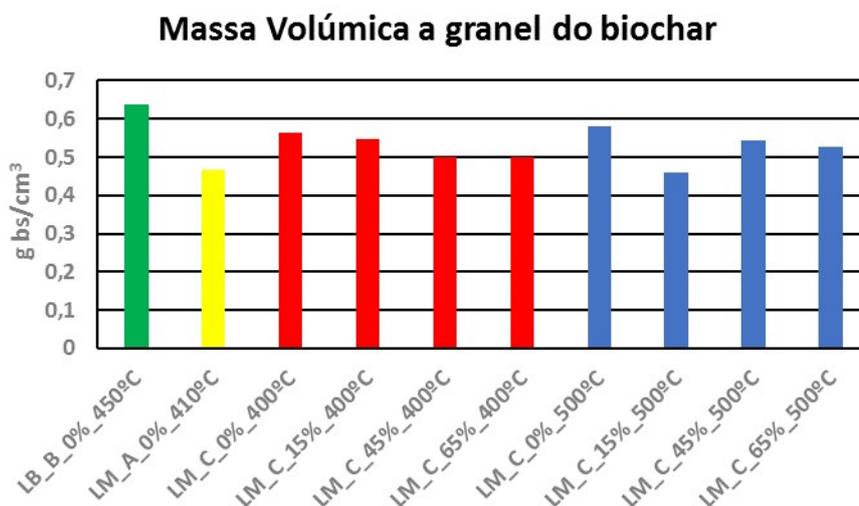


Figura 4.10 – Gráfico representativo da massa volúmica a granel.

Ao analisar a massa volúmica a granel do *biochar* do local C a 400°C também é possível observar que com o aumento da humidade contida na biomassa a qual se realizou o

ensaio a massa volúmica diminui gradualmente. Desta forma, podemos constatar que a humidade afeta de certa forma a massa volúmica do *biochar*. Na instalação C a 500°C também possível ver essa diminuição à exceção do ensaio a 15%, que diminui, mas acaba por diminuir demasiado obtendo uma massa volúmica a granel ainda mais baixa que os ensaios a 45% e 65% de humidade.

4.6.2 MASSA VOLÚMICA VERDADEIRA

Para análise da massa volúmica verdadeira foram utilizadas as lamas provenientes da instalação B e instalação C.

Como a matéria-prima utilizada para a produção de *biochar* provem de sítios diferentes é expectável que haja diferenças nas massas volúmicas verdadeiras da instalação B para a C. Observando a Figura 4.11 é possível verificar que a massa volúmica verdadeira da instalação B apresenta uma massa volúmica muito menor comparando com o *biochar* da instalação C.

A experiência do *biochar* de B apresenta valores tanto de granulometria <2mm como de maior ou igual a dois de cerca de 1,5 g bs/cm³, onde é possível também observar que não existe grande diferença de massa volúmica entre granulometrias. O que não acontece comparando o *biochar* da instalação C. Quando a granulometria é igual ou maior que 2mm esta apresenta uma massa volúmica mais baixa. Esta observação poderá estar relacionada com o número de poros, visto que numa granulometria maior a possibilidade de existir mais poros é maior, logo a densidade desse material será menor.

Segundo o estudo de (Brewer et al., 2014) a massa volúmica verdadeira aumenta com a temperatura o que não se verifica neste caso, com o aumento da temperatura de 400°C para 500°C é possível verificar que não existe grandes diferenças no geral. Todavia, é possível também observar que a granulometria do *biochar* de maior ou igual a 2mm apresenta um aumento da sua massa volúmica quando há um aumento da temperatura, é possível verificar esta situação na experiência 21 (LM_C_0%) a 400°C para a experiência 23 (LM_C_0%) a 500°C. Nos restantes ensaios não se observou este comportamento e uma das explicações encontradas é o facto de haver presença de humidade nas lamas biológicas utilizadas na pirólise.

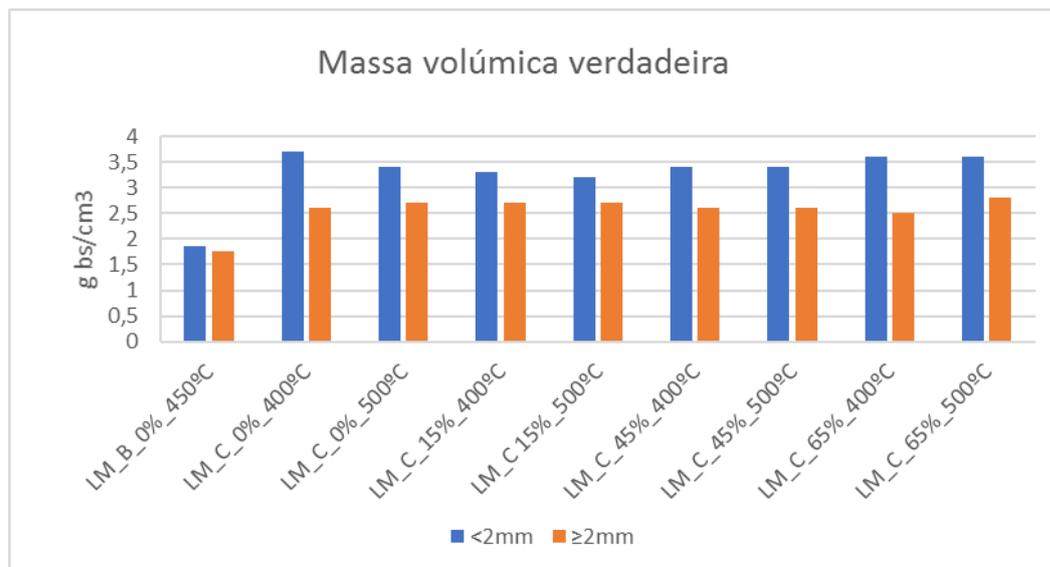


Figura 4.11 – Gráfico representativo da massa volúmica verdadeira

A massa volúmica verdadeira do *biochar* deve-se encontrar entre o intervalo 1,5 a 2 g/cm³ (Lehmann & Joseph, 2015). Comparando os valores obtidos com os valores bibliográficos pode-se concluir observando a Figura 4.11 que só a experiência LM_B_0% se encontra dentro do intervalo dos valores bibliográficos, tanto para uma granulometria menor que 2mm ou maior ou igual a 2mm.

Relativamente aos valores obtidos da massa volúmica do *biochar* da instalação C denota-se que para uma granulometria maior ou igual a 2 os valores de massa volúmica encontram-se mais próximos dos valores bibliográficos.

4.6.3 MASSA VOLÚMICA VERDADEIRA VERSUS MASSA VOLÚMICA

A densidade a granel depende da dimensão das partículas e do grau de compactação do enchimento. Relativamente à massa volúmica verdadeira esta é mais complexa e envolve uma maior precisão, pois esta tem em conta a porosidade da partícula e os espaços vazios existentes entre elas.

Observando a Figura 4.13 a massa volúmica verdadeira é consideravelmente superior do que a massa volúmica granel, o que já era expectável, porque a massa não tem em conta a porosidade do *biochar* e os espaços vazios entre partículas e a massa volúmica verdadeira define-se pela relação existente entre a massa dos materiais e o volume real, excetuando todos os espaços vazios e considerando que não existem poros fechados.

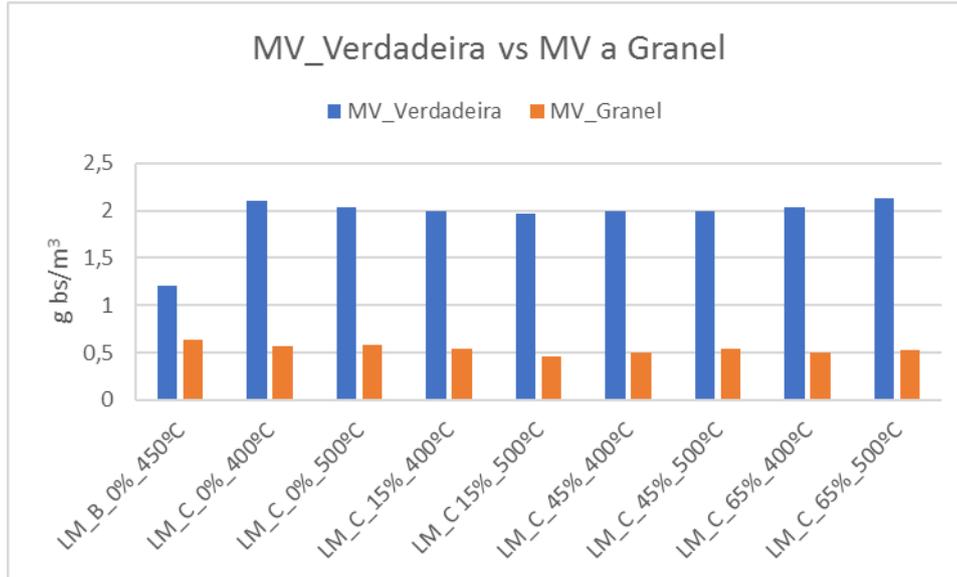


Figura 4.12 – Gráfico representativo da massa volúmica a granel versus massa volúmica verdadeira

4.7 GRANULOMETRIA

A composição granulométrica corresponde à distribuição das granulometrias por classes de tamanho. A granulometria influencia a mobilidade e o destino do *biochar* no solo, desta forma é necessário saber a quantidade e granulometria de maneira a obter maiores benefícios sem ocorrer lixiviação do *biochar* (Clough, Condon, Kammann, & Muller, 2013).

Relativamente a granulometria o método utilizado consistia em crivar o *biochar* com diferentes diâmetros de forma a saber-se a dispersão granulométrica de cada ensaio, e como estas deveriam de instalação para instalação, a diferentes humidades e diferentes temperaturas.

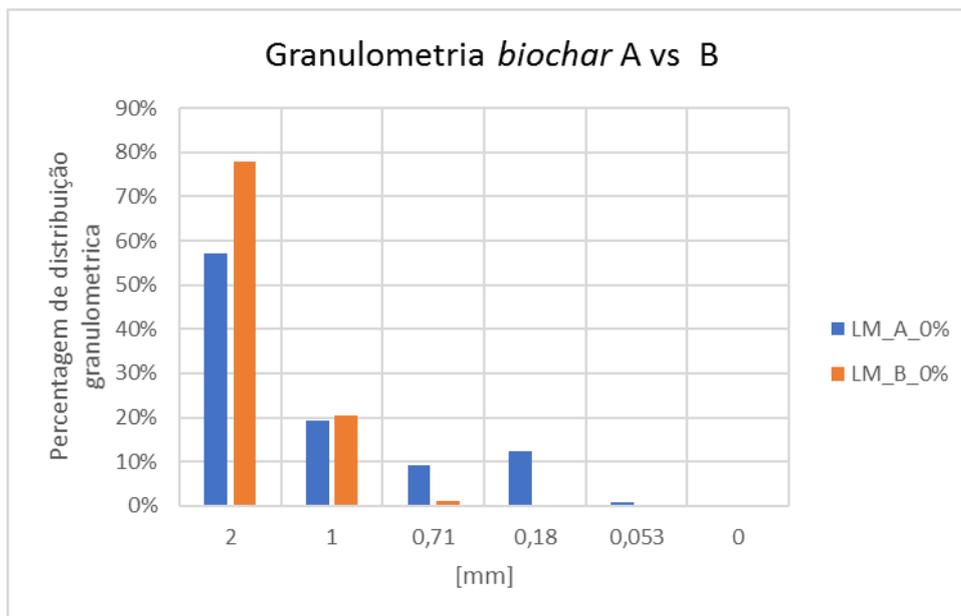


Figura 4.13 – Gráfico representativo da distribuição granulométrica do *biochar* das diferentes lamas (Local A e B)

Como a nível granulométrico não existiu grandes diferenças nas experiências feitas com as lamas da instalação A e lamas da instalação B é, então, representado na Figura 4.14 apenas uma experiência do *biochar* de cada instalação. Observando o gráfico é possível verificar que o *biochar* da instalação A tem uma maior variabilidade de granulometria em comparação ao *biochar* proveniente da instalação B.

Para um diâmetro igual ou superior a 2mm no carbonizado da instalação A, cerca de 57% do *biochar* é superior ou igual a esse diâmetro já no *biochar* da instalação B este valor é muito mais elevado, 78%. Em relação à granulometria de 1mm é possível observar-se que o *biochar* da instalação A tem quase a mesma percentagem de grãos com 1mm que o *biochar* da instalação B, cerca de 20% as duas, sendo que o local B tem valores um pouco superiores a 20%. A partir de <1mm o *biochar* da instalação B apresenta valores irrisórios, sendo que o *biochar* proveniente da instalação A ainda têm cerca de 10% em 0,71mm de diâmetro e cerca de 12% em 0,18mm. Nos diâmetros entre 0,053 e 0mm, nenhuma das duas apresenta valores exceto o local A que apresenta ainda 1% a 0,053mm de diâmetro.

Comparando os valores observados com a legislação, Decreto-Lei n.º 103/2015 de 15 de junho, e segundo estudos feitos por (Miranda et al., 2015) o ensaio que mais se encontra dentro dos parâmetros como um bom corretor alcalino é o *biochar* das lamas da instalação B a 0% de humidade, como é possível observar no gráfico da Figura 4.14.

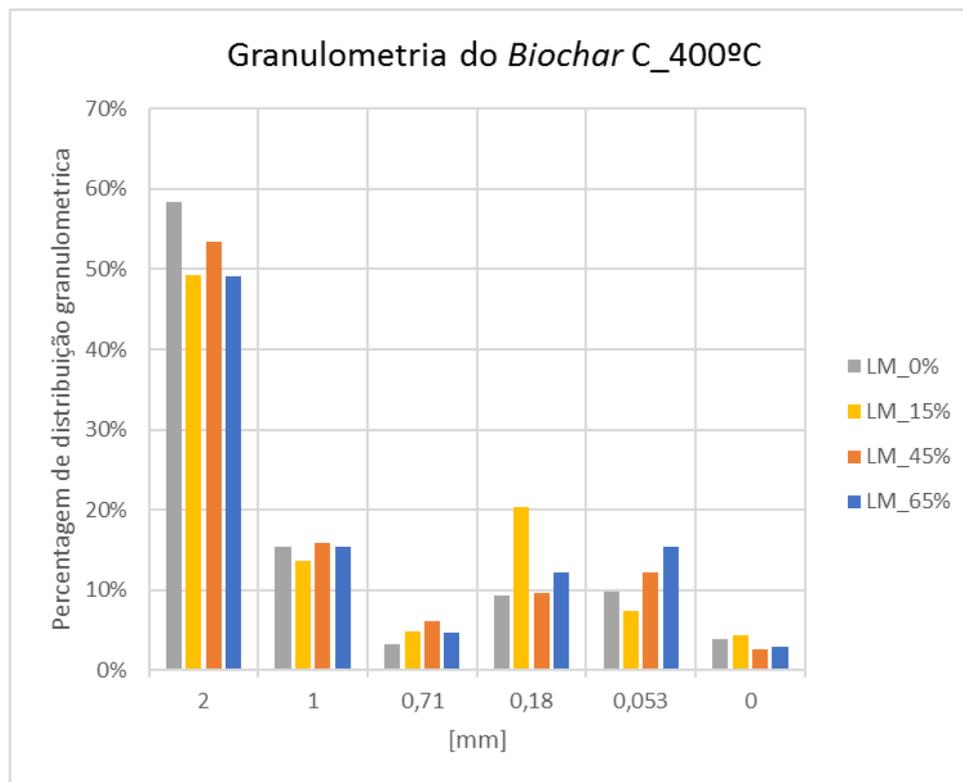


Figura 4.14 – Gráfico Representativo da distribuição granulométrica do *biochar* com matéria-prima proveniente da instalação C a 400°C

Relativamente ao *biochar* da instalação C, como já envolveram diferentes temperaturas e diferentes humidades demonstrou interesse em fazer uma comparação a nível de cada experiência pois estas apesar de serem à mesma temperatura apresentam humidades diferentes.

Observando o gráfico da Figura 4.14 é notório que cerca de 50% do *biochar* de todos os ensaios a 400°C tem um diâmetro superior a 2mm, à exceção das experiências LM_65% e LM_15%.

Relativamente ao diâmetro maior ou igual a 1mm todas as experiências se encontram próximos dos 15%. Na verdade, observando o gráfico elas não apresentam grandes diferenças a nível da dispersão granulométrica exceto a experiência LM_15% esta tem uma percentagem de 20% para diâmetro igual ou maior que 0,18mm.

É possível denotar que o ensaio a 0% de humidade a sua granulometria, cerca de 60%, é igual ou superior a 2mm. Para aplicação num solo esta seria a experiência que se encontra de acordo com o Decreto-Lei n.º 103/2015 de 15 de junho para um bom corretor alcalino.

Observando a Figura 4.14 e a Figura 4.15 é notório, diferenças relativamente à distribuição granulométrica pois a temperatura influencia a granulometria do material, e neste caso há uma diminuição da granulometria quando há um aumento da temperatura.

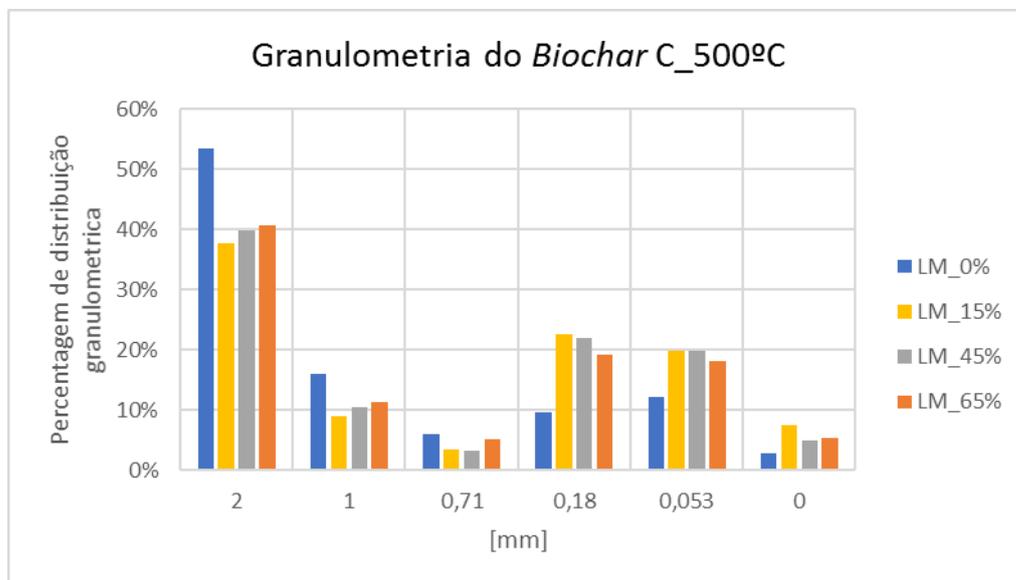


Figura 4.15 – Gráfico representativo da distribuição granulométrica do *biochar* com matéria-prima proveniente da instalação C a 500°C.

Considerando agora as experiências à temperatura de 500°C pode-se observar cerca de 50% do *biochar* de todos os ensaios tem um diâmetro maior ou igual a 2mm. A seguir com maior percentagem apresenta-se os diâmetros 0,18mm e 0,053mm, cerca de 20% do *biochar* tem um diâmetro maior ou igual a estes. É possível observar que cerca de 5% a 6% são considerados poeiras porque apresentaram um diâmetro <0,053mm, a explicação encontrada para estes valores é a elevada temperatura a que se deu estas experiências.

É de notar que a experiência LM_0% é a experiência com um diâmetro que mais se enquadra dentro dos parâmetros da legislação e dos valores bibliográficos que falavam no estudo de (Miranda et al., 2015).

Concluindo os ensaios que melhor se enquadram dentro dos parâmetros bibliográficos são os ensaios a uma humidade de 0%, desta forma é possível concluir que a humidade é um fator que influencia a granulometria do material.

5 CONCLUSÃO

No âmbito da realização desta dissertação efetuou-se o estudo de amostras de lamas biológicas e lamas mistas, num total de 3 tipos de lamas, provenientes do tratamento de efluentes líquidos na indústria da pasta e papel, nomeadamente as instalações designadas por A, B e C, na perspetiva da sua utilização para produção de *biochar* por pirólise. As características desta biomassa variam bastante, quer no que respeita a conteúdo em cinzas quer a conteúdo em humidade.

Realizou-se a operacionalização e teste de uma instalação laboratorial para uma análise exploratória das condições de pirólise de lamas biológicas em leito fixo (p.e., teor de humidade da biomassa, temperatura e taxa de aquecimento) para produção de *biochar*.

Verificou-se que as características físico-químicas das lamas e a temperatura de pirólise influenciam os rendimentos pirolíticos, i.e., a fracção de produtos *biochar*, líquidos e gases permanentes, assim como a propriedades do *biochar*, como sejam o teor de cinzas, pH e condutividade elétrica, granulometria e massa volumétrica a granel e verdadeira.

Uma combinação adequada das propriedades das lamas (biológicas e mistas) e da temperatura do processo de pirólise é da maior importância na determinação das propriedades do *biochar*.

Com o aumento da temperatura e das taxas de aquecimento foi possível observar uma diminuição do rendimento do *biochar*. O aumento da humidade das lamas causou uma diminuição no rendimento de produção de *biochar*. Estes resultados estão de acordo com a literatura.

O *biochar* proveniente das lamas da instalação C foi o que apresentou valores de pH e de condutividade elétrica mais elevados, o que poderá estar relacionado com o elevado conteúdo em cinzas, e que foi condicionado também pelo elevado teor de cinzas das lamas desta instalação. O *biochar* produzido a partir das lamas da instalação A e das lamas da instalação B mostrou alguma semelhança em termos de pH e condutividade eléctrica.

Relativamente à massa volúmica a granel, o *biochar* produzido a partir de lamas das 3 instalações apresenta valores que estão na gama referida na literatura, enquanto que relativamente à massa volúmica verdadeira, só o *biochar* produzido a partir de lamas da instalação B se encontrou dentro dos valores referidos na literatura.

Em relação à granulometria, verificou-se que o *biochar* produzido a partir de lamas secas apresentou valores adequados para colocar no solo, de acordo com o referido no Decreto-Lei n.º 103/2015 de 15 de junho.

Em resumo, o *biochar* produzido a partir de lamas do tratamento de efluentes líquidos apresentam algumas propriedades que poderão ter interesse do ponto de vista da sua aplicação para correção de algumas propriedades do solo, e portanto, do ponto de vista agronómico, como seja, por exemplo, a correção de pH em solos ácidos, assim como a disponibilidade de alguns nutrientes essenciais às plantas. No entanto verifica-se que há uma necessidade de refinar o processo de produção do *biochar* a partir das lamas, de modo a adequar as suas propriedades, e será necessário realizar uma avaliação mais detalhada das propriedades do *biochar*, nomeadamente no que respeita à sua composição química detalhada, assim como experiências de colocação no solo e caracterização do respetivo efeito.

5.1 TRABALHO FUTURO

O tópico deste trabalho mostrou-se bastante interessante e deverá ser mais explorado no futuro, uma vez que com este trabalho foi possível realizar algum avanço no conhecimento acerca das propriedades da matéria-prima, no caso as lamas do tratamento de efluentes líquidos, e das condições de operação adequadas para a produção de *biochar* a partir da pirólise de lamas. Será necessário agora realizar uma análise mais detalhada sobre a influência da matéria-prima e das condições de processo sobre as características do *biochar* produzido. Aprofundar o conhecimento sobre a influência da humidade da matéria-prima, granulometria da matéria-prima, assim como das condições de processo, como a temperatura e taxa de aquecimento, sobre as propriedades do *biochar*. Tendo em consideração que o objetivo é a produção de *biochar* para utilização como corretivo do solo, será importante obter informação sobre a composição em metais com relevância ambiental.

Tendo em consideração as necessidades energéticas do processo de pirólise, deverá analisada a integração da fração de produtos gasosos e líquidos, como recursos de energia para suportar o processo de pirólise.

Poderá ainda ser estendido o estudo da produção de *biochar* por pirólise a partir de outras matérias primas, como por exemplo biomassa florestal residual ou resíduos orgânicos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101(May), 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.010>
- Beck, D. A., Johnson, G. R., & Spolek, G. A. (2011). Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. *Environmental Pollution*, 159(8-9), 2111–2118. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.022>
- BiocharNow. (2016). Biochar Now - Slow Pyrolysis. Obtido 25 de Novembro de 2016, de <http://www.biocharnow.com/index.php/biochar/slow-pyrolysis>
- 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*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.059>
- Brunn, E., Cross, A., Hammond, J., Nelissen, V., Rasse, D. P., & Hauggaard-Nielsen, H. (2016). Biochar Carbon Stability and greenhouse gas emission. Em *Biochar in European Soils And Agriculture - Science And Practice* (pp. 165–183).
- Buss, W. (2014). Mobile organic compounds in biochar e A potential source of contamination e Phytotoxic effects on cress seed (*Lepidium sativum*) germination, 137, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.01.045>
- Campos, A. (2008). Carvão de Eucaliptos: Efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componetes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR; Tese Mestrado, Universidade Federal de Lavras
- Chan, K. . Y., & Xu, Z. H. (2009). Biochar-Nutrient Properties and their Enhancement. Em *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 67–84). London, UK: Earthscan. Obtido de <http://216.194.248.126/projects/book>
- Chhiti, Y., & Kemiha, M. (2013). Thermal Conversion of Biomass , Pyrolysis and Gasification : A Review. *The International Journal of Engineering And Siences (IJES)*, 2(3), 75–85. Obtido de www.theijes.com
- Clough, T. J., Condrón, L. M., Kammann, C., & Muller, C. (2013). A Review of Biochar and Soil Nitrogen Dynamics. *agronomy*, 275–293. <https://doi.org/10.3390/agronomy3020275>
- Commision, E. (2016). Sewage sludge - Waste - Environment - European Commission. Obtido 8 de Outubro de 2017, de <http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/>
- Conz, R. F. (2015). Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura.
- Demirbas, a. (2007). Combustion of Biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29(September 2013), 549–561. <https://doi.org/10.1080/009083190957694>
- Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, 72, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>
- Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. (2009). Physical Properties of Biochar. Em *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 13–32). London, UK.
- EBRN. (2016). European Biochar Research Network - supported by EU COST Action TD1107 Biochar as option for sustainable resource managment. Obtido de <http://cost.european-biochar.org/en/projects/map>
- Fernandes, P. (2015). *Estudo da Biomassa Florestal Residual Consumida em Centrais Termoelétricas* ; Tese de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- Forster, P., & Ramaswamy, V. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative

- Forcing. *Climate Change 2007: The physical science basis: Contribution of Working Group I in the Fourth Assessment Report of the IPCC*, 129–234.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A., & Nelson, P. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>
- Initiative, B. I. (2016). What Is Biochar? | International Biochar Initiative. Obtido 5 de Dezembro de 2016, de <http://www.biochar-international.org/biochar>
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Klasson, K. T. (2017). Biomass and Bioenergy Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results. *Biomass and Bioenergy*, 96, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.011>
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Othner, F., Liedtke, V., ... Soja, G. (2012). Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality Abstract - Special Section: Environmental Benefits of Biochar*, 41, 990–1000.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Seop, K., Yang, W., Park, Y., ... Hyun, S. (2013). Bioresource Technology Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. *Bioresource Technology*, 148, 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135>
- Lehmann, J., Gaunt, J., & Rondon, M. (2006). Biochar sequestration in terrestrial ecosystems - a review. Em *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* (pp. 403–427). <https://doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5>
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). Biochar for Environmental Management: An Introduction. *Science And Technology*, 1, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.forpol.2009.07.001>
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). *Biochar For Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge.
- Lerkkasemsan, N. (2016). Fuzzy logic-based predictive model for biomass pyrolysis. *Applied Energy*, 185, 1019–1030. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.105>
- Lopez-Capel, E., Zwart, K., Shackley, S., Postma, R., & Stenstrom, J. (2016). Biochar properties. Em *Biochar in European Soils And Agriculture - Science And Practice* (pp. 41–72).
- Masek, O., Ronsse, F., & Dickinson, D. (2016). Biochar production and feedstock. Em *Biochar in European Soils And Agriculture - Science And Practice* (pp. 17–40).
- Matovic, D. (2011). Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective. *Energy*, 36(4), 2011–2016. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.09.031>
- Miranda, N. de O., Costa, M. E., França, F. D., Pamplona, J., Lima, J., & Anchieta, O. (2015). Particle Size of Biochar Influencing Retention of Water and Nutrients in Three Soils of Chapada do Apodi, (84), 576–581.
- Mitchell, P. J., Helleur, R. J., Mitchell, P. J., Dalley, T. S. L., & Helleur, R. J. (2013). Preliminary laboratory production and characterization of biochars from lignocellulosic municipal waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99(January), 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.025>
- Neves, D. dos S. F. das. (2013). *Evaluation of thermochemical biomass conversion in fluidized bed*; Tese de Douturamento, Departamento de Ambiente e Ordenamento do Território, Universidade de Aveiro
- Nóbrega, Í. P. C. (2011). Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Agronomia,

Universidade Técnica de Lisboa

- Oh, T. K., Choi, B., & Shinogi, Y. (2012). Characterization of Biochar Derived from Three Types of Biomass, *57*(1), 61–66.
- Overend, R. (1999). Thermochemical Conversion of Biomass. *Renewable Energy Sources Charged With Energy From the Sun and Originated From Earth- Moon Interaction*, *78*, 252–258. Obtido de <http://sciencelinks.jp/j-east/article/199911/000019991199A0391864.php>
- Regina, K. (2011). Biochar Addition to Agricultural Soil Increased CH₄ Uptake and Water Holding Capacity – Results from a Short-Term Pilot Field Study, (January). <https://doi.org/10.1016/j.agee.2010.12.005>
- Ringer, M., Putsche, V., & Scahill, J. (2006). Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis. *Nrel/Tp-510-37779*, (November), 1–93. <https://doi.org/10.2172/894989>
- Shinya Yokoyama. (2008). *Thermochemical conversion of biomass*. *Asion Biomass Handbook*. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00109-1](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00109-1)
- Silva, E., Vieira, R., Martinez, J., Haikal, M., Rocha, M., & VilasBoas, C. (2012). Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis - Volume 1*, 1200.
- Smith, J. L., Collins, H. P., & Bailey, V. L. (2010). The effect of young biochar on soil respiration. *Soil Biology and Biochemistry*, *42*(12), 2345–2347. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.09.013>
- Steenwerth, K. L., Jackson, L. E., Calderón, F. J., Scow, K. M., & Rolston, D. E. (2005). Response of microbial community composition and activity in agricultural and grassland soils after a simulated rainfall. *Soil Biology and Biochemistry*, *37*(12), 2249–2262. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.02.038>
- Steiner, C. (2016). Considerations in Biochar Characterization. Em *Agricultural & Environmental Applications of Biochar* (pp. 87–100).
- van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K. Y., Downie, A., Rust, J., ... Cowie, A. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, *327*(1), 235–246. <https://doi.org/10.1007/s11104-009-0050-x>
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, a C., Van Der Velde, M., & Diafas, I. (2010). *Biochar application to soils: a critical review of effects on soil properties, processes and functions*. *JRC Scientific and technical Report*. <https://doi.org/10.2788/472>
- Williams T. Paul; Besler Serpil. (1996). The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *1481*(96), 6–7.
- Zieli, A., Oleszczuk, P., Charmas, B., & Skubiszewska-zi, J. (2015). Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *112*, 201–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.025>

Anexo A – Protocolo da determinação de cinzas

Determinação de Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas foi utilizada a DIN 51719 sendo que este é um método semelhante à CEN/TS 14775 a versão inglesa “Solid biofuels – Method for the determination of ash content”.

As cinzas são consideradas a massa do resíduo inorgânico que resta após a ignição de um combustível (neste caso, *biochar*) em condições especificadas, expresso em percentagem da massa da matéria seca em combustível (*biochar*).

O teor de cinzas é determinado pelo cálculo da massa do resíduo remanescente após a amostra ser aquecida no ar sob condições de tempo rigidamente controladas, peso e equipamento da amostra, especificações para temperatura controlada de (550 ± 10) °C.

Procedimento:

Coloque os cadinhos na mufla fria. Aqueça a amostra na mufla de acordo com a taxa de aquecimento seguinte.

1. Aquecer a mufla com amostra proveniente da determinação de humidade a 105°C, cerca de 1 g, por patamares de 150, 200 e 250 °C a 50 °C/10 min, permanecendo por 1 h após atingir os 250 °C.
2. De seguida, aquecer à mesma taxa de aquecimento por patamares de 300, 350, 400, 450, 500 e 550 °C até perfazer as 4h do ensaio.

Tabela 6.1 – Tabela referente ao tempo e temperaturas nos diferentes patamares de aquecimento da mufla.

Tempo [min]	Temperatura [°C]
0	0
10	150
20	200
30	250
40	250
50	250
60	250
70	300
80	350
90	400

100	450
110	500
120	550
240	550

3. Remova os cadinhos da mufla. Deixar o cadinho e o seu conteúdo arrefecer numa placa resistente ao calor por 5 a 10 min, depois disso transfira-o para um exsiccador.
4. Pese os cadinhos à temperatura ambiente;
5. Calcule o teor de cinzas pela fórmula,

$$W_{zc} (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

m_i : massa do cadinho + *biochar* antes da mufla

m_f : massa do cadinho + *biochar* depois da mufla

Anexo B – Protocolo da determinação do pH e da condutividade elétrica

O pH

Para a determinação do pH foi utilizada a ISO 10390:2005. Este International Standard especifica um método instrumental para a determinação do pH usando um eletrodo de vidro em um 1:5 (fração volúmica) de uma suspensão de solo (neste caso foi *biochar*) na água (pH em H₂O). Também é possível medir o pH numa solução de KCL (cloreto de potássio) ou em cloreto de cálcio (CaCl₂).

Reagente

1. Água, com uma condutividade elétrica específica que não ultrapasse o valor de 0,2 mS/m a 25°C, para tal neste estudo foi utilizada água bi-distilada;
2. Solução de Cloreto de potássio (c(KCl)=0,1 mL)

Dissolver 7,456 g de cloreto de potássio e dissolva em 1000mL de água a 20°C. A condutividade elétrica específica da solução é 1290 mS/M a 25°C.

Materiais:

- Medidor de pH;
- Balança analítica;
- Máquina de agitação;
- Um frasco com capacidade de 250mL.

Procedimento:

1. Pegue numa porção de amostra de cerca de 5 gramas e coloque dentro de um frasco;
2. Adicione 5 vezes o volume dessa amostra em água, ou seja, 20 mL de água bidestilada.
3. Coloque o frasco fechado no agitador mecânico e agite a amostra no frasco com a água por 60min ± 10 min.
4. Deixe repousar 10 min e de seguida, passe para um copo de vidro clarificado e faça a medição da condutividade elétrica usando o eletrodo;
5. Registe os valores.

A condutividade elétrica

Para a determinação da condutividade elétrica foi utilizada a ISO 11265:1994. Este International Standard especifica um método instrumental para a determinação da condutividade elétrica em um 1:5 (fração volúmica) de uma suspensão de *biochar* na água (pH em H₂O). Também é possível medir a condutividade elétrica numa solução de KCL (cloreto de potássio).

Reagentes

1. Água, com uma condutividade elétrica específica que não ultrapasse o valor de 0,2 mS/m a 25°C, para tal neste estudo foi utilizada água bi-destilada;
2. Solução de Cloreto de potássio (c(KCl)=0,1 mL)

Dissolver 7,456 g de cloreto de potássio e dissolva em 1000mL de água a 20°C. A condutividade elétrica específica da solução é 1290 mS/M a 25°C.

Materiais

- Medidor de condutividade;
- Balança analítica;
- Máquina de agitação;
- Um frasco com capacidade de 250mL.

Procedimento

Use a fração das partículas da amostra menores do que 2mm de acordo com o pré-tratamento de amostras da ISO 11464.

1. Pese 5gramas da amostra pré tratada e transfira para o frasco, adicione 20 mL de água bidestilada, feche o frasco;
2. Coloque o frasco na máquina de agitação e deixe agitar durante 60 min;
3. Deixe repousar por 10 min;
4. Passe para um copo de vidro clarificado e faça a medição da condutividade elétrica usando o condutivímetro;
5. Registe os valores.

Anexo C – Rendimentos pirolíticos de todos os ensaios

Tabela 6.2 – Rendimentos pirolíticos, tempo de residência e taxas de aquecimento de todos os ensaios

Ensaio	%Biochar	% Líquido	% Gás	Tempo de Residência (h)	Taxa de aquecimento (°C/min)
#4_A_0%	46%	13%	41%	-	-
#5_A_0%	45%	4%	50%	5,80	1,43
#6_A_0%	45%	15%	40%	6,90	1,20
#7_A_0%	47%	15%	38%	7,67	1,07
#8_A_0%	45%	40%	15%	6,50	1,27
#9_A_0%	44%	28%	27%	8,50	0,76
#10_A_0%	43%	34%	23%	2,75	2,47
#11_A_0%	45%	39%	16%	4,25	1,64
#12_A_0%	46%	30%	24%	4,33	1,57
#13_B_0%	42%	29%	29%	5,83	1,21
#14_B_0%	38%	24%	38%	6,92	0,93
#15_B_0%	40%	33%	27%	2,50	3,13
#16_B_0%	40%	30%	30%	4,92	1,50
#17_B_0%	46%	24%	30%	3,33	1,96
#18_B_0%	46%	30%	24%	1,83	3,42
#19_C_65%	36%	26%	38%	0,92	7,80
#20_C_45%	38%	48%	14%	1,08	6,33
#21_C_0%	70%	10%	20%	1,00	6,73
#22_C_15%	44%	44%	12%	0,94	6,55
#23_C_0%	68%	9%	23%	0,92	7,80
#24_C_65%	28%	48%	24%	1,58	5,54
#25_C_45%	32%	58%	10%	-	-
#26_C_15%	42%	51%	7%	-	-