



**Ana Paula Valinho Perdigão Martins**

Licenciada em Ciências Biológicas

**Carbonização Tradicional e Hidrotérmica como  
Tecnologias de Valorização Económica e  
Energética para Frações Poliméricas de  
Resíduos Sólidos Urbanos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia

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

Co-orientador: Andrei Figueiredo Prates Longo, FCT/UNL



Junho/2021



## **Direitos de Cópia**

**“Carbonização tradicional e hidrotérmica como tecnologias de valorização económica e energética para frações poliméricas de resíduos sólidos urbanos.”**

Copyright ©, Ana Paula Valinho,

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

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



*“Segue o teu destino,  
Rega as tuas plantas,  
Ama as tuas rosas.  
O resto é a sombra  
De árvores alheias.*

*A realidade  
Sempre é mais ou menos  
Do que nós queremos.  
Só nós somos sempre  
Iguais a nós-próprios”*

*Ricardo Reis (Fernando Pessoa)*



## Dedicatórias e Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao meu pai, à minha irmã e à minha avó, por todo o amor, incentivo, força e confiança que eles sempre depositaram em mim. São as pessoas mais importantes da minha vida e os responsáveis por encher meu coração de amor e de paz. Agradeço todos os dias por ter vocês três como minha família, como a minha luz.

Segundo, gostaria de agradecer à minha orientadora, e mais do que isso, inspiração e amiga, Professora Maria Margarida Gonçalves, a qual me fez ter ainda mais paixão pela área de Bioenergia e com a qual pude aprender imensamente.

Meu muito obrigada aos parceiros de laboratório: meu co-orientador Andrei Longo, Ricardo Correia e Catarina Viegas pelo dia-a-dia e por todo o companheirismo que sempre me deram nessa nossa jornada de pesquisa. Agradeço também a oportunidade de ter tido dois anos ao lado dos meus colegas de mestrado, que viraram amigos e em especial à Bruna Petry, que se tornou minha parceira de laboratório e de aventuras, uma amizade que sei que será para sempre.

Agradeço a todos os meus amigos do Brasil, os quais são meus maiores motivadores e meu grande abrigo. Em especial: Tata, Ilan, Bia, Ju, Dani, Laura, Pedro, Rê e família, Brício, Livia, Yayá, Clari, Felipinho, Ailton, Ingrid, Diego, Tati, Jaque, Gabi e Rayanne, dentre tantos outros que ocupam meu coração. Todo meu carinho também para meus compadres Arthur e Bruna, Carol e Márcio e à afilhada mais linda que poderia sonhar em ter, Clarinha.

Aos meus amigos de Portugal, que tornaram Lisboa um verdadeiro lar para mim e se fizeram de família nos momentos em que mais precisei: Saboya, Fernando, Catarina, Francisco, Cristina, Gê, Cindy, Marcelo, Breno, Carina, Paula, Nat e Jéssica.

A todos os amigos que fiz enquanto trabalhava e estudava ao mesmo tempo, compartilhando muitos momentos maravilhosos, em especial Jess, Lore, Yago, Tainah, Tay e Dan.

Aos meus amigos e colegas da Ciclus e da Vereda, minhas últimas empresas no Brasil, que sempre me estimularam. Parceiros de trabalho para a vida.

Aos Laboratórios REQUIMTE e à Universidade do Minho por toda a colaboração com a minha dissertação e à empresa CITRI por ter fornecido a matéria-prima para o estudo. Agradeço também à Catarina Nobre por ter auxiliado sempre que possível.

E, em especial, dedico essa dissertação à minha mãe, que sei que estava ao meu lado o tempo todo espiritualmente, me dando forças nos momentos mais difíceis e comemorando agora comigo lá do céu a realização de um sonho. À minha mestra, com carinho.



## Resumo

Os combustíveis derivados de resíduos (CDRs) são materiais heterogêneos compostos por materiais lenhocelulósicos e poliméricos, que razões de baixa qualidade combustível e excesso de oferta, acabam por ser frequentemente depositados em aterro. Esta não é uma solução sustentável pelo que é crucial avaliar formas alternativas de valorização destes recursos.

O presente trabalho teve como objetivo comparar três tratamentos termoquímicos (carbonização tradicional, carbonização hidrotérmica e tratamento hidrotérmico) como tecnologias de obtenção de carvões a partir de um CDR polimérico com 30% de carbono e um poder calorífico inferior (PCI) de 9,7 MJ/kg, características pouco adequadas à sua valorização energética.

Foram realizadas carbonizações tradicionais a 400°C, 450°C e 500°C, durante 30 min, carbonizações hidrotérmicas a 250°C e 300°C, durante 60 min e tratamento hidrotérmico a 250°C e 60 min, dos carvões produzidos a 450°C e 500°C.

Estes processos permitiram aumentar a densidade aparente, teor de carbono e poder calorífico dos carvões relativamente ao CDR original. A carbonização tradicional produziu carvões com PCI entre 14,6 MJ/kg e 25,3 MJ/kg, mas verificou-se sempre um aumento do teor de cloro. A carbonização hidrotérmica permitiu obter carvões com PCI de 23 MJ/kg sem aumento do teor de cloro. O tratamento hidrotérmico de carvões obtidos a 450°C e 500°C, reduziu o seu teor de cloro, e aumentou o teor de carbono e poder calorífico do carvão produzido a 500°C.

Os carvões produzidos foram ainda avaliados como adsorventes e como aditivos de solos, mediante ensaios de adsorção de azul de metileno e de alaranjado de metilo bem como ensaios de germinação de alface, agrião e coentros, na presença de lixiviados dos carvões, a fim de demonstrar possibilidades de valorização do material.

Os resultados demonstraram que os carvões apresentaram propriedades combustíveis superiores ao CDR original, com exceção do teor de cinzas, e têm um bom potencial de valorização como adsorventes de espécies catiónicas ou em aplicações agronómicas para melhoramento de solos pobres.

**Palavras-chave:** Resíduos poliméricos, CDR, carbonização, carbonização hidrotérmica, biocarvão, resíduos industriais



## Abstract

Refuse Derived Fuels (RDFs) are heterogeneous materials composed of lignocellulosic and polymeric materials that for reasons of low fuel quality and excess supply, end up being frequently disposed of in landfills. This is not a sustainable solution, so it is crucial to evaluate alternative ways of valuing these resources.

The present work aimed to compare three thermochemical treatments (traditional carbonization, hydrothermal carbonization and hydrothermal treatment) as technologies for obtaining chars from a polymeric RDF with 30% carbon and a low heating value (LHV) of 9.7 MJ /kg, characteristics that are not suitable for its energy recovery.

Traditional carbonizations were carried out at 400°C, 450°C and 500°C for 30 min, hydrothermal carbonizations at 250°C and 300°C for 60 min and hydrothermal treatment at 250°C and 60 min of the chars produced at 450°C and 500°C.

These processes allowed to increase the apparent density, carbon content and calorific value of the chars when compared to the original RDF. Traditional carbonization produced chars with LHV between 14.6 MJ/kg and 25.3 MJ/kg but there was always an increase in the chlorine content. The hydrothermal carbonization allowed to obtain chars with LHV of 23 MJ/kg without increasing the chlorine content. The hydrothermal treatment of chars obtained at 450°C and 500°C reduced its chlorine content, and increased the carbon content and calorific value of the char produced at 500°C.

The produced chars were also evaluated as adsorbents and as soil additives, by adsorption tests for methylene blue and methyl orange, as well as germination tests for lettuce, cress and coriander, in the presence of leachate from the chars, in order to demonstrate economic valuation, that is, of the material.

The results showed that the chars had fuel properties when compared to the original RDF, except for ash content, and have a good potential for valorization as adsorbents of cationic species or in agronomic applications for improving poor soils.

**Keywords:** Polymeric waste, RDF, carbonization, hydrothermal carbonization, biochar, industrial wastes



# Índice

Direitos de Cópia .....	iii
Dedicatórias e Agradecimentos .....	vii
Resumo .....	ix
Abstract .....	xi
Índice de Figuras .....	xvii
Índice de Tabelas .....	xix
Listas de abreviaturas, siglas e símbolos.....	xxi
Capítulo 1 - Introdução .....	23
1.1 Resíduos, Energia e Economia Circular .....	23
1.2 Produção e Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos.....	24
1.2.1 Tipologias de Resíduos Sólidos Urbanos.....	24
1.2.2 Estatísticas de Produção de Resíduos Sólidos Urbanos.....	26
1.2.3 Metodologias de Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos.....	30
1.3 Tecnologias de Conversão de Resíduos Heterogéneos .....	35
1.3.1 Tratamentos Termoquímicos .....	35
1.3.1.1 Pirólise .....	36
1.3.1.2 Gaseificação .....	37
1.3.1.3 Carbonização.....	37
1.3.1.4 Carbonização Hidrotérmica.....	38
1.4 Processos de Valorização de RSU.....	39
1.4.1 Triagem e Separação .....	39
1.4.2 Valorização Material .....	40
1.4.2.1 Componente Mineral.....	40
1.4.2.2 Componente Lenhocelulósica .....	41
1.4.2.3 Componente Polimérica.....	42
1.4.3 Valorização Energética .....	44
1.4.3.1 Componente Lenhocelulósica .....	44
1.4.3.2 Componente Polimérica.....	45
1.5 Motivações da Tese .....	46
1.6 Objetivos e Estrutura da Dissertação .....	47
Capítulo 2 - Materiais e Métodos .....	48

2.1 Caracterização das Amostras dos Resíduos .....	48
2.1.1 Identificação das Amostras .....	48
2.2 Carbonização .....	49
2.2.1 Ensaio de Carbonização Tradicional .....	50
2.2.2 Ensaio de Carbonização Hidrotérmica .....	50
2.2.3 Tratamento Hidrotérmico do Carvão Tradicional .....	50
2.3 Caracterização das Matérias-primas e dos Carvões .....	51
2.3.1. Análise Imediata .....	51
2.3.1.1 Teor de Humidade .....	51
2.3.1.2 Teor de Matéria Volátil .....	52
2.3.1.3 Teor de Cinzas .....	52
2.3.1.4 Teor de Carbono Fixo .....	52
2.3.2 Análise Elementar .....	53
2.4 Composição Mineral da Matéria-prima e dos Carvões .....	53
2.5 Balanços Mássicos e Energéticos .....	53
2.6 Poder Calorífico .....	54
2.7 Densidade / Densidade Aparente .....	54
2.8 Carência Química de Oxigênio (CQO) .....	54
2.9 Fenólicos Totais .....	55
2.10 Sólidos Totais, Voláteis e Fixos .....	55
2.11 Extração da Fração Orgânica (Soxhlet) .....	57
2.12 Ativação do Carvão com KOH .....	57
2.13 Adsorção com Azul de Metileno .....	58
2.14 Adsorção com Alaranjado de Metilo .....	59
2.15 Capacidade de Retenção de Água .....	60
2.16 Ensaio de Germinação .....	61
Capítulo 3 - Resultados e Discussão .....	63
3.1 – Caracterização da Amostra de CDR da CITRI .....	63
3.2 – Rendimentos de Carbonização Tradicional, Carbonização Hidrotérmica e Tratamento Hidrotérmico .....	65
3.3 – Densidade Aparente dos Carvões .....	70
3.4 – Caracterização e Poder Calorífico das Amostras .....	72
3.5 – Caracterização e Composição das Águas de Processo .....	89
3.6. Balanços Mássicos e Energéticos .....	94
3.7 – Propriedades da amostra de CDR e dos Carvões obtidos .....	96

3.7.1 – Ensaios de Descontaminação e Ativação dos Carvões obtidos .....	96
3.7.1.1 – Extração Soxhlet com Acetona .....	96
3.7.2 – Ativação dos carvões com KOH e ensaios de adsorção .....	98
3.7.2.1 – Ensaios de Adsorção com Azul de Metileno.....	99
3.7.2.2 – Ensaios de Adsorção com Alaranjado de Metilo.....	103
3.7.3 – Ensaios da Capacidade de Retenção de Água dos Carvões .....	105
3.7.4 – Lixiviação de Componentes Orgânicos e Inorgânicos .....	107
3.7.5 – Ensaios de Germinação de Sementes de Alface, Agrião e Coentro.....	109
Capítulo 4 - Conclusão .....	118
Capítulo 5 - Bibliografia.....	121
Capítulo 6 – Anexos .....	131



## Índice de Figuras

Figura 1.1: Composição típica de lixo doméstico residual em países desenvolvidos [Fonte: estudo BKV, 2019].	25
Figura 1.2: Caracterização dos RU produzidos em Portugal em 2019 (APA, 2020).	26
Figura 1.3: Produção de plásticos na Europa e no mundo.	27
Figura 1.4: Evolução da produção de RU e capitação anual em Portugal Continental.	27
Figura 1.5: Destino direto de Resíduos Urbanos e sua gestão no período de 2015 a 2019.	28
Figura 1.6: Destinos Finais dos resíduos geridos pelos SGRU no ano de 2019, com base no EUROSTAT - Guidance on municipal waste data collection.	29
Figura 1.7: Status do tratamento de resíduos na Europa em 2014 (Fonte: Spohn, 2018).	30
Figura 1.8: Diagrama de Processos de Gestão de Resíduos (Fonte: Euroseparadora, 2020).	31
Figura 1.9: Cadeia de processo da reciclagem termoquímica de resíduos para matérias-primas químicas (Adaptação de Stapf, 2020).	32
Figura 1.10: Exemplos de tecnologias de tratamento para valorização de Resíduos Sólidos Urbanos. (Fonte: adaptado de Hamzah, 2017).	36
Figura 1.11: Destino dos plásticos produzidos na Europa (Fonte: PlasticsEurope e Eurostat).	42
Figura 1.12: Evolução do tratamento de resíduos plásticos pós-consumo nos últimos anos.	43
Figura 1.13: Resíduos de embalagens produzidos, reciclados e valorizados em Portugal.	43
Figura 2.1: Amostra do CDR utilizado no estudo.	48
Figura 2.2: Amostra do CDR após ter sido triturada e crivada a 500 µm.	49
Figura 2.3: Esquema do Ensaio de Germinação.	62
Figura 3.1: Amostra de CDR utilizada.	63
Figura 3.2: Resíduos que não foram carbonizados a 400°C, 450°C e 500°C, respetivamente, no período de 30 min. Observa-se principalmente alumínio e fibras de vidro.	69
Figura 3.3: Carvões triturados e crivados, obtidos a partir da Carbonização Tradicional a 400°C, 450°C e 500°C.	69
Figura 3.4: Carvões triturados e crivados, obtidos a partir da Carbonização Hidrotérmica a 250°C e 300°C.	69
Figura 3.5: Carvões triturados e crivados, obtidos a partir do tratamento hidrotérmico a 250°C dos carvões tradicionais de 450°C e 500°C.	70
Figura 3.6: Densidade aparente das amostras (g/l).	71
Figura 3.7: Diferença do Teor de Humidade (%) entre o CDR e os carvões.	74
Figura 3.8: Diferença do Teor de Matéria Volátil entre o CDR e os carvões.	75
Figura 3.9: Diferença do Teor de Cinzas entre o CDR e os carvões.	76
Figura 3.10: Diferença do Teor de Carbono Fixo entre o CDR e os carvões.	77
Figura 3.11: Composição imediata em % do CDR e dos carvões gerados.	78
Figura 3.12: Composição de Carbono (C) em % nas amostras.	79
Figura 3.13: Composição de Azoto (N) em % nas amostras.	79
Figura 3.14: Composição de Hidrogénio (H) em % nas amostras.	80

Figura 3.15: Composição de Enxofre (S) em % nas amostras.....	80
Figura 3.16: Composição de Oxigênio (O) em % nas amostras.....	81
Figura 3.17: Composição elementar em % do CDR e dos carvões gerados. ....	81
Figura 3.18: Diagrama de van Krevelen da amostra de CDR e dos carvões obtidos por carbonização tradicional, carbonização hidrotérmica e tratamento hidrotérmico.....	82
Figura 3.19: Variação da concentração (mg/kg) dos principais componentes minerais dos carvões relativamente ao CDR original.....	84
Figura 3.20: Variação da concentração (mg/kg) dos principais componentes minerais dos carvões tratados hidrotermicamente relativamente aos carvões originais. ....	85
Figura 3.21: Diferença do Teor de Cloro (%) entre o CDR e os carvões. ....	86
Figura 3.22: Poder Calorífico Superior (MJ/kg) do CDR e dos carvões. ....	87
Figura 3.23: Fenólicos totais encontrados nas águas dos processos de carbonização hidrotérmica e de tratamento hidrotérmico dos carvões.....	90
Figura 3.24: Concentração de minerais nas águas dos processos de Carbonização Hidrotérmica e Tratamento Hidrotérmico. Foram considerados os mais representativos.....	93
Figura 3.25: Rendimento mássico e energético dos carvões. ....	95
Figura 3.26: Extrações de fração orgânica realizadas em soxhlet. Por ordem da esquerda para a direita: CT1,CT2,CT3, CH1,CH2, TH1 e TH2. ....	98
Figura 3.27: Comparação entre as diferentes adsorções com azul de metileno entre os carvões. ....	101
Figura 3.28: Adsorções com azul de metileno realizadas com carvão ativado com KOH após o período de 1 semana. ....	101
Figura 3.29: Comparação entre as diferentes adsorções com alaranjado de metilo entre os carvões. ....	104
Figura 3.30: Adsorções com alaranjado de metilo após 1 semana nos carvões CT3, CH1 e CH2 ativados.....	105
Figura 3.31: Fenólicos presentes no lixiviado dos carvões e do resíduo bruto. ....	109
Figura 3.32: Concentração (mg/l) dos principais minerais encontrados nas amostras CT3, CH2 e TH2 utilizadas nos ensaios de germinação. ....	112
Figura 3.33: Resultados do ensaio de germinação após o período de 10 dias.....	114
Figura 3.34: Germinação das sementes de alface após 10 dias com amostras de (A) CT3, (B) TH2, (C) CH2.....	115
Figura 3.35: Germinação das sementes de agrião após 10 dias com amostras de (A) CT3, (B) TH2, (C) CH2.....	115
Figura 3.36: Germinação das sementes de coentro após 10 dias com amostras de (A) CT3, (B) TH2, (C) CH2.....	115
Figura 3.37: Média do crescimento das raízes (cm) em cada amostra.....	116
Figura 3.38: Média do crescimento do caule (cm) em cada amostra.....	117

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Quantitativo de resíduos recicláveis recuperados (t) em Portugal continental. (Fonte: APA, 2020).....	33
Tabela 1.2: Quantitativos de CDR destinados a OGR (t). .....	34
Tabela 2.1: Ensaios de carbonização. ....	49
Tabela 3.1: Caracterização da composição e poder calorífico da amostra de CDR utilizada nos ensaios. ....	64
Tabela 3.2: Composição mineral da amostra de CDR da CITRI utilizada nos ensaios. ....	65
Tabela 3.3: Condições dos ensaios de tratamento termoquímico e hidrotérmico da amostra de CDR e respetivos carvões e rendimento de carvão obtido nessas condições. ....	67
Tabela 3.4: Comparação entre a Carbonização Tradicional com temperaturas mais elevadas, mas tempo de residência menor (30 min) e a Carbonização Tradicional com temperaturas mais baixas, mas tempo de residência maior (60 min). ....	68
Tabela 3.5: Densidade aparente das amostras. ....	70
Tabela 3.6: Caracterização das amostras de CDR bruto e de carvões utilizadas nos ensaios. ....	73
Tabela 3.7: Composição mineral do CDR bruto e dos carvões obtidos nos ensaios (LAQ). ....	83
Tabela 3.8: Caracterização das águas de processo dos ensaios de carbonização hidrotérmica (CH) e de tratamento hidrotérmico (TH). ....	89
Tabela 3.9: Composição mineral das águas de processo dos ensaios de carbonização hidrotérmica (CH) e de tratamento hidrotérmico (TH).....	91
Tabela 3.10: Valores Limites de Emissão (VLE) de parâmetros característicos de Águas Residuais Industriais. ....	92
Tabela 3.11: Valores Limites de Emissão (VLE) de parâmetros característicos de Águas Residuais Industriais. ....	92
Tabela 3.12: Valores de rendimento energético dos carvões.....	94
Tabela 3.13: Fração orgânica extraída em soxhlet dos carvões (g/g).....	97
Tabela 3.14: Ensaios de adsorção de azul de metileno no CDR bruto, nos carvões brutos, extraídos em Soxhlet e ativados com KOH. ....	99
Tabela 3.15: Ensaios de adsorção de alaranjado de metilo no CT3, CH1 e CH2, que obtiveram melhor adsorção com azul de metileno. ....	103
Tabela 3.16: Ensaios da capacidade de retenção de água do CDR bruto e dos carvões obtidos. ....	106
Tabela 3.17: Ensaios de lixiviação dos produtos sólidos.....	108
Tabela 3.18: Análise de CQO, Fenólicos Totais, Sólidos Totais, Voláteis e Fixos dos lixiviados utilizados na irrigação dos ensaios de germinação. ....	110
Tabela 3.19: Composição mineral dos lixiviados utilizados nos ensaios de germinação: CT3, CH2 e TH2.....	111
Tabela 3.20: Índice de Germinação após 96h de plantio. ....	112
Tabela 3.21: Índice de Germinação após 10 dias de plantio.....	113



## Listas de abreviaturas, siglas e símbolos

ANR – Autoridade Nacional de Resíduos;  
APA – Agência Portuguesa do Ambiente;  
AM – Azul de Metileno;  
AMe – Alaranjado de Metilo;  
CDR – Combustível Derivado de Resíduos;  
CITRI S.A. - Centro Integrado de Tratamento de Resíduos Industriais;  
CRS – Combustível de Recuperação Sólida;  
CQO – Carência Química de Oxigénio;  
CT – Carbonização Tradicional;  
CH – Carbonização Hidrotérmica;  
GEE – Gases com Efeitos de Estufa;  
HDPE – Polietileno de alta densidade;  
IGCC - Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada;  
KOH – Hidróxido de potássio;  
OGR – Operador de Gestão de Resíduos;  
PCI – Poder Calorífico Inferior;  
PCS – Poder Calorífico Superior;  
PERSU – Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos;  
PNGR – Plano Nacional de Gestão de Resíduos;  
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade;  
PE – Polietileno;  
PET – Etilato de policloreto de etila;  
PP – Polipropileno;  
PS – Poliestireno;  
PVC – Cloreto de Polivinila;  
RB – Resíduo Bruto;  
RGGR – Regime Geral da Gestão de Resíduos;  
RSU – Resíduos Sólidos Urbanos;  
RU – Resíduos Urbanos;  
SGRU – Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos;  
TH – Tratamento Hidrotérmico;  
TMB – Tratamento Mecânico e Biológico;  
UE – União Europeia;  
VLE – Valor Limite de Emissão;  
WtE - Waste-to-Energy;  
WEEE - Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos.



# Capítulo 1 - Introdução

## 1.1 Resíduos, Energia e Economia Circular

O aumento global das necessidades energéticas, a produção excessiva de resíduos e o esgotamento de recursos são três dos principais problemas que a nossa sociedade, a tal uniformização PT-PT, enfrenta atualmente. Conforme o mundo adotou estratégias mais sustentáveis de tratamento de resíduos, a valorização de resíduos sólidos como combustíveis tornou-se um tópico cada vez mais importante (Nobre, 2019). Numa economia circular, esses aspetos são tratados de forma complementar, interligando os resíduos existentes com os sistemas de gestão, com o objetivo da neutralização carbónica. Para isso, são prioridades: (i) fontes de energias renováveis; (ii) tecnologias de reciclagem de carbono e (iii) cadeias de processos combinando ambos (Stapf, 2020).

O setor energético mundial enfrenta graves problemas, de entre os quais se destacam a insegurança e a inadequação na oferta de energia a preços acessíveis, as crescentes demandas de energia relacionadas ao aumento da população, a rápida industrialização e as rigorosas regulamentações ambientais, além da necessidade de reduzir as elevadas emissões de gases com efeito de estufa (GEE), responsáveis por alterações climáticas e poluição atmosférica. O atual modelo energético global baseia-se essencialmente na utilização de combustíveis de origem fóssil. A localização geográfica e a abundância relativa das fontes fósseis é um fator determinante na sua distribuição e é a origem das oscilações de preços e da ocorrência de eventos geopolíticos. Além disso, o desequilíbrio entre oferta e demanda torna inevitável a necessidade de substitutos para fontes de energia convencionais, aumentando o uso de energias renováveis, além da necessidade de uma mudança nas políticas energéticas a nível global (Nobre, 2014; Kumar, 2018).

Uma das principais energias renováveis globalmente aplicáveis, a energia de biomassa, próxima da neutralidade carbónica, contribui com quase 10% para o consumo anual de energia mundial. Assim, a biomassa atrai muitas atenções como opção para lidar com o aumento da demanda de energia sustentável no futuro (He, 2018). A biomassa lenhocelulósica, um dos materiais orgânicos mais abundantes na Terra, tem um enorme potencial como matéria-prima para a produção de combustível, calor e energia elétrica, tendo como principais tecnologias de conversão as biológicas e termoquímicas (Liu, 2013).

Os sistemas *Waste-to-Energy* (WtE) são soluções de gestão de resíduos com o objetivo de reduzir a deposição em aterros e o consumo de combustíveis fósseis pela valorização de resíduos sólidos que contêm materiais não recicláveis e possuem elevado conteúdo energético. Uma das maneiras de reutilizar efetivamente os resíduos como fonte energética é convertê-los em Combustível Derivado de Resíduos (CDR) (Białowiec *et al.*, 2017).

Os resíduos sólidos orgânicos municipais que teoricamente não apresentam um poder calorífico significativo, podem ser transformados em biocarvões para, por exemplo, melhorar a qualidade do solo e da produção agrícola (Rehrah, 2016; Krysanova, 2019).

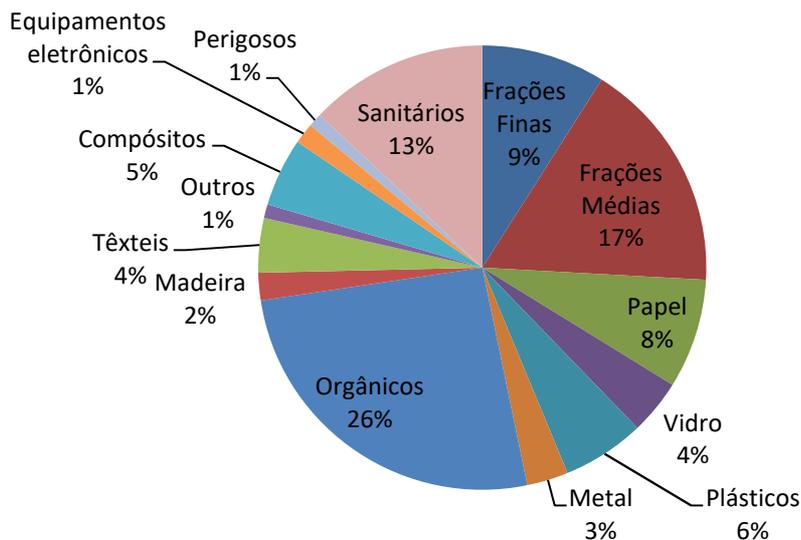
A Comissão Europeia de 2019, realizada em Bruxelas, sobre a aplicação do Plano de Ação para a Economia Circular clarificou a relação e a importância dos diferentes processos de produção de energia a partir de resíduos, a fim de evitar perdas desnecessárias de recursos valiosos através da sua deposição em aterro e incineração. Os Estados-Membros foram incentivados a identificar tecnologias eficientes de recuperação de energia e de materiais, a utilizar mais eficazmente os instrumentos económicos e a melhorar o planeamento para evitar a sobrecapacidade de incineração. A gestão ambientalmente correta dos resíduos, dentro e fora da União, é essencial para concretizar uma economia mais circular (Comissão Europeia Bruxelas, 2019).

## **1.2 Produção e Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos**

### **1.2.1 Tipologias de Resíduos Sólidos Urbanos**

Os Resíduos Sólidos Urbanos são constituídos tanto por resíduos domésticos quanto industriais não perigosos. Outras frações de resíduos importantes com alto conteúdo biogénico são resíduos de produção agrícola, resíduos de silvicultura ou algumas frações de resíduos de construção e demolição. O volume mundial de RSU, excluindo as últimas frações referenciadas, ultrapassou 1,3 mil milhões de toneladas por ano e aumenta constantemente (Stapf, 2020).

A Figura 1.1 apresenta a composição típica de resíduo doméstico em países desenvolvidos (BKV, 2019).



**Figura 1.1:** Composição típica de lixo doméstico residual em países desenvolvidos (BKV, 2019).

A biomassa é definida como a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura, da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos (Diretiva 2009/28/CE). Portanto, um resíduo pode ser considerado biomassa, desde que a sua origem seja biológica. São muitas as fontes de biomassa, e este recurso é também bastante variável na sua composição e propriedades (Saidur *et al.*, 2011).

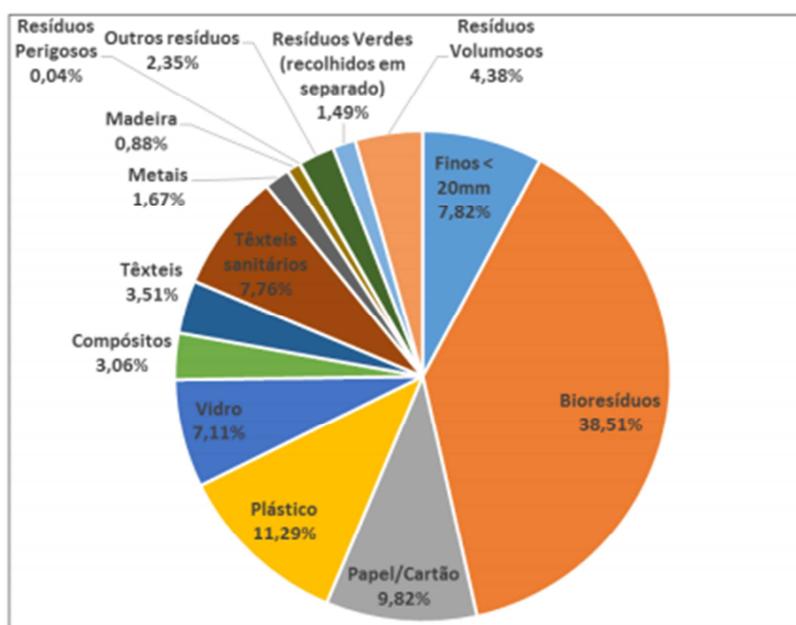
Os resíduos sólidos atualmente produzidos englobam resíduos de biomassa que são derivados principalmente de resíduos agroflorestais (por exemplo, estrume de gado, resíduos lenhocelulósicos), resíduos industriais (por exemplo, resíduos de processamento de alimentos, resíduos de fermentação) e resíduos municipais (por exemplo, resíduos de alimentos, papéis, madeiras, lama de ETAR). Os resíduos poliméricos sintéticos são constituídos por resíduos industriais e pelas frações orgânicas dos resíduos municipais (por exemplo, plásticos e borracha) (Shen, 2020).

De entre estes, os poliméricos sintéticos, são considerados um dos maiores grupos em volume e complexidade e a sua taxa de geração aumenta constantemente. Torna-se portanto fundamental considerar a sua disposição e transformação em recursos valiosos, como energia, combustíveis alternativos, nutrientes e outros produtos químicos (Shen, 2020).

Na Figura 1.2 pode ser observada a caracterização dos resíduos urbanos produzidos em 2019 em Portugal, sendo uma grande parcela deles caracterizada como resíduos poliméricos. O cloreto de polivinilo (PVC) é um dos seis plásticos de maior consumo, que também incluem polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno (PE) e politereftalato de etileno (PET) (Li, 2019). Segundo Chen (2020), entretanto, se todos os resíduos de plástico fossem carbonizados e esse material fosse transformado em carvões, ocorreria também a produção de GEE em alta quantidade, o

que seria prejudicial. A gestão de resíduos plásticos, portanto, tem um grande desafio a ser enfrentado devido à sua baixa degradabilidade, o que causa sérios problemas ambientais (Shen, 2020), sendo necessárias novas valorizações deste material.

O quadro jurídico europeu enfatiza medidas para a valorização de resíduos e a utilização de recursos endógenos, a fim de minimizar a quantidade de resíduos enviados para aterros, melhorando a valorização dos fluxos rejeitados dos sistemas de gestão municipal de resíduos com produção de CDR (Brás, 2017). A Portaria 209/2004 determina a Lista Europeia de Resíduos, classificando os Resíduos Urbanos e equiparados, como pode ser visto no Anexo 6.1, presente no Capítulo 6 de Anexos.



**Figura 1.2:** Caracterização dos RU produzidos em Portugal em 2019 (APA, 2020).

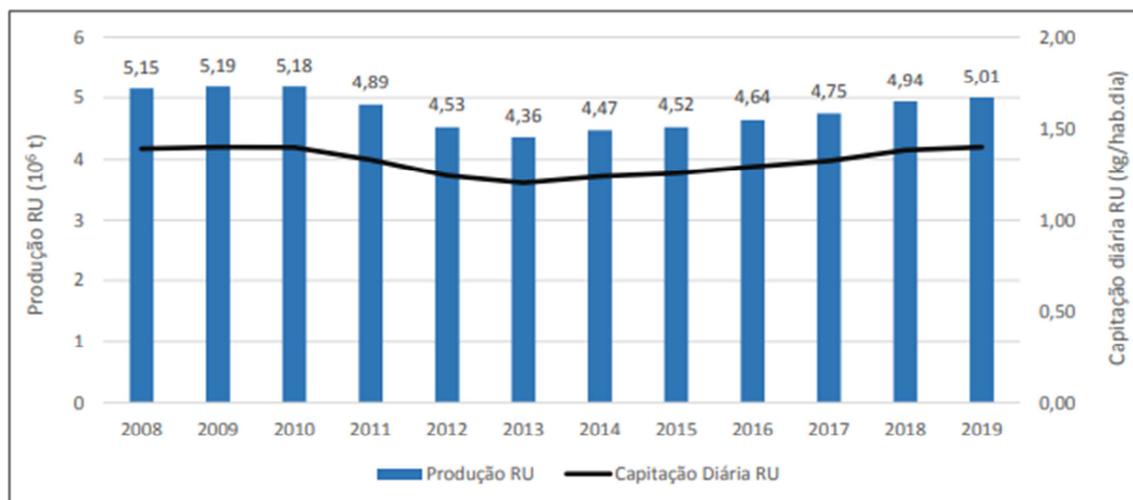
### 1.2.2 Estatísticas de Produção de Resíduos Sólidos Urbanos

Segundo dados da ONU (2018), são produzidas anualmente mais de 2 mil milhões de toneladas de resíduos no mundo. A industrialização, a urbanização e o rápido crescimento económico levarão inevitavelmente ao aumento contínuo de resíduos sólidos, o que leva a uma estimativa de que em 2050, o mundo deverá gerar aproximadamente 4 mil milhões de toneladas de resíduos anualmente (Silpa, 2020). O descarte de resíduos plásticos faz parte desse problema ambiental, tendo sido produzidos em 2018 aproximadamente 62 milhões de toneladas de plástico na Europa (Abdel-Shafy & Mansour, 2018; Plastics Europe Deutschland V. and Messe Düsseldorf, 2019). A Figura 1.3 apresenta a produção de plásticos na Europa e globalmente.



**Figura 1.3:** Produção de plásticos na Europa e no mundo. (PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH, 2019).

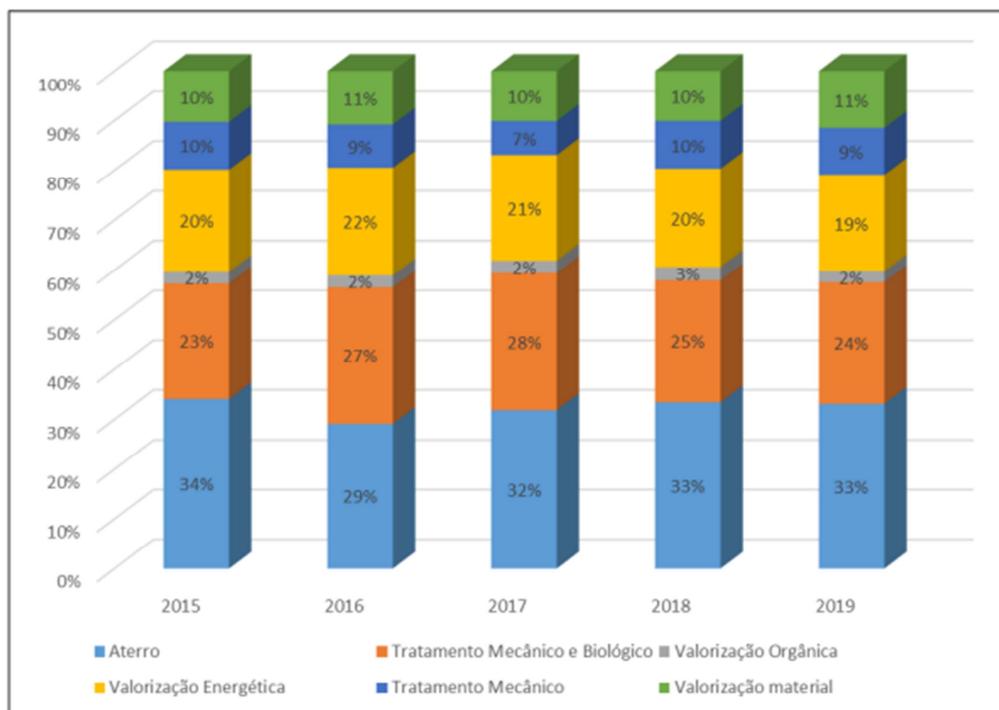
Segundo a EUROSTAT (2020) em Portugal, a produção de resíduos anual se manteve praticamente constante, inclusive no que diz respeito à captação do mesmo. Na Figura 1.4 pode ser observada a evolução da produção de resíduos urbanos e a sua captação até o ano de 2019 (APA, 2020).



**Figura 1.4:** Evolução da produção de RU e captação anual em Portugal Continental (APA, 2020).

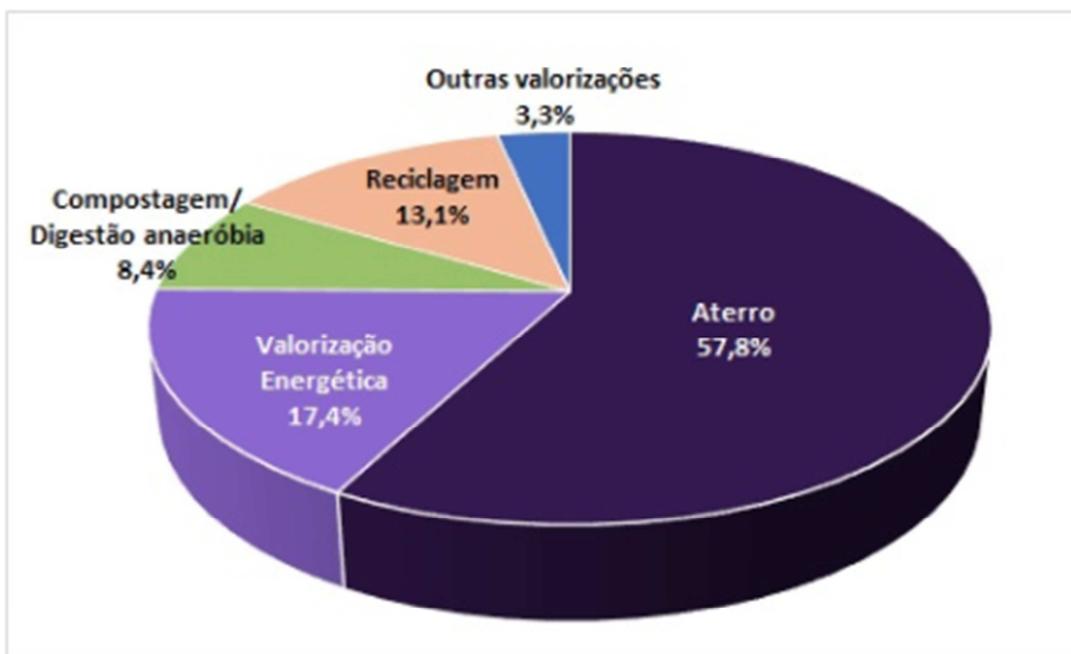
Em 2018 foram gerados cerca de 5 milhões de toneladas de resíduos urbanos em Portugal, dos quais aproximadamente 2,5 milhões de toneladas foram depositados em aterro, 950 mil toneladas foram valorizados energeticamente, 880 mil toneladas tiveram valorização orgânica e 640 mil toneladas tiveram valorização multimaterial (Instituto Nacional de Estatística, 2020).

Isso demonstra que ainda uma grande parcela tem seu destino final em aterros sanitários, como pode ser observado na Figura 1.5.



**Figura 1.5:** Destino direto de Resíduos Urbanos e sua gestão no período de 2015 a 2019 (APA, 2020).

Apesar de em termos percentuais o aterro ser o fim com maior peso em termos de destino direto (33%) quando comparado com cada um dos outros destinos, a tendência registrada desde 2015 mantém-se e, em termos totais, a maioria dos resíduos tem como destino direto operações de valorização. Embora o “destino direto dos resíduos” seja um indicador bastante relevante, não significa que este é o destino final efetivo dos mesmos, pois muitos dos resíduos que tiveram como destino final a valorização energética ou material, produzem rejeitos que têm como destino final o aterro, ou seja, uma fração do material encaminhado para valorização energética acaba por ser colocada em aterro. Desta forma, na Figura 1.6 esquematiza-se o total de resíduos encaminhados para cada um dos respectivos destinos “finais” (APA, 2020).



**Figura 1.6:** Destinos Finais dos resíduos geridos pelos SGRU no ano de 2019, com base no EUROSTAT - Guidance on municipal waste data collection.

A fração total de resíduos depositados em aterro, por via direta e indireta, entendendo-se esta última como os refugos e rejeitos dos processos de tratamento, constituiu a maior percentagem do total de resíduos geridos. Comparando o total enviado para aterro com o total produzido em Portugal Continental, cerca de 58% dos resíduos têm como destino o aterro, um valor consideravelmente superior aos 33% apurados como destino direto (Figura 1.5), indicando que uma significativa percentagem de refugos/rejeitos dos tratamentos poderá não estar a ser valorizada (APA, 2020). Entretanto, como segundo maior destino encontra-se a valorização energética, com cerca de 17%.

A Figura 1.7 demonstra a diversidade dos sistemas de gestão de resíduos nos 28 países da União Europeia (UE) e nos seus vizinhos, de acordo com dados de 2014. Os números mostram as participações de tratamento de resíduos em uma base de entrada (massa), em oposição a uma saída (o que se traduziria em taxas de reciclagem reais). Apesar dos esforços da UE, muitos países ainda utilizam como destino final dos resíduos os aterros sanitários e isso contribui significativamente para a redução da taxa de reciclagem e, de forma mais ampla, a adoção de princípios da economia circular (Stapf, 2020).

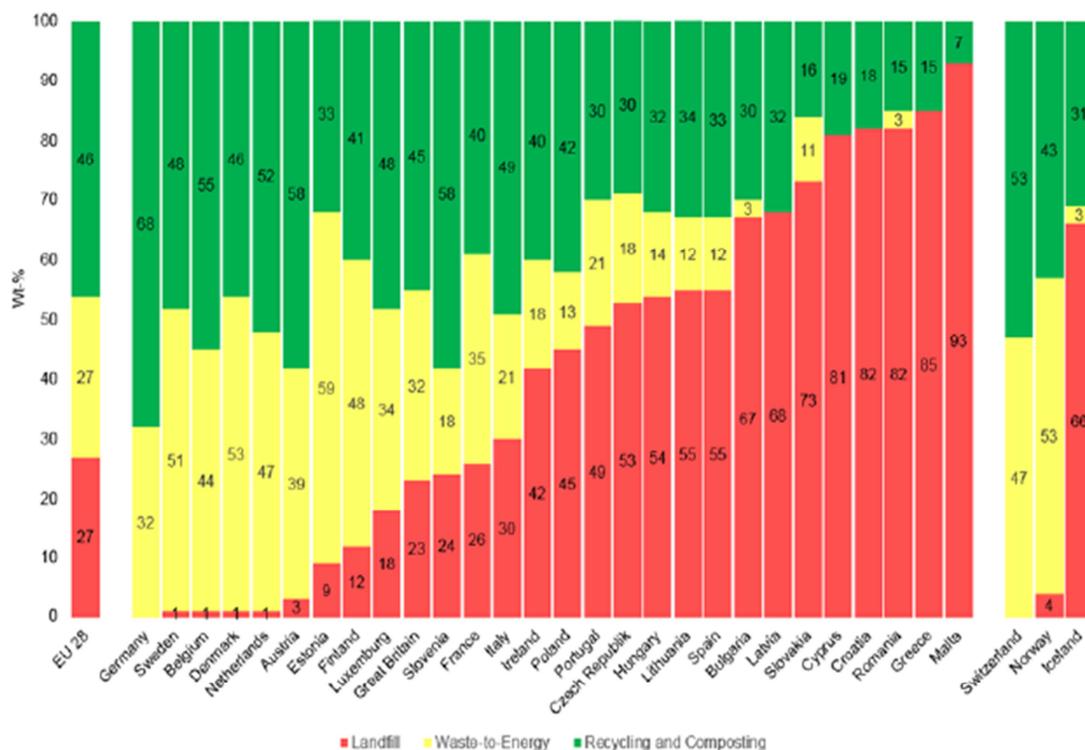


Figura 1.7: Status do tratamento de resíduos na Europa em 2014 (Spohn, 2018).

### 1.2.3 Metodologias de Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos

De acordo com a hierarquia de gestão de resíduos, a deposição em aterro é a opção menos sustentável e deve ser limitada ao mínimo necessário. Infelizmente, é o método dominante nos países em desenvolvimento e é um dos principais obstáculos ao desenvolvimento sustentável do setor de gestão de resíduos e por consequência dos próprios países (Shumal *et al.*, 2020).

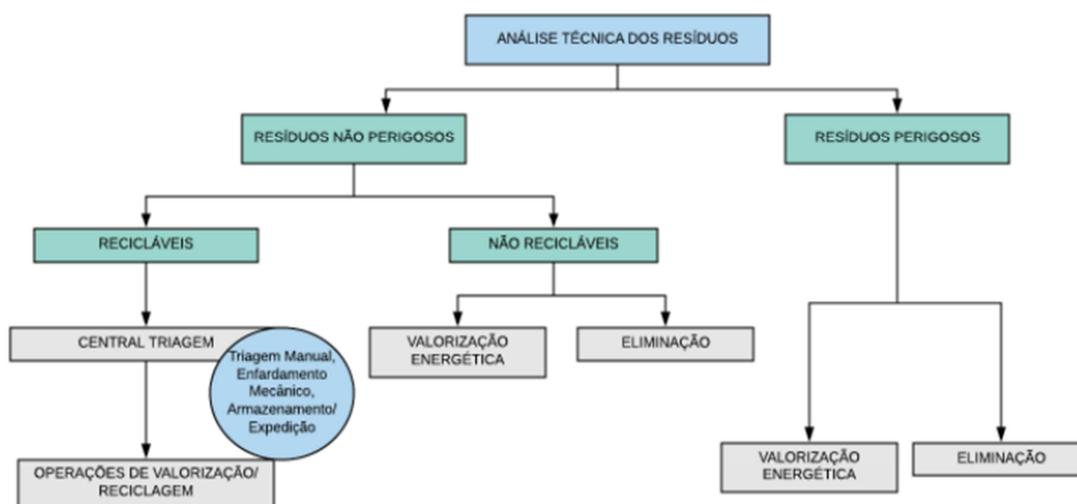
O Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos 2007 – 2016 (PERSU II) promoveu a diversificação de soluções técnicas e infraestruturas de tratamento de resíduos urbanos, de que se destaca o aumento da capacidade de valorização orgânica e de tratamento mecânico/mecânico e biológico, para desvio de bioresíduos e de outros recicláveis de aterro, permitindo assim potenciar a quantidade de resíduos a valorizar.

O Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR 2014-2020) constitui-se como um instrumento de planeamento macro da política de resíduos estabelecendo as orientações estratégicas, de âmbito nacional, de prevenção e gestão de resíduos, no sentido da concretização dos princípios enunciados na legislação comunitária e nacional, numa ótica de proteção do ambiente e desenvolvimento do país. Segundo o documento, “Este Plano vem preconizar uma mudança do paradigma em matéria de resíduos, consubstanciando a prevenção e a gestão de resíduos como uma forma de dar continuidade ao ciclo de vida dos

materiais, constituindo um passo essencial para devolver materiais e energia úteis à economia”.

O PERSU 2020 define uma nova política, orientações e prioridades para os resíduos urbanos, geridos no âmbito dos sistemas de gestão de resíduos urbanos: resíduos geridos como recursos endógenos, minimizando os seus impactos ambientais e aproveitando o seu valor socioeconómico. Ele tem como objetivos otimizar a eficiência na utilização e gestão dos recursos primários e secundários, dissociando o crescimento económico do consumo de materiais e da produção de resíduos; a eliminação progressiva da deposição de resíduos em aterro, com vista à erradicação da deposição direta de resíduos urbanos (RU) em aterro até 2030 e o aproveitamento do potencial do setor dos RU para estimular economias locais e a economia nacional (Portaria 187 A/2014). Em 31 de julho de 2019, foi aprovado o PERSU 2020+, que constitui um ajustamento às medidas vertidas no PERSU 2020 (Portaria n.º 241-B/2019).

De forma global, o processo de gestão de resíduos segue uma lógica de análise técnica dos resíduos produzidos, com identificação da tipologia e classificação dos mesmos, seguido do acondicionamento apropriado a cada realidade, recolha e encaminhamento para valorização ou destino a aterro, conforme pode ser observado na Figura 1.8 (Euroseparadora, 2020).



**Figura 1.8:** Diagrama de Processos de Gestão de Resíduos (Euroseparadora, 2020).

Pelo fato de resíduos sólidos urbanos serem caracterizados por um alto grau de heterogeneidade, ao aplicar um método de valorização termoquímica, os resíduos devem sofrer um pré-tratamento para melhorarem as suas propriedades combustíveis e para se tornarem mais adequados para a utilização em sistemas de combustão, pirólise ou gaseificação. A distribuição do tamanho das partículas e a eliminação de componentes minerais são requisitos atendidos pelo pré-tratamento mecânico. Nele, os materiais são

triturados reduzindo o tamanho de partícula e os componentes minerais de baixo ponto de fusão podem ser separados (Stapf, 2020). A Figura 1.9 demonstra a cadeia de processo da reciclagem termoquímica de resíduos para matérias-primas secundárias (químicas).



**Figura 1.9:** Cadeia de processo da reciclagem termoquímica de resíduos para matérias-primas químicas (Adaptação de Stapf, 2020).

Segundo definição da APA – Agência Portuguesa do Ambiente - designa-se por combustível derivado de resíduos (CDR) o “combustível sólido preparado a partir de resíduos não perigosos, cuja utilização visa a recuperação de energia em unidades de incineração ou de co-incineração, no estrito cumprimento da legislação. A palavra ‘preparado’ significa processado, homogeneizado e melhorado a uma qualidade que permita a sua troca/comercialização entre produtores e utilizadores”. Os resíduos utilizados como matéria-prima para a preparação do CDR podem ser resíduos não perigosos. Relativamente à caracterização de âmbito geral, a norma NP 4486:2008 prevê a classificação do CDR de acordo com um critério económico (Poder Calorífico Inferior – PCI), um critério técnico (teor em cloro) e um critério ambiental (teor em mercúrio).

A Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos (CDR), através do Despacho n.º 21295/2009, complementar ao PERSU II, apresenta o enquadramento para a produção e utilização de CDR, no período entre 2009 e 2020 em Portugal continental, bem como medidas de atuação com vista a promover a hierarquia de gestão de resíduos através da valorização das frações de refugo das unidades de triagem, de tratamento mecânico e de tratamento mecânico e biológico (TMB) de resíduos urbanos. Pretende ainda maximizar sinergias entre fileiras e fluxos de resíduos, ao prever a possibilidade de mistura de frações de outros tipos de resíduos não perigosos tais como resíduos industriais e de construção e demolição, e resíduos enquadrados na gestão de fluxos específicos (ex.: resíduos de embalagens, pneus usados, veículos em fim de vida e resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos).

O resíduo sólido tem características diversas, variadas fontes, grande quantidade e composição complexa (Zhan, 2020). Embora a conversão de resíduos em energia seja uma boa ideia, há problemas sérios que precisam ser superados como, por exemplo, a heterogeneidade do RSU, ocasionando uma grande diferença em parâmetros como PCS, teor de humidade e teor de cinzas dentro de uma mesma amostra (Christensen, 2010).

A opção feita por Portugal relativa aos processos de tratamento de RSU, designadamente tratamentos mecânicos e biológicos, assenta no reconhecimento que os mesmos apresentam um grande potencial em termos de (1) redução da deposição de Resíduos Urbanos Biodegradáveis (RUB) em aterro, (2) aumento significativo das taxas de reciclagem e (3) importante redução das emissões de gases de efeito de estufa, aspetos fundamentais para o alcance das metas nacionais e comunitárias (APA, 2020).

Na Tabela 1.1 pode ser observado no período entre 2015 e 2019 em Portugal continental o quantitativo de resíduos recicláveis recuperados a partir de diferentes tipos de unidades de destino.

**Tabela 1.1:** Quantitativo de resíduos recicláveis recuperados (t) em Portugal continental.  
(Fonte: APA, 2020)

Resíduos recicláveis recuperados de:	2015	2016	2017	2018	2019
<b>Unidades de incineração</b>	12 718	14 470	14 425	13 659	13 900
<b>Unidades TMB</b>	51 767	33 897	33 421	46 336	38 559
<b>Unidades de valorização orgânica (recolha seletiva de RUB)</b>	28	2 845	4 710	5 006	5 990
<b>Unidades TM</b>	54 143	42 624	15 931	7 004	6 546
<b>Unidades de triagem (papel/cartão e embalagens de metal/plástico) e recolha seletiva multimaterial de restantes fluxos/fileiras</b>	434 879	467 378	443 695	491 762	507 808
<b>Total</b>	<b>553 535</b>	<b>561 214</b>	<b>512 182</b>	<b>563 767</b>	<b>572 802</b>
<b>Variação face ao ano anterior</b>	<b>↑27%</b>	<b>↑1%</b>	<b>↓9%</b>	<b>↑10%</b>	<b>↑2%</b>

Nota: Importa referir que alguns dos resíduos recuperados em unidades TM ou TMB são posteriormente encaminhados para unidades de triagem para uma melhor separação/afinação dos resíduos, razão pela qual nos quantitativos de resíduos recicláveis de triagem estão incluídos os quantitativos de algumas instalações TM e TMB.

Contudo, na Tabela 1.2, é identificado um ligeiro aumento do CDR produzido e encaminhado para os Operadores de Gestão de Resíduos (OGR) a partir de 2018, isto é, apesar de anteriormente a produção total de CDR ser maior que os anos seguintes, nem todo CDR tinha como destino final uma OGR. Não obstante os aumentos verificados, a baixa produção de CDR pode ser explicada pela indisponibilidade dos operadores de gestão de resíduos na receção deste material proveniente dos SGRU, consequência dos elevados teores de humidade normalmente apresentados. Por este motivo, no decorrer de 2019, muitas unidades de produção de CDR existentes não operaram, sendo que as que o fizeram não utilizaram a capacidade de processamento total (APA, 2020).

A humidade, portanto, é um dos principais parâmetros quando o material é considerado uma fonte de energia. A redução da humidade tem muitas vantagens, como aumentar o PCI, impedir conversões biológicas de matéria orgânica e diminuir a densidade (Białowiec, 2017).

**Tabela 1.2:** Quantitativos de CDR destinados a OGR (t).

Produção de CDR a partir da Unidade de Produção de CDR. Destino para:	Total				
	2015	2016	2017	2018	2019
<b>OGR</b>	28 896	309	1 449	622	706
<b>TOTAL</b>	<b>29 476</b>	<b>749</b>	<b>1 466</b>	<b>622</b>	<b>706</b>

As atuais tecnologias de tratamento de resíduos ainda não são capazes de eliminá-los enquanto atendem a três condições: ser ambientalmente amigável, economicamente viável e possuir alta capacidade de processamento. Assim, um método baseado nas condições mencionadas acima deve ser desenvolvido para converter o RSU em combustível sólido (Prawisudha, 2012).

Para viabilizar o uso do RSU como combustível é necessário um pré-tratamento, para que este tenha características mais homogêneas e apresente uma combustão mais estável. O objetivo é reduzir o tamanho e remover materiais, valiosos ou não combustíveis, a fim de serem recuperados obtendo a fração de RSU tratado que pode ser usado como combustível alternativo na produção de energia verde e limpa. A gestão sustentável destes recursos exige a redução da deposição em aterros e o aprimoramento da reutilização de resíduos, reciclagem e valorização energética (Nobre, 2019). Comparado ao resíduo bruto, o CDR apresenta maior poder calorífico e menor humidade (Hamzah, 2017). O impacto da carbonização desses materiais heterogêneos em sistemas tradicionais, como combustíveis primários ou suplementares, precisa ser avaliado e sua caracterização física e química deve ser realizada (Brás, 2017).

Usualmente o CDR é composto por plásticos, papel/papelão, polímeros, têxteis, madeira, metais e outras matérias orgânicas. De fato, um maior poder calorífico está associado ao conteúdo de papel/cartão, plásticos, madeira e têxteis e, uma vez que esses materiais possuem em sua composição compostos biogênicos, eles conferem uma maior capacidade de redução de emissões de CO<sub>2</sub>. A principal vantagem do CDR é o seu baixo custo de produção e dentre os seus benefícios estão também a eliminação de componentes orgânicos quando submetidos a altas temperaturas e tempos de residência, além da redução de partes não combustíveis de matérias-primas (Brás, 2017). Já as suas desvantagens são a heterogeneidade distinta na estrutura e na composição química, os altos valores de humidade, os altos teores de cinzas, cloro ou enxofre, associados à baixa densidade energética, problemas de ignição, combustão e corrosão em caldeira, baixa moagem e menor poder calorífico, fatores limitantes para a sua aplicação em processos de conversão termoquímica se comparada a combustíveis fósseis (Saqib, 2019), o que torna necessário tratamentos adequados.

O alto conteúdo de matéria volátil é a causa de redução da eficiência de combustão e o aumento da emissão de poluentes quando a biomassa é diretamente queimada (Liu, 2013).

Combustíveis com alto teor de cloro e de cinzas causam corrosão na caldeira e estão associados a emissões problemáticas, como HCl, dibenzodioxinas e dibenzofuranos, prejudiciais à saúde humana. Portanto, o pré-tratamento de biomassa para atingir a qualidade desejada de biocombustível é indispensável para aplicações de conversão de energia eficientes e bem-sucedidas (He, 2018; Nobre, 2019). Outro ponto a ser observado diz respeito à viabilidade econômica e técnica, que é condicionada pelo custo de coleta de resíduos, custos de equipamentos, custos operacionais das concessionárias e custos de fabricação, os quais são: mão-de-obra para coleta, combustível para transporte, seguro, etc (Saqib, 2019).

## 1.3 Tecnologias de Conversão de Resíduos Heterogêneos

### 1.3.1 Tratamentos Termoquímicos

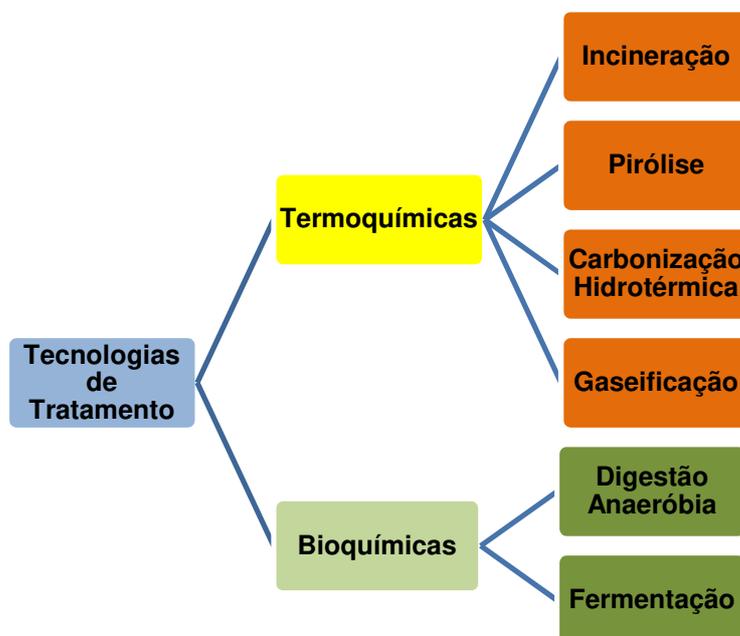
Muitos processos podem ser usados para converter RSU em energia, combustível e outros materiais, como podem ser visualizados alguns exemplos no esquema da Figura 1.10. Esses métodos geralmente requerem condições específicas de matéria-prima ou podem ter custos elevados e/ou envolver o uso de produtos químicos nocivos e/ou insustentáveis (Ismail, 2019). A incineração é uma das tecnologias de *waste-to-energy* que pode reduzir efetivamente o volume de RSU. No entanto, as cinzas e os gases produzidos, subprodutos da incineração de RSU, contêm grandes quantidades de metais pesados e dioxinas, o que pode causar poluições secundárias ao meio ambiente (Zhan, 2020).

Resíduos plásticos com baixo teor de humidade e oxigénio têm sido comumente tratados por processamento termoquímico (por exemplo, liquefação, gaseificação) a temperaturas mais altas para recuperação de combustíveis (por exemplo, bio-óleo e gás de síntese) com maior poder calorífico. No entanto, foram realizados tratamentos com carbonização hidrotérmica de RSU, tipicamente incluindo fração orgânica (por exemplo, alimentos, plásticos, papéis), que podem ser hidrotérmicamente convertidos em combustíveis sólidos (Shen, 2020).

Em Portugal, assim como em outros países, espera-se a aplicação de CDR em sistemas de combustão direta ou de co-combustão, nomeadamente na fabricação de cimento, fábricas de papel e celulose ou em usinas termelétricas. A recuperação de energia desses combustíveis também é possível através da produção de *syngas* por gaseificação, mas mesmo nesse processo, devem ser seguidas formas de reduzir a humidade e aumentar o poder calorífico (Brás, 2017).

As tecnologias pós-tratamento, como por exemplo a lavagem, são necessárias para reduzir impacto potencial provocado pela liberação de gases ou outros inorgânicos voláteis, como cloro, enxofre e outros elementos nocivos nos produtos gasosos ou líquidos após combustão, gaseificação ou pirólise. A biomassa é mais suscetível à humidade, possui baixas densidades de energia e natureza heterogénea, tornando o manuseio, transporte e armazenamento mais complexos e mais caros do que os combustíveis fósseis. Portanto, é necessário melhorar as

características da biomassa antes do processo de conversão termoquímica para melhorar as propriedades químicas e físicas, aumentando o conteúdo de energia, a capacidade de moagem e a hidrofobicidade. No entanto, uma das desvantagens desse pré-tratamento é o aumento do custo, devido à utilização de energia para a secagem da biomassa, o que aumenta os custos com produtos químicos, instalações e secagem (Hamzah, 2017).



**Figura 1.10:** Exemplos de tecnologias de tratamento para valorização de Resíduos Sólidos Urbanos. (Fonte: adaptado de Hamzah, 2017)

### 1.3.1.1 Pirólise

A pirólise é a conversão térmica de substâncias orgânicas, como biomassa, na ausência de oxigênio e a altas temperaturas (entre 400-500°C) em três frações com potencial energético (líquido, sólido e gasoso). Neste processo, a água e compostos voláteis são eliminados primeiro, seguindo-se a decomposição térmica das hemiceluloses, celulose e lenhina. A reação de pirólise rápida a uma taxa de aquecimento mais alta e maior temperatura final resulta num maior rendimento de líquidos e gases. A eficiência da produção de óleo de pirólise é de cerca de 70% e depende da matéria-prima, da configuração do processo e das condições (Hamzah, 2017).

Os polímeros são diretamente tratados termicamente a alta temperatura sob pressão atmosférica em uma atmosfera inerte (por exemplo, N<sub>2</sub> ou Ar). Os produtos decorrentes desse processo de tratamento térmico são constituídos por uma fração sólida formada por biocarvão, uma fração gasosa constituída por gases como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e uma fração líquida constituída por bio-óleo (Chen, 2020).

### 1.3.1.2 Gaseificação

A gaseificação é a conversão térmica da matéria-prima de biomassa em gases parcialmente oxidados (*syngas*), mas com conteúdo energético e em subprodutos sólidos (como carvão e cinzas). Envolve a oxidação parcial das substâncias orgânicas, de modo a gerar principalmente gases como CO e H<sub>2</sub>, além de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e alguns hidrocarbonetos saturados. O sistema é mais flexível em termos de combustível, pois qualquer biomassa seca pode ser aplicada usando esse processo a temperaturas que variam desde 400°C a 900°C, ou mais, dependendo da tecnologia.

A co-gaseificação possibilita a utilização de mais de uma matéria-prima e outra forma de utilização da tecnologia de gaseificação é através do IGCC (Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada) que pode, em princípio, ser aplicado ao carvão ou à biomassa ou a combinação das duas matérias-primas (Hamzah, 2017).

### 1.3.1.3 Carbonização

A carbonização ocorre quando a biomassa é aquecida a temperaturas entre 300°C e 500°C, com pouco ou nenhum oxigênio, à pressão atmosférica, produzindo além do carvão um líquido condensável e gases (principalmente CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>) (Nobre, 2019). Segundo Chen (2020), os produtos incluem, entre outros, carbonos amorfos (como carvão ativado, fibras de carbono, esferas de carbono) e nanomateriais de carbono gráfico (como nanotubos de carbono).

A carbonização é uma forma eficaz de converter polímeros em materiais valiosos de carbono para uso em campos de conversão e armazenamento de energia e proteção ambiental (Chen, 2020). É um meio eficiente para preparar nanomateriais de carbono com morfologias e estruturas bem definidas, sendo as suas questões-chave o ajuste da aplicação, dos produtos de degradação dos polímeros e o controle da carbonização, bem como a microestrutura e composição desses produtos carbonizados (Gong, 2019).

Nos processos convencionais de incineração ou co-incineração de resíduos de plástico, os átomos de carbono são libertados na forma de CO<sub>2</sub> e retornam à atmosfera, o que contribui para o aquecimento global. No método de carbonização, uma fração significativa de átomos de carbono dos resíduos de plástico é enriquecida, fixada e armazenada na forma de carvões. Este carvão produzido é inerte e pode ser armazenado por milhares de anos sem degradação; portanto, a conversão de resíduos de plástico em carvão é na verdade um método indireto de sequestro de carbono que reduz a emissão de gases de efeito estufa (CO<sub>2</sub>). A recuperação de carbono da maioria dos plásticos pelo método de estabilização e carbonização é superior a 50%. Por outro lado, a carbonização de plásticos também reduz bastante a liberação de poluentes, como plastificantes e microplásticos, em solos e no meio aquoso, como acontece quando estes materiais são depositados em lixeiras ou aterros sanitários (Chen, 2020).

### *1.3.1.4 Carbonização Hidrotérmica*

A biomassa com alto teor de umidade não é adequada para processamento pelas tecnologias convencionais, pois uma quantidade significativa de energia produzida é consumida no processo de secagem. O processamento hidrotérmico é mais eficiente, pois elimina a etapa de secagem dispendiosa, separando a água por decantação e produzindo carvões com elevado poder calorífico. Em geral, o processamento hidrotérmico evita a etapa de pré-tratamento de secagem, reduzindo custos energéticos (Kumar, 2018). A temperatura e a pressão das reações hidrotérmicas operam em condições abaixo do ponto crítico da água (374,2°C e 22 MPa) e, além disso, a tecnologia hidrotérmica mostra uma boa perspectiva no tratamento de redução de resíduos sólidos (Zhan, 2020).

A carbonização hidrotérmica é um promissor processo termoquímico que pode converter resíduos sólidos orgânicos (biomassa, plásticos) em valiosos produtos a relativas baixas temperaturas (180-300°C) e pressões saturadas (Shen, 2020). Empresas como TerraNova Energy, HTCycle e Ingelia já utilizam a carbonização hidrotérmica em escala industrial, seja para o tratamento de lodo de esgoto e/ou demais resíduos orgânicos, apresentando sucesso tanto economicamente, quanto ambientalmente e energeticamente (Aragón-Briceño, 2021).

Seu principal produto é um hidrocarvão caracterizado por alta densidade de energia, hidrofobicidade, baixa umidade e aumento do carbono fixo, em comparação com as matérias-primas. A carbonização hidrotérmica é capaz de homogeneizar as matérias-primas de biomassa de diferentes origens e pode diminuir os custos significativos de transporte, armazenamento e aumentar a eficiência na combustão direta, além de permitir o uso de biomassa húmida, usando temperaturas de reações moderadas e menor tempo de residência (Liu, 2013; Krysanova, 2019).

Os hidrocarvões produzidos possuem mais compostos orgânicos solúveis em água. O processo de carbonização hidrotérmica produz menos produtos gasosos, especialmente CO<sub>2</sub> devido à menor exposição ao oxigênio residual e à dissolução de componentes oxigenados na fase aquosa. Além disso, a quantidade total de gases produzidos é pequena em comparação a outros processos de conversão. A principal vantagem é que ela não requer separação e secagem, pois é um processo de conversão por via húmida, ao contrário da incineração e pirólise, que requerem uma pré-secagem antes do tratamento térmico. A energia necessária para a pré-secagem do material de alimentação pode ser crucial e altamente dependente do teor de umidade presente na matéria-prima. Além disso, o tipo de matéria-prima, a concentração, o tempo de carbonização, os estabilizadores e os aditivos podem alterar a qualidade e a quantidade de hidrocarvões (Saqib, 2019).

Além da temperatura e do tempo de residência, a água também desempenha um papel importante no processo de carbonização hidrotérmica. Os hidrocarvões podem ser potencialmente usados para tratamento de águas residuais, corretivos no solo, biocombustíveis

em processos de gaseificação e combustão, catalisadores de baixo custo e aplicações de armazenamento de energia (Khan, 2019).

A carbonização hidrotérmica de forma geral produz carvão com alto conteúdo de energia. O período de reação tem um efeito significativo no rendimento de hidrocarvões. O maior tempo de residência e a temperatura mais alta demonstraram diminuir o rendimento de hidrocarvões e há relatos que os pellets obtidos de hidrocarvão apresentam boa durabilidade a temperaturas tão baixas quanto 200°C (Hoekman *et al.*, 2011; Hoekman *et al.*, 2014); embora temperaturas mais altas e tempo de residência mais longo tenham demonstrado melhorar o conteúdo energético, aumentando a densidade energética (Kambo e Dutta, 2014). A temperatura elevada facilita a hidrólise de hemicelulose e celulose, mas prejudica o rendimento de sólidos (He, 2018). A celulose possui estabilidade térmica até 230°C, o que impede a sua degradação. Estudos demonstram que a lenhina e a celulose conseguem ser completamente degradadas sob temperaturas acima de 250°C (Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019).

A durabilidade do carvão produzido pode ser aprimorada ainda mais em temperaturas mais altas e o hidrocarvão produz pellets altamente estáveis e resistentes à água (Kumar, 2018). Reza *et al.* (2012) relataram que a durabilidade do pellet melhorou quando a temperatura da carbonização hidrotérmica aumentou. No entanto, alguns estudos mostraram que o tempo de residência tem um efeito insignificante sobre a natureza química do hidrocarvão, mas melhora as propriedades estruturais (Gao *et al.*, 2013). Todas as mudanças na morfologia devido a um aumento no tempo de residência são atribuíveis ao fato de que, mais voláteis são liberados e ocorre mais carbonização do carvão (Newalkar *et al.*, 2014).

Como os plásticos são mais difíceis de degradar do que a biomassa ou a maioria de outros tipos de resíduos pode justificar-se a utilização de temperaturas acima das reportadas na literatura para a carbonização hidrotérmica de biomassa, mas ainda assim, não acima de 350°C, quando começam a ocorrer o processo de pirólise e a quebra de ligações C-C (Recari *et al.*, 2017).

## **1.4 Processos de Valorização de RSU**

### **1.4.1 Triagem e Separação**

Para a valorização e a otimização do rendimento energético gerado pelo RSU, torna-se essencial a triagem e a separação de resíduos. A mistura de resíduos orgânicos com poliméricos diminui o poder calorífico e aumenta a umidade, diminuindo assim a energia obtida (Hamzah, 2017).

O pré-tratamento emprega energia mecânica para alterar as propriedades da biomassa e inclui a redução do tamanho das partículas. A redução e homogeneidade no tamanho são mais eficientes na conversão térmica devido à uniformidade do tamanho e à grande área de

superfície em relação ao volume. A moagem tem como objetivo diminuir as partículas de biomassa e a peletização é utilizada para aumentar a densidade e facilitar o transporte, aumentando a homogeneidade e também a eficiência do processo de combustão (Hamzah, 2017).

## 1.4.2 Valorização Material

### 1.4.2.1 Componente Mineral

A biomassa é composta essencialmente por carbono e oxigênio e em menor percentagem por hidrogênio, enxofre, azoto e cinzas. Devido a essa composição, pode ser usada como combustível para a produção de energia (Karkania *et al.*, 2012). Considerando que o carbono é o principal constituinte dos plásticos, a carbonização desse material pode ser utilizada para diversas funções (Chen, 2020).

A utilização de biocarvão como corretivo em solos na agricultura tem sido aplicada nos últimos anos (Carabassa, 2020; He, 2020; Mumme, 2018). As principais razões que levam a utilização do biocarvão como corretivo de solo são: (i) aumento de superfície ativa no biocarvão, que está prontamente disponível para a ligação com contaminantes; (ii) aumento da capacidade de troca iônica que facilita a ligação; (iii) aumento da porosidade que promove condições de aeração e (iv) aumento da capacidade de sequestrar carbono (promovendo o crescimento de microrganismos) (Ye *et al.*, 2019).

Os biocarvões podem ser produzidos a partir de diferentes matérias-primas e suas propriedades físico-químicas são adequadas para sua utilização como corretivos de solo, aumentando a sua fertilidade. Tanto a matéria-prima quanto a temperatura da reação têm forte efeito nas propriedades dos biocarvões. Geralmente, o biocarvão produzido em altas temperaturas tem uma área de superfície específica maior, aromaticidade e maior teor de carbono (C) estável, mas menores teores de azoto (N), hidrogênio (H) e oxigênio (O) em comparação com o biocarvão produzido em baixas temperaturas, e por consequência, vários aspectos das propriedades do biocarvão influenciam a qualidade do solo e do lixiviado (Rehrah, 2016; Yang, 2019).

Há estudos que demonstram que a aplicação de biocarvão na fertilização promove o crescimento da planta e melhora a produtividade em solos salino-alcálicos. Por exemplo, biocarvão com baixo pH será uma boa seleção para solos alcalinos excessivos para melhorar a disponibilidade de nutrientes. Aqueles com alta porosidade serão eficazes em solos com baixa retenção/infiltração de água e podem evitar a lixiviação de nutrientes. Além disso, se o objetivo é sequestrar carbono, a melhor escolha são os biocarvões produzidos em altas temperaturas que contenham carbono altamente recalcitrante que podem ficar por centenas de anos no solo. Portanto, biocarvões de resíduos sólidos municipais têm o potencial de remediar o solo, como retenção de água, regulação de pH, poluição do ar e de água subterrânea e correção de

nutrientes. No entanto, um tipo de biocarvão pode não ser apropriado para todos os tipos de solo, mas a condição da reação e o tipo de matéria-prima podem ser usados para modificar as propriedades do biocarvão para se adequar ao solo pretendido e ao manejo ambiental (Rehrah, 2016; He, 2020).

#### *1.4.2.2 Componente Lenhocelulósica*

A biomassa lenhocelulósica contém estruturas orgânicas complexas, como hemicelulose, celulose e lenhina em diferentes proporções (Cao *et al.*, 2017). Usando tecnologias de conversão, os materiais lenhocelulósicos podem ser convertidos em produtos químicos, materiais funcionais e biocombustíveis (Sun *et al.*, 2018), aproveitando suas propriedades específicas como matéria volátil, cinzas e conteúdo fixo de carbono, para a produção de carvão ativado devido à sua sustentabilidade, respeito ao meio ambiente, baixo custo, abundância e facilidade de preparação (Elisadiki, 2019).

O biocarvão pode ter utilizações na agricultura, sequestro de carbono e como adsorvente. No geral, estudos realizados até o momento utilizando biocarvão como adsorvente para remoção de contaminantes em solução aquosa sugerem que o biocarvão preparado a partir de resíduos orgânicos pode ter potencial importância ambiental. Na agricultura, o biocarvão pode alterar a funcionalidade e a ecologia dos microrganismos que vivem no solo. Além disso, as propriedades físicas e químicas do biocarvão e sua estabilidade nos solos são particularmente dependentes da matéria-prima, das condições de reação e das características dos solos (Reza *et al.*, 2014; Saqib, 2019).

Empresas como a CMC Biomassa e a The Navigator Company são exemplos da utilização de biomassa residual para produção de pellets, em Portugal. Outras empresas propõem utilizar a fração lenhocelulósica para obter novos materiais reciclados ou como fonte de micro e nanocelulose. No caso da CMC, ocorre a valorização e reciclagem de biomassa de diferentes origens, com especial enfoque em resíduos florestais, agrícolas e agroindustriais, para produção de biocombustíveis sólidos produzindo agropellets exclusivamente de biomassa residual, sem recurso a abate florestal (<http://www.cmcbiomassa.com/>). Já no caso da Navigator, a biomassa utilizada nos complexos industriais da empresa é resultante de subprodutos e resíduos de matéria-prima utilizada no processo produtivo, tais como: resíduos resultantes das operações de descasque da matéria-prima e florestais; serradura e crivagem das aparas de madeira e licor negro (subproduto resultante do cozimento da madeira). A produção de energia das unidades industriais da companhia funciona através de cogeração, consistindo na produção simultânea de energia elétrica e energia térmica, com a finalidade de aumentar a eficiência global da produção energética (<http://www.thenavigatorcompany.com>).

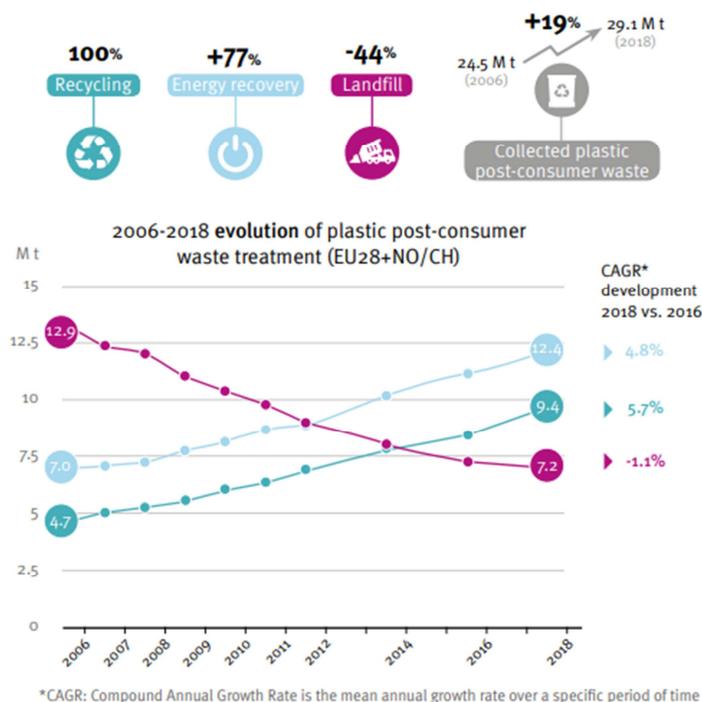
### 1.4.2.3 Componente Polimérica

Conforme dito anteriormente, resíduos plásticos contêm diferentes polímeros com materiais de baixa e alta densidade, como polietileno (PE), polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), cloreto de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), policarbonato (PC) etc. Embora cada um desses polímeros seja constituído por monómeros diferentes, com diferentes teores de carbono, oxigénio e cinzas, a característica típica entre eles é o alto teor de matéria volátil, baixos pontos de fusão, alta densidade energética e baixos teores de humidade e cinzas (Shen, 2020). A Figura 1.11 apresenta os diferentes usos dos plásticos desde a sua produção até os seus destinos finais, na Europa.



**Figura 1.11:** Destino dos plásticos produzidos na Europa (Fonte: PlasticsEurope e Eurostat).

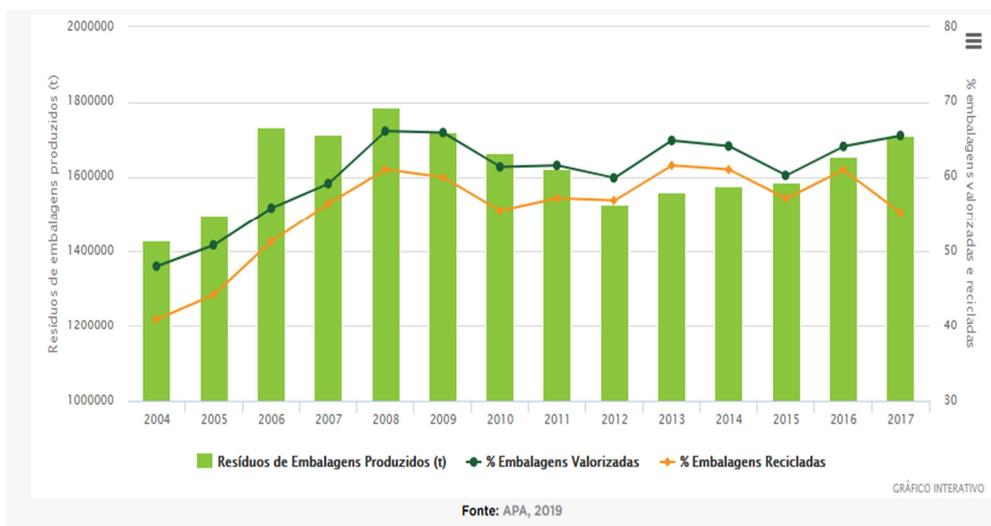
Como pode ser observado na Figura 1.12, desde 2016, o resíduo plástico destinado à reciclagem duplicou. No entanto, uma grande percentagem do resíduo plástico pós-consumo continua sendo enviado para aterros sanitários (Conversio Market & Strategy, 2018). Do total anual de produção de plástico na Europa, Portugal contribuiu com quase 370 toneladas, uma média de 31kg por pessoa, valor acima da média europeia (APA, 2020).



**Figura 1.12:** Evolução do tratamento de resíduos plásticos pós-consumo nos últimos anos

(Fonte: Conversio Market).

“Reciclar ou Não Reciclar” é uma grande questão quando o assunto é reciclagem de plástico. Alguns tipos de plástico não são reciclados porque o processo não é economicamente viável (Leblanc, 2019). Na Figura 1.13 observa-se um gráfico com levantamento dos últimos anos da valorização de resíduos plásticos em relação à sua produção, em Portugal. A taxa de valorização (que inclui a reciclagem e a valorização energética) apresentou valores máximos em 2008-2009, 2013-2014 e nos últimos anos tem aumentado, atingindo os 65% em 2017, ao contrário da taxa de reciclagem de embalagens que diminuiu nesse ano, situando-se em 55% (APA, 2019).



**Figura 1.13:** Resíduos de embalagens produzidos, reciclados e valorizados em Portugal. (Fonte: APA, 2019)

O Aviso nº2436/2018, publicado no Diário da República em 21/02/2018, teve como objetivo repensar os plásticos na economia. Este material pode ser produzido a baixo custo, é fácil de trabalhar, resistente e durável, o que permite uma diversificação de aplicações que nenhum outro material possui. No entanto, a sua produção mundial tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, o que levou a Comissão Europeia a lançar a “Estratégia da UE para os Plásticos numa Economia Circular”, inserida no seu “Plano de Ação Europeu para uma Economia Circular”, que visa ações mais eficazes sobre este material, tornando a reciclagem e a reutilização opções mais custo-eficientes, reduzindo o uso de plásticos descartáveis na fonte, com rotulagem para plásticos compostáveis e biodegradáveis e melhorando as tecnologias de reciclagem.

Olofinnade (2020) verificou a possibilidade de usar grânulos de plástico reciclado de resíduos de poliestireno de alto impacto e polietileno de baixa densidade como aditivos de concreto leve de alta resistência e encontrou um valor ótimo de 10%, para obtenção de um material semelhante ao concreto leve produzido com materiais convencionais. Embora tenham sido usados, no início, apenas como materiais estruturais (polímeros inertes), nas últimas décadas os polímeros revolucionaram a indústria agroalimentar com novas ferramentas para diversas aplicações, como defensivos agrícolas e proteção indireta do meio ambiente (Puoci, 2008).

O Governo Português definiu como uma prioridade em matéria de políticas públicas de ambiente reforçar as ações para promover a transição para uma economia circular - uma economia que promove ativamente a preservação, a valorização e a regeneração dos recursos materiais de que depende, reduzindo necessidades extrativas, a geração de resíduos e demais impactos ambientais (Aviso nº2436/2018).

### 1.4.3 Valorização Energética

A carbonização aumenta a homogeneidade do RSU tornando-o mais adequado para o subsequente aproveitamento energético e possui a vantagem de aumentar a densidade energética tornando viável o transporte da matéria-prima a distâncias maiores para ser processada, como é o caso do RSU. A valorização de RSU para aproveitamento energético está limitada pelos teores de humidade e de cinzas e a carbonização hidrotérmica permite a utilização de materiais com elevado teor de humidade sem pré-aquecimento e com água líquida subcrítica, o que poderá dissolver parte dos sais minerais baixando assim os teores de cinzas no hidrocarvão (Durana, 2018). Da mesma forma, é relatado que melhora o poder calorífico do RSU via alta fixação de carbono (Ismail, 2019).

#### 1.4.3.1 Componente Lenhocelulósica

A biomassa lenhocelulósica é constituída por três polímeros: hemicelulose, lenhina e celulose. As hemiceluloses são a forma mais reativa desses três polímeros e sua carbonização e

desvolatilização ocorrem a temperaturas abaixo de 250°C (Bergman e Kiel, 2005). Apesar desses três componentes principais serem semelhantes em vários materiais de biomassa, as proporções de peso podem variar de acordo com diferentes fontes de origem (He, 2018).

A celulose é um polímero linear com algumas zonas cristalinas e outras amorfas, mais suscetíveis à degradação enzimática. A hemicelulose contém uma variedade de monossacarídeos com cadeias laterais curtas e seu esqueleto heteropolimérico é mais fácil de hidrolisar do que o da celulose. Já a lenhina é composta por estruturas complexas de monômeros fenólicos com grande número de ligações intramoleculares e também ligações à celulose e à hemicelulose. Assim, no processo de carbonização hidrotérmica acima de 200°C, a hemicelulose é muito reativa e a celulose é dissolvida parcialmente com o aumento da temperatura de 230–260°C, enquanto a reação da lenhina começa em 260°C. Nesse caso, a hidrólise rápida da hemicelulose e celulose ocorre nesta gama de temperaturas, sendo portanto a lenhina mais retida nos produtos sólidos (He, 2018).

Nos últimos anos, hidrocarvões de base biológica foram produzidos e valorizados em diferentes aplicações como materiais de correção do solo, adsorventes, materiais de armazenamento de energia e compósitos de carbono magnético (Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019).

#### *1.4.3.2 Componente Polimérica*

Alguns resíduos plásticos como o PVC contêm cloro orgânico, ou seja átomos de cloro integrados na sua estrutura através de ligações covalentes a átomos de carbono (Zhan, 2020). Como se sabe, em condições de combustão o cloro promove a corrosão e serve como fonte para a formação de dioxinas, pelo que antes de utilizar estes resíduos em valorização energética é imprescindível um processo de remoção total ou parcial do cloro presente no resíduo ou seus derivados (Zhao *et al.*, 2014). As atuais tecnologias de remoção de cloro estabelecidas são focadas principalmente na remoção de cloro inorgânico por lixiviação a alta temperatura ou por carvão ativado granular, que se concentra na remoção de cloro orgânico da água. Portanto, o uso de outros métodos como o tratamento hidrotérmico, ainda é promissor para resolver o problema do cloro em RSU que contêm plástico (Prawisudha, 2012; Nobre, 2019; Shen, 2020).

Em estudo de Prawisudha (2012), foi observado no tratamento hidrotérmico que a temperatura da reação e o tempo de residência eram parâmetros operacionais importantes para a obtenção de um combustível utilizável. Uma temperatura mais alta e um tempo de residência maior produziram um produto mais uniforme, mais denso e com menor teor de cloro orgânico, sendo o cloro inorgânico lavado com água e reduzindo o teor total de cloro nos carvões. Nobre (2019), realizou a torrefação (300°C) e a carbonização (400°C) do CDR polimérico resultando em carvões com maior poder calorífico e maior teor de carbono, mas com maiores concentrações de cinzas e de cloro, de acordo com o aumento da temperatura do processo.

Entretanto, foi sugerida a possibilidade de redução do cloro através de lavagens subsequentes com água quente, produzindo carvões com maior poder calorífico. Recentemente, Shen (2020), verificou que o tratamento hidrotérmico de resíduos poliméricos pode remover o cloro e compostos inorgânicos do hidrocarvão, melhorando a sua qualidade final.

## **1.5 Motivações da Tese**

Nos últimos anos, diversos estudos sobre carbonização de resíduos sólidos foram realizados. Contudo, ainda há poucos que foquem nos resíduos poliméricos e seu possível reaproveitamento. Como matéria-prima para processos termoquímicos de conversão energética, o CDR polimérico tem características que podem apresentar alguns problemas, quer na sua valorização, como em aspetos relacionados com manuseamento, armazenamento e transporte. Estas características incluem a presença de elevado teor de cinzas, elevada humidade, baixo teor de carbono fixo e reduzida densidade. Por isso, é essencial a análise imediata e elementar dos carvões produzidos, a fim de se obter as suas caracterizações.

Os tratamentos mecânicos e biológicos permitem separar do RSU o CDR. Esta fração possui características que têm potencial para a sustentabilidade, gestão e valorização. Assim, procuramos avaliar os processos de carbonização tradicional (CT) e de carbonização hidrotérmica (CH), assim como o de tratamento hidrotérmico (TH) como técnicas de transformação do CDR em carvões e hidrocarvões adequados à subsequente valorização energética.

Publicações recentes sobre biocarvão focam principalmente sua aplicação em controle de contaminantes, corretivos de solo, tratamento de águas residuais, recuperação de nutrientes e produção de material adsorvente.

A eficiência da carbonização e as características dos seus produtos finais são afetadas por diversos parâmetros, como temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, composição da atmosfera e configuração do reator. Em particular, a temperatura e o tempo de residência afetam bastante a decomposição da matéria-prima e a reorganização da sua estrutura física (Nobre, 2019). Embora a temperatura mais alta leve a uma diminuição de resíduos sólidos, a densificação de energia dos hidrocarvões foi detetada em vários estudos, o que reforça os hidrocarvões como uma boa fonte de combustíveis sólidos.

De acordo com Prins (2006), o tempo de residência é importante para as características do processo, embora apenas para determinadas faixas de temperatura. No geral, entretanto, normalmente as características dos produtos finais são mais afetadas pela temperatura do que pelo tempo de residência, o que motivou no presente estudo a utilização de temperaturas diferentes entre as carbonizações como forma de avaliação. O tempo de residência apenas foi distinto da carbonização tradicional para a hidrotérmica.

Dentre os processos térmicos disponíveis, o tratamento hidrotérmico é capaz de converter efetivamente a biomassa lenhocelulósica, resíduos industriais e resíduos sólidos urbanos em carvões homogêneos com maior poder calorífico. O tratamento hidrotérmico pode alterar as características intrínsecas dos resíduos sólidos urbanos para proporcionar o melhor controle da combustão. Além disso, a queima de produtos tratados hidrotermicamente junto com o carvão pode melhorar a taxa de combustão, ignição e desvolatilização do carvão (Baskoro Lokahita, 2017). O CDR é usualmente produzido em grandes quantidades, mas a sua natureza heterogênea e baixo poder calorífico reduzem o potencial energético deste material, o que motiva os estudos de outras possíveis valorizações.

## **1.6 Objetivos e Estrutura da Dissertação**

O objetivo principal desta dissertação foi o de estudar diferentes abordagens de conversão termoquímica de um CDR com elevado teor de componentes poliméricos para obtenção de carvões com composição e propriedades adequadas à sua valorização energética.

Os processos estudados foram: a carbonização tradicional, a carbonização hidrotérmica e o tratamento hidrotérmico dos carvões obtidos pela carbonização tradicional.

Para atingir este objetivo geral elaborou-se um plano de atividades que visa responder aos seguintes objetivos específicos:

- Estudar a influência da temperatura de carbonização no rendimento e composição dos produtos obtidos;
- Avaliar a carbonização hidrotérmica como alternativa à carbonização tradicional;
- Avaliar se o tratamento hidrotérmico dos carvões tradicionais é vantajoso, comparado às demais carbonizações (tradicional e hidrotérmica);
- Avaliar o rendimento energético de cada carvão obtido e assim verificar a possibilidade de sua utilização na valorização energética;
- Avaliar a ativação dos carvões e as suas propriedades como adsorventes;
- Avaliar se os carvões podem ser utilizados como estimulantes da germinação de espécies vegetais.

## Capítulo 2 - Materiais e Métodos

### 2.1 Caracterização das Amostras dos Resíduos

#### 2.1.1 Identificação das Amostras

Uma amostra de CDR foi fornecida pela CITRI S.A. (Centro Integrado de Tratamento de Resíduos Industriais), uma empresa de gestão de resíduos situada em Setúbal, Portugal. Esta empresa coleta resíduos industriais, recicla as frações que podem ser valorizadas como matéria-prima e converte as restantes em combustível derivado de resíduos, através de uma estação de tratamento mecânico (TM). Nesta instalação, os resíduos industriais são submetidos a uma trituração grosseira e separação magnética primária, seguida por uma etapa de trituração secundária, separação balística (<45 mm), separação magnética secundária e uma etapa final de trituração e peneiração (<30 mm). A amostragem do CDR foi feita pela técnica de quarteamento, partindo de uma amostra de 300 kg, e sucessivas reduções do tamanho da amostra até atingir uma amostra bruta de 25 kg. Antes dos experimentos, a amostra bruta de CDR foi ainda triturada (moinho DeLonghi) até atingir uma forma fina (<10 mm). A amostra de CDR teve uma composição bastante heterogênea, como pode ser visto na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Amostra do CDR utilizado no estudo.

Essa amostra, por sua vez, foi triturada e peneirada com tela de 500 $\mu$ m para facilitar algumas das análises realizadas no CDR. O aspeto final pode ser visto na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Amostra do CDR após ter sido triturada e crivada a 500  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Carbonização

Foi realizada a carbonização das amostras compósitas em diferentes condições de temperatura, mas tempo de residência fixo nos mesmos tipos de tratamento. Em toda a literatura tem sido observada que a temperatura tem uma influência maior que o tempo de residência e, assim, optou-se por avaliar apenas a temperatura. A Tabela 2.1 resume as condições aplicadas em cada método de tratamento.

**Tabela 2.1:** Ensaio de carbonização.

Ensaio	Temperatura	Código do Ensaio	Tempo de residência
Carbonização Tradicional	400°C	CT1	30 min
Carbonização Tradicional	450°C	CT2	30 min
Carbonização Tradicional	500°C	CT3	30 min
Carbonização Hidrotérmica	250°C	CH1	60 min
Carbonização Hidrotérmica	300°C	CH2	60 min
Tratamento Hidrotérmico do Carvão Tradicional 450°C	250°C	TH1	60 min
Tratamento Hidrotérmico do Carvão Tradicional 500°C	250°C	TH2	60 min

### 2.2.1 Ensaios de Carbonização Tradicional

A temperatura e o tempo de residência são parâmetros determinantes do processo em relação às características do produto final. Assim, para o delineamento experimental, foram escolhidas três temperaturas para representar a carbonização (400, 450 e 500°C).

Testes de carbonização tradicional (CT) foram realizados com base nos trabalhos de Wilk *et al.* (2016) e Correia *et al.* (2017). Resumidamente, a conversão térmica foi realizada em cadinhos de porcelana revestida em condições de deficiência de oxigênio usando uma mufla (Nabertherm®L3/1106). Antes de cada experimento, a mufla foi equilibrada na temperatura de carbonização alvo. Primeiramente, os cadinhos e as tampas foram condicionados vazios a 550°C por 2 horas e resfriados à temperatura ambiente em um exsiccador e pesados. Em cada experimento, aproximadamente 4g de CDR foram transferidos para cadinhos de porcelana de 50 mL, cobertos com suas tampas correspondentes e aquecidos nas temperaturas alvo para os tempos de residência designados. Após cada teste, os cadinhos foram deixados para esfriar até a temperatura ambiente em um exsiccador e pesados. Para cada combinação de temperatura, os ensaios de carbonização utilizaram aproximadamente 100 cadinhos e as amostras de carvão obtidas para cada condição foram combinadas, moídas (moinho DeLonghi), peneiradas com tela de 500µm (Retsch) e armazenadas em condições secas até análise posterior.

### 2.2.2 Ensaios de Carbonização Hidrotérmica

Os experimentos de carbonização hidrotérmica (CH) foram realizados em um reator autoclave de 1 L de aço inoxidável (Parr Pressure Reactor) acoplado a um aquecedor elétrico e um controlador (Parr 4848 Reactor controller), sob pressão autogénica. Para cada experimento, 30g do CDR (conforme recebido) foram adicionados ao reator com água da torneira (proporção de 1:5). O reator foi selado, colocado sob vácuo e aquecido às temperaturas de carbonização desejadas (250 e 300°C) e mantido a essa temperatura por um tempo de residência designado (60 minutos). Após a reação, o produto sólido (hidrocarvão) foi lavado com 1 L de água da torneira e separado por filtração através de um papel de filtro qualitativo pré-pesado, seco ao ar por 12 h e seco em estufa a  $105 \pm 2$  °C por 12 h. Após a secagem, as amostras de hidrocarvão foram armazenadas em recipientes herméticos até a posterior análise de caracterização. O produto líquido (água de processo) foi armazenado a 4 °C até posterior análise.

### 2.2.3 Tratamento Hidrotérmico do Carvão Tradicional

Experimentos de tratamento hidrotérmico (TH) de carvão derivado de rejeitos foram realizados em um reator autoclave de 1L de aço inoxidável (Parr Pressure Reactor) acoplado a um aquecedor elétrico e a um controlador (Parr 4848 Reactor controller), sob pressão autogénica. Para cada experimento, 25g do carvão derivado do refugo foram adicionados ao reator com água da torneira (proporção de 1:10). Os carvões escolhidos foram os de 450°C e os de 500°C. O reator foi selado, colocado sob vácuo, aquecido às temperaturas de carbonização desejadas

(250°C) e mantido a essas temperaturas por um tempo de residência designado (60 minutos). Após a reação, o hidrocarvão foi lavado com 1 L de água da torneira e separado por filtração através de um papel filtro qualitativo pré-pesado, seco ao ar por 12h e seco em estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  por 12h. Após a secagem, as amostras de hidrocarvão foram armazenadas em recipientes herméticos até a posterior análise de caracterização. O produto líquido (água de processo) foi armazenado a  $4^\circ\text{C}$  até análise posterior.

## **2.3 Caracterização das Matérias-primas e dos Carvões**

Para a caracterização das matérias-primas e dos carvões, foi necessário homogeneizar as amostras. Foram preparadas amostras compósitas com dimensão  $< 500$  micrómetros para determinação da composição imediata, elementar, mineral, teor de cloro e poder calorífico.

### **2.3.1. Análise Imediata**

Foi realizada a análise imediata para a determinação de teor de humidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil e teor de carbono fixo. As amostras foram moídas e crivadas com dimensão  $< 500 \mu\text{m}$ .

Para a determinação do teor de humidade foi utilizada uma estufa (Memmert, tipo U - 30, 220 V, 50/60 Hz, 1400 W,  $T_{\text{máx}} = 220^\circ\text{C}$ ) e para a determinação do teor de matéria volátil e do teor de cinzas foi utilizada uma mufla (Nabertherm). Para todas as pesagens foi utilizada balança analítica (Mettler Toledo AB204 - S,  $d = 0,1 \text{ mg}$ ).

Foi determinado o teor de matéria volátil e o teor de cinzas a partir de amostra seca, de forma que o valor destes parâmetros (e também o valor do teor de carbono fixo, obtido por diferença) se encontre em base seca (bs).

Os ensaios foram realizados em triplicado, expressos em valores médios  $\pm$  desvio padrão, Coeficiente de variação,  $\text{CV} < 10\%$ . Os cadinhos foram previamente condicionados a  $550^\circ\text{C}$  por 1h e após serem retirados da mufla, permaneceram por 1h no exsiccador até serem pesados.

#### ***2.3.1.1 Teor de Humidade***

A determinação do teor de humidade (%), é realizada de acordo com uma adaptação da norma ASTM 949-88. O cadinho previamente condicionado foi pesado com a tampa sem a amostra (P0). Foi colocado aproximadamente 1 g de amostra por cadinho em triplicados e então pesado o cadinho com tampa mais 1g de carvão (P1). Os cadinhos com amostra são, de seguida, colocados na estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 12h, com a tampa aberta. Após esse período, são retirados da estufa com a tampa fechada, arrefecidos até à temperatura ambiente em exsiccador por 1 h e novamente pesados para obter a massa de amostra sem humidade (P3). Considera-

se o protocolo terminado quando se atinge massa constante. O teor de humidade é calculado através da seguinte equação:

$$\text{Teor de Humidade (\%)} = \frac{P1 - P3}{P1 - P0} \times 100$$

### 2.3.1.2 Teor de Matéria Volátil

O teor de matéria volátil (%), é determinado com base em uma adaptação do procedimento da norma ASTM 897-88. A amostra em cadinhos utilizada para avaliar o teor de humidade foi colocada na mufla a  $900 \pm 10$  °C durante 7 min com tampa fechada (de forma a ter-se uma amostra pobre em oxigénio) e pesados após arrefecimento de 1h em exsiccador (P4). O teor de matéria volátil presente na amostra é calculado pela equação:

$$\text{Teor de Matéria Volátil (\%)} = \frac{P3 - P4}{P3 - P0} \times 100$$

### 2.3.1.3 Teor de Cinzas

O teor de cinzas (%), é determinado com base numa adaptação do procedimento da norma ASTM 830-87, sendo efetuada uma combustão completa em cadinhos de porcelana na mufla à temperatura de  $550 \pm 10$  °C, na presença de oxigénio do ar em excesso relativamente à necessidade estequiométrica (cadinhos sem tampa). As amostras de cadinhos de porcelana previamente utilizadas na determinação do teor de humidade e de matéria volátil são colocadas na mufla com tampa aberta, incinerando-se as amostras a  $550 \pm 10$  °C durante 120 minutos. Após este período, os cadinhos são retirados da mufla, arrefecidos até temperatura ambiente em exsiccador por 1h e, de seguida, pesados (P5). Em caso de combustão visivelmente incompleta, foi repetido o aquecimento a 550°C por períodos de 1h, até que as cinzas apresentassem uma tonalidade branca ou atingissem massa constante. O teor de cinzas calculou-se pela equação abaixo:

$$\text{Teor de Cinzas} = \frac{P5 - P0}{P3 - P0} \times 100$$

### 2.3.1.4 Teor de Carbono Fixo

Produtos sólidos ricos em carbono têm alto conteúdo energético. A determinação do teor de carbono fixo, CF (%), é efetuada por diferença entre 100 % e a soma dos teores de matéria volátil (MV) e de cinzas (C), em base seca. Esta relação está discriminada na seguinte equação:

$$CF(\%) = 100 - (C(\%)+MV(\%))$$

### 2.3.2 Análise Elementar

A determinação dos teores de azoto (N), carbono (C), hidrogénio (H) e enxofre (S), presentes em cada amostra foi realizada no Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, com recurso a um analisador elementar (Thermo Finnigan - CE Instruments, modelo Flash EA 112 CHNS series). Em cada análise foram utilizados 3 mg de amostra seca e homogeneizada, sendo as análises realizadas em duplicado. O teor de oxigénio é determinado por diferença de acordo com a seguinte equação:

$$O(\%) = 100 - N(\%) - C(\%) - H(\%) - S(\%) - \text{Teor de Cinzas}$$

Os resultados da análise elementar encontram-se expressos numa base seca.

### 2.4 Composição Mineral da Matéria-prima e dos Carvões

Para essa análise foram colocadas as cinzas dos carvões em cápsulas em banho a 90°C e adicionados lentamente 10ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 1:1). Após a temperatura do banho estar a 90°C, foi colocado um vidro de relógio sobre cada uma das cápsulas e as mesmas permaneceram em reação por 20 min. Após esse período, foi realizada a filtração e transferido o líquido para um balão de 100ml, onde o restante foi completado com água desionizada. A partir dessa amostra foi realizada a análise da composição.

A composição mineral das cinzas foi determinada no laboratório de análises químicas do Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.

### 2.5 Balanços Mássicos e Energéticos

O rendimento mássico da carbonização representa a fração de amostra que sobra após o processo e é calculado através da seguinte fórmula:

$$\text{Rendimento mássico (\%)} = \frac{m_{\text{carvão obtida}}}{m_{\text{matéria-prima inicial}}} \times 100$$

$$\text{Fator de densificação energética (\%)} = \left( \frac{PCS_{\text{carvão}}}{PCS_{\text{matéria-prima}}} \right) \times 100$$

O rendimento energético representa a fração da energia presente na quantidade de material que sobra após o tratamento térmico, relativamente à energia presente na quantidade de amostra inicial. É determinado, em base seca, pela seguinte equação:

$$\text{Rendimento energético (\%)} = \text{Rendimento mássico} \times \frac{PCS_{\text{carvão}}}{PCS_{\text{matéria-prima}}}$$

## 2.6 Poder Calorífico

A análise do poder calorífico superior (PCS) dos materiais e amostras foi realizada no Laboratório de Caracterização de Resíduos, na Universidade do Minho.

Foi utilizada a equação abaixo para a determinação do poder calorífico inferior (PCI) a partir do PCS. O PCI é um valor mais aproximado à energia contida num material disponível para aproveitamento a partir de um processo termoquímico comparativamente com o PCS, pois deste é subtraída a quantidade de energia gasta na formação de vapor de água.

$$\text{PCI} = (\text{MJ.Kg}^{-1}, \text{db}) = \text{PCS} - 2,26 \times \frac{9\text{H}}{100}$$

Onde  $2,26 \text{ MJ.kg}^{-1}$  representa o calor latente da vaporização da água.

## 2.7 Densidade / Densidade Aparente

A densidade aparente é realizada em provetas de 25 ml. Este recipiente deve ser previamente tarado para se pesar a quantidade de amostra introduzida. Pousa-se uma determinada massa sem pressionar de forma a acamar a amostra dentro do recipiente. Faz-se uma marca no recipiente no nível de preenchimento da amostra. Retira-se a amostra e afere-se até à marca com água e seguidamente mede-se o volume com uma pipeta, determinando assim o volume aparente de amostra. A densidade aparente é determinada através da divisão do valor da massa de amostra pelo seu volume aparente.

Foi pesada uma proveta vazia de 25 ml e adicionou-se carvão/ CDR até 10 ml. Colocou-se por 5 minutos a proveta no banho de ultrassons e após esse período, foi acrescentado carvão até os 10 ml. A proveta foi seca e novamente pesada por mais 2 vezes, de forma a realizar a média da mesma.

## 2.8 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A Carência Química de Oxigênio foi determinada experimentalmente através de uma adaptação do método "Open Reflux Method", método 5220 B do "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Wastewater" (APHA, 1985).

Pipetou-se para cada tubo de digestão um volume de amostra de 2,5ml. Adicionou-se a cada tubo 1,5mL de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), reagente de digestão. Adicionou-se então lentamente 3,5mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado (97%).

Passaram-se os tubos para o digestor de CQO e deixou-se digerir durante 120 minutos a  $150^\circ C$ . Deixou-se arrefecer um pouco e logo após foi realizada a leitura do CQO no aparelho “HANNA HI833399 Multiparameter Photometer with COD”.

## 2.9 Fenólicos Totais

Para a quantificação experimental de fenólicos totais (Singleton *et al.*, 1998) foi elaborada uma reta de calibração com uma solução padrão 2,4,6-trimetilfenol. Onde é registada a absorbância num espectrofotómetro a 760nm. No caso os valores de concentração de fenóis em mg/L foram [0; 10; 20; 40; 60; 80; 100]. É ajustada uma reta, por regressão linear, aos valores experimentais na forma  $y=mx+b$ , onde ‘y’ é a absorbância e ‘x’ a concentração de fenólicos em mg/L,  $m$  representa o declive da reta de calibração e  $b$  a ordenada na origem (ver reta de calibração em Capítulo 6 - Anexos).

Parte-se de uma diluição 1:100 da amostra original. Coloca-se 0,5mL de amostra num tubo de ensaio (por réplica por amostra), adiciona-se 2,0mL de água desionizada e é adicionado 0,5mL de reagente de Folin-Ciocalteau que irá reagir com os compostos fenólicos mudando de cor. A alteração da cor será proporcional à concentração de fenóis presentes e, portanto, proporcional à absorbância da solução. Subsequentemente se junta 2 mL de  $Na_2CO_3$  (10% m/V), uma vez que a reação ocorre em meio básico (Singleton *et al.*, 1998).

Por fim agita-se a solução num vortex, e deixa-se a incubar no escuro durante um período mínimo de 60 minutos. A concentração de fenóis de cada réplica de cada amostra é determinada em função da respetiva absorbância (ABS) através da equação abaixo:

$$\text{Concentração de Fenóis} = \frac{ABS-b}{m} \times \text{Fator de Diluição}$$

O valor de absorbância deve ser superior ao do primeiro ponto da reta de calibração e o tratamento estatístico (média e desvio padrão) deve ser feito só após a determinação das concentrações. Estas determinações foram realizadas em triplicado.

## 2.10 Sólidos Totais, Voláteis e Fixos

Os sólidos totais foram determinados experimentalmente através de uma adaptação do método 209A do “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Wastewater” (APHA, 1987).

Sólidos totais é o termo aplicado ao material residual que resta no recipiente após a evaporação de uma amostra e da sua subsequente secagem numa estufa a temperatura definida. Incluem sólidos suspensos totais e sólidos totais dissolvidos.

Se a medição seguinte for “sólidos voláteis”, calcinar cadinho em cápsula a  $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  durante uma hora (1h) em mufla. Reservar no exsiccador e pesar imediatamente antes de usar.

Utilizou-se volume de amostra que originou resíduo entre 2,5 a 200mg. No caso das amostras presentes foram utilizados 50 ml das amostras líquidas de Carbonização Hidrotérmica do Resíduo Bruto. Transferiu-se esse volume para o volume previamente calcinado e foi evaporado até à secura num banho. Foi necessário adicionar mais volume de amostra após a evaporação das amostras líquidas do Tratamento Hidrotérmico dos carvões, chegando a 150 ml de amostra. A amostra evaporada foi secada por 1h na estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ . O recipiente foi arrefecido no exsiccador por 1 hora e pesado posteriormente. Deve-se repetir o ciclo pesagem, arrefecimento e secagem até obter massa constante.

Resultados:

$$\text{Sólidos Totais} = \frac{A - B}{V} \times 1000$$

Onde:

$V$  – volume de amostra em mL;

$A$  – massa resíduo seco + recipiente em mg;

$B$  – massa do recipiente em mg.

O resultado da equação devolve a massa de sólidos totais em mg por litro de amostra.

Os sólidos fixos e voláteis foram determinados experimentalmente através de uma adaptação do método 209A do “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Wastewater” (APHA, 1987).

O resíduo preparado no método anterior (determinação dos sólidos totais) é calcinado a  $550^{\circ}\text{C}$  pelo período de no mínimo 2h, até a obtenção das cinzas, podendo o tempo ser estendido caso nesse período a coloração de cinzas ainda não for correspondente. Após esse procedimento, as mesmas foram arrefecidas no exsiccador por 1h e então pesadas, sendo repetido o ciclo até a massa estar constante.

Resultados:

$$\text{Sólidos Voláteis} = \frac{A - B}{V} \times 1000$$

$$\text{Sólidos Fixos} = \frac{B - C}{V} \times 1000$$

Onde:

*A* – massa resíduo mais recipiente antes de calcinar em mg;

*B* – massa resíduo mais recipiente após calcinar em mg;

*C* – massa do recipiente em mg;

*V* – volume da amostra em mL.

Sabe-se que:

Sólidos voláteis = sólidos totais – cinzas

Cinzas = sólidos fixos

O resultado das equações acima devolvem a massa de sólidos voláteis e sólidos fixos, respectivamente, em mg por litro de amostra. Estas determinações foram realizadas em duplicado.

## 2.11 Extração da Fração Orgânica (Soxhlet)

Para a extração da fração orgânica do carvão, foi realizada a metodologia em extrator de soxhlet de 125 ml. Nesse processo, o solvente extrai o material orgânico retido nos poros do carvão, à temperatura ambiente, mas o material extraído permanece em contato com o solvente em ebulição. Foram utilizados 3g de cada carvão tradicional e 1 g de cada carvão hidrotérmico. As amostras foram armazenadas em papéis filtros devidamente fechados, os quais foram colocados individualmente dentro do extrator soxhlet. Acoplado ao extrator, foi colocado um balão de 250 ml e adicionado 250 ml de acetona (solvente), uma vez que deve ser utilizada 2 vezes a capacidade do soxhlet. Foi utilizada manta de aquecimento e após o solvente entrar em ebulição, o mesmo começa a condensar dentro do aparelho soxhlet. Esse processo é repetido em ciclos e, no presente estudo, levou cerca de 16h até ser realizada toda a extração. Após esse processo, tanto o carvão como o líquido são avaliados.

## 2.12 Ativação do Carvão com KOH

Para a ativação do carvão com KOH foram misturados 2g de cada carvão tradicional (CT1, CT2 e CT3) a 500ml de solução de KOH (2M) e 0,5g de cada carvão hidrotérmico e de tratamento

hidrotérmico (CH1, CH2, TH1, TH2) a 125ml de solução de KOH (2M) pelo período de agitação de 1 hora.

Após isso, o carvão foi filtrado e então lavado no próprio filtro com 250 ml de água destilada, no caso dos carvões tradicionais e com 75ml de água destilada no caso dos hidrotérmicos.

Após a lavagem, o carvão foi retirado do filtro e adicionado a um copo com 500ml de água destilada sob agitação por 1 hora, no caso dos carvões tradicionais e com 125ml de água destilada nos hidrotérmicos. Foi verificado então o pH do líquido e observou-se que ele estava aproximadamente neutro (pH 7).

O carvão foi filtrado novamente com papel de filtro e após esse procedimento, lavado com mais 250ml (CT) e 75 ml (CH e TH) de água destilada em doses pequenas com pipeta para uma melhor lavagem. Ao final, o papel de filtro com carvão foi colocado em estufa a 105°C para secar por cerca de 12 horas.

## 2.13 Adsorção com Azul de Metileno

A partir de uma solução padrão concentrada de azul de metileno (AM) de 1.000 mg/l foram realizadas diluições para construção da curva analítica de 0 a 10 mg/l e para as cinéticas de adsorção. As soluções de AM foram diluídas em água desionizada.

Para a construção da reta de calibração, que pode ser vista nos Anexos, a solução padrão foi diluída em 10 partes. Foi obtida solução de 100 mg/l e formada solução de 10 mg/l a partir desta. Dessa solução foram diluídas em 5 outras (1mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l e 8 mg/l).

Um teste rápido de adsorção (Correia *et al.*, 2017) foi desenvolvido para avaliar a capacidade de adsorção das amostras de biomassa e de carvão (previamente moídas e peneiradas a 500 µm de diâmetro) em direção ao corante catiónico de azul de metileno. Uma pequena massa de amostra (25 mg) foi colocada em um tubo de ensaio e 5 mL de uma solução aquosa AM (100 mg / L) foram adicionados; o tubo foi agitado por 5 s (agitador superior Heidolph REAX) e a mistura foi centrifugada a 35 rpm durante 10 min (Hettich EBA 20); o sobrenadante foi removido por decantação e a concentração de corante foi determinada por espectrofotometria UV-vis (Biochrom Libra S4) a 664 nm. Para cada amostra, um duplicado.

A eficiência de remoção foi determinada usando a equação:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

onde  $C_0$  (mg / L) e  $C_t$  (mg / L) são as concentrações inicial e final de corante na solução aquosa.

A fim de comparação, foram utilizadas 2 metodologias para análise de adsorção com azul de metileno, as quais são discriminadas a seguir:

I. Leitura Instantânea

Após a amostra ter sido misturada no vortex, a mesma é colocada na centrífuga a 35 rotações/min pelo período de 10 min. Após a centrifugação, é retirado cuidadosamente 1 ml do líquido e diluído em um tubo de ensaio com mais 9 ml de água desionizada. Coloca-se por 5 seg no vortex e a partir dessa solução é realizada a leitura no aparelho espectrofotômetro “Biochrom Libra S4” a 664 nm.

II. Leitura após 1 semana

Após a amostra ter sido misturada no vortex, a mesma é colocada em descanso pelo período de 1 semana. Ao fim de 7 dias, é retirado cuidadosamente 1 ml do líquido e dissolvido em um tubo de ensaio com mais 9 ml de água desionizada. Coloca-se por 5 seg no vortex e a partir dessa solução é realizada a leitura no aparelho “Biochrom Libra S4” a 664 nm.

No presente estudo foram realizadas as análises de adsorção com azul de metileno (tanto com leitura instantânea como com leitura de 1 semana) para os carvões normais, para os que tiveram a fração orgânica extraída no soxhlet e para os que foram ativados com solução de KOH.

## **2.14 Adsorção com Alaranjado de Metilo**

A partir dos resultados obtidos com a adsorção com azul de metileno, foram observadas as melhores respostas para alguns carvões. Estes foram então escolhidos para reproduzir ensaios com adsorção de alaranjado de metilo (AMe).

A partir de uma solução padrão concentrada de alaranjado de metilo de 1.000 mg/l foram realizadas diluições para construção da curva analítica de 0 a 10 mg/l (ver Anexos) e para as cinéticas de adsorção. As soluções de alaranjado foram diluídas em água desionizada.

Para a construção da reta de calibração, a solução padrão foi diluída em 10 partes. Foi obtida solução de 100 mg/l e formada solução de 10 mg/l a partir desta. Dessa solução foram diluídas em 5 outras (1mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l e 8 mg/l).

Um teste rápido de adsorção foi desenvolvido para avaliar a capacidade de adsorção das amostras de carvão que apresentaram melhor adsorção com o azul de metileno em direção ao corante aniônico de alaranjado de metilo. Uma pequena massa de amostra (25 mg) foi

colocada em um tubo de ensaio e 5 mL de uma solução aquosa de alaranjado de metilo (100 mg/L) foram adicionados; o tubo foi agitado por 5 s (agitador superior Heidolph REAX) e a mistura foi centrifugada a 35 rpm durante 10 min (Hettich EBA 20); o sobrenadante foi removido por decantação e a concentração de corante foi determinada por espectrofotometria UV-vis (Biochrom Libra S4) a 464 nm. Para cada amostra, o experimento foi realizado em duplicado.

A eficiência de remoção foi determinada usando a equação:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = ((C_0 - C_t) / C_0) * 100$$

onde  $C_0$  (mg/L) e  $C_t$  (mg/L) são as concentrações inicial e final de corante na solução aquosa.

A fim de comparação, foram utilizadas 2 metodologias para análise de adsorção com alaranjado de metilo, as quais são discriminadas a seguir:

#### I. Leitura Instantânea

Após a amostra ter sido misturada no vortex, a mesma é colocada na centrífuga a 35 rotações/min pelo período de 10 min. Após a centrifugação, é retirado cuidadosamente 1 ml do líquido e diluído em um tubo de ensaio com mais 9 ml de água desionizada. Coloca-se por 5 seg no vortex e a partir dessa solução é realizada a leitura no aparelho espectrofotômetro "Biochrom Libra S4" a 464 nm.

#### II. Leitura após 1 semana

Após a amostra ter sido misturada no vortex, a mesma é colocada em descanso pelo período de 1 semana. Ao fim de 7 dias, é retirado cuidadosamente 1 ml do líquido e diluído em um tubo de ensaio com mais 9 ml de água desionizada. Coloca-se por 5 seg no vortex e a partir dessa solução é realizada a leitura no aparelho "Biochrom Libra S4" a 464 nm.

No presente estudo foram realizadas as análises de adsorção com alaranjado de metilo (tanto com leitura instantânea como com leitura de 1 semana) para: os carvões CT3, CH1 e CH2 normais; para os que tiveram a fração orgânica extraída no soxhlet e para os que foram ativados com solução de KOH. Esses 3 tipos de carvão foram os que apresentaram a melhor adsorção com azul de metileno.

## 2.15 Capacidade de Retenção de Água

Para a avaliação da capacidade de retenção de água, foram colocados em frascos 1 g de carvão tradicional para 100ml de água destilada; 0,5 g dos carvões hidrotérmicos para 50 ml de

água destilada e 0,5g dos carvões tratados hidrotermicamente para 50 ml de água destilada. Os mesmos foram levados ao ultrassom por 5 min/hora. Após esse período, foram deixados por 24h em contato e repouso.

A solução foi então filtrada por cerca de 2h. O carvão foi transferido para uma placa pré-tarada, a qual foi pesada vazia anteriormente. Foi pesada então a placa mais o carvão húmido.

Foi realizada a secagem em estufa a 40°C ao longo da noite e após esse período, o arrefecimento foi realizado no exsiccador por 1 hora, sendo então pesada a placa mais o carvão seco.

A massa de água (g) foi obtida a partir da subtração do (peso da placa + carvão húmido) – (peso da placa + carvão seco). A massa do carvão (g) foi obtida a partir da subtração (peso da placa + carvão seco) – (peso da placa vazia). Logo, a Capacidade de Retenção de Água foi calculada por:

$$CRA = \frac{\text{Massa de Água (g)}}{\text{Massa de Carvão (g)}} \times 100$$

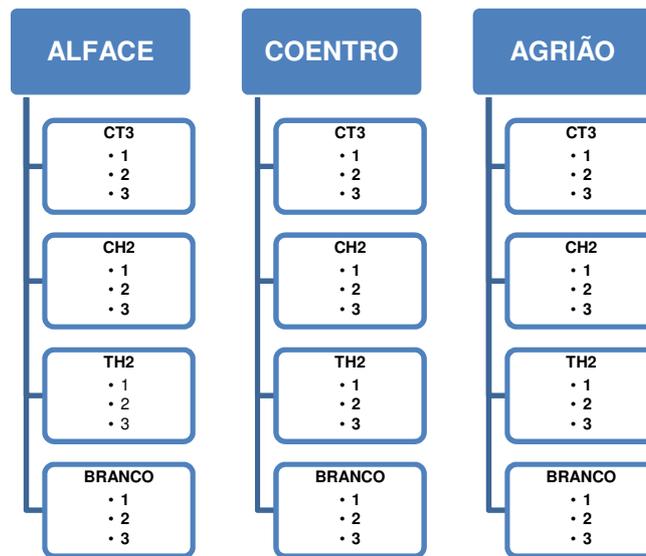
A solução filtrada decorrente desse experimento foi utilizada posteriormente para a avaliação de componentes orgânicos e inorgânicos dos lixiviados dos carvões.

## 2.16 Ensaio de Germinação

Para o ensaio de germinação, foram utilizadas amostras de 3 carvões (CT3, CH2 e TH2), um de cada processo. Para isso, foram preparadas soluções de 2g de carvão para 200ml de HCl 0,1M, as quais ficaram sob agitação pelo máximo de tempo possível (cerca de 8 horas).

Após esse período, as amostras ficaram em repouso durante a noite e no dia seguinte foram filtradas, com o líquido sendo utilizado para o ensaio de germinação. Foram analisados pH e condutividade, com utilização de CaOH 2M para neutralizar o pH.

Para a germinação, foram escolhidas 3 sementes: alface, agrião e coentro. Em cada placa de petri foi colocada uma camada dupla de papel toalha, onde foram dispostas 12 sementes, com distanciamento de cerca de 2 cm entre elas. Foram inicialmente adicionados 5ml de água destilada e posteriormente 15 ml da amostra. Todas foram irrigadas homoganeamente e então foram dispostas as sementes. Além da irrigação com os lixiviados, foram realizadas irrigações apenas com água destilada, a fim de se ter um ensaio branco para comparação. Todos os estudos foram realizados em triplicados. Segue na Figura 2.3 o esquema do ensaio.



**Figura 2.3:** Esquema do ensaio de germinação.

Após o período de 96 horas em ambiente escuro e arejado, foi observada a germinação em todas as placas, avaliando quantas das sementes germinaram. Em seguida, as placas de petri foram transferidas para ambiente com luminosidade e ficaram em uma espécie de estufa adaptada, onde facilitaria o processo de germinação. Elas foram regadas regularmente com água destilada e após 10 dias, foi avaliada a germinação em todas as placas, sendo inclusive aferido o crescimento da raiz e do caule de todas as sementes que germinaram.

## Capítulo 3 - Resultados e Discussão

### 3.1 – Caracterização da Amostra de CDR da CITRI

As características da amostra utilizada no estudo, em particular a sua composição imediata e elemental são apresentadas na Figura 3.1 e na Tabela 3.1. Esta amostra de CDR caracterizou-se por ser um material bastante heterogêneo, sendo possível distinguir-se na sua composição a presença de materiais como plásticos, resíduos lenhocelulósicos, papel e cartão, materiais têxteis, borrachas duras e beatas de cigarro e outras partículas diversas (Figura 3.1).

O CDR utilizado apresentou uma humidade média de 3,7%, enquanto sua matéria volátil esteve em torno de 81%, cerca de 13,5% de cinzas e apenas 4,9% de carbono fixo. Caracteriza-se, portanto, pela maior concentração de matéria volátil, o que é normal para o CDR, por toda a sua heterogeneidade. O teor de humidade desta amostra foi particularmente baixo, pois a amostra permaneceu armazenada ao abrigo das condições atmosféricas durante alguns meses, podendo portanto ser considerada como uma amostra submetida a uma pré-secagem à temperatura ambiente.



**Figura 3.1:** Amostra de CDR utilizada.

A importância do conteúdo de matéria volátil e de carbono fixo é que são parâmetros que se relacionam com a facilidade de oxidação, combustão ou gaseificação destes materiais, aspetos relevantes para a sua utilização como uma fonte de energia.

O elevado teor de matéria volátil pode ser relacionado com frações significativas de papel e cartão, materiais lenhocelulósicos e materiais poliméricos tipicamente encontrados em CDR desta proveniência (Nobre, 2019).

**Tabela 3.1:** Caracterização da composição e poder calorífico da amostra de CDR utilizada nos ensaios.

<b>Amostra de CDR:</b>	
Composição imediata (% m/m, bs)	
Humidade	3,7 ± 0,7
Matéria Volátil	81,3 ± 3,8
Carbono Fixo	4,9 ± 1,9
Cinzas	13,5 ± 3,1
Composição elementar (% m/m, bs)	
C	30,2
H	3,1
N	1,6
S	0,5
O	17,6
Teor de Cloro	0,7
Poder calorífico (MJ/kg)	
Poder Calorífico Superior	10,3
Poder Calorífico Inferior	9,7

Apresenta-se em seguida, na Tabela 3.2, a composição mineral da amostra utilizada para o estudo, que como se pode constatar foi particularmente rica em cálcio (22,9 g/kg), alumínio (4,8 g/kg), fósforo (3,0 g/kg), silício (1,6 g/kg), ferro (1,4 g/kg) e magnésio (1,2 g/kg). A predominância do cálcio também foi verificada por Nobre *et al.* (2019) em amostras de CDR da mesma proveniência. Não foram detetados Arsênio (As), Bismuto (Bi), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg) e Tálcio (Tl).

**Tabela 3.2:** Composição mineral da amostra de CDR da CITRI utilizada nos ensaios.

<b>Componente</b>	<b>Concentração (mg/kg)</b>
Ca	22870,8
Al	4764,7
P	3032,2
Si	1570,4
Fe	1353,2
Mg	1173,2
Pb	691,7
K	601,5
Ba	140,5
Na	109,2
Ti	86,5
Mn	83,8
B	74,6
Zn	67
Sr	43,2
Cu	42,7
Cr	12,4
Ag	5,9
Ni	5,9
Sb	5,4
Se	3,8
Sn	3,8
V	3,2
Zr	3,2
W	2,7
Li	2,2
Mo	2,2
Co	1,1

### **3.2 – Rendimentos de Carbonização Tradicional, Carbonização Hidrotérmica e Tratamento Hidrotérmico**

A amostra de CDR foi submetida a processos de carbonização tradicional a 400°C, 450°C e 500°C, durante 30 minutos, pois ensaios realizados a temperaturas inferiores a 400°C originaram produtos muito agregados que não apresentaram partículas soltas e que ficaram parcialmente retidos nas paredes dos recipientes cerâmicos. A necessidade de utilizar temperaturas tão elevadas prende-se com a presença de uma elevada fração de componentes poliméricos cujo perfil de degradação termoquímica é muito distinto daquele observado para os

materiais lenhocelulósicos (Abdel-Shafy & Mansour, 2018). A mesma amostra foi submetida a um processo de conversão termoquímica alternativo, a carbonização hidrotérmica, que envolve o aquecimento da amostra na presença de água, a temperaturas superiores a 100°C e a pressões superiores à pressão da linha de equilíbrio líquido-vapor, mantendo-se portanto a água no estado líquido. Nestas condições, a amostra sofre decomposição e rearranjo tanto pelo efeito da energia térmica a que está sujeita, mas também pelo efeito oxidante da água, bem como pelo efeito da pressão do sistema, o que permite obter produtos carbonosos com características distintas (Iroba, 2017; Gong, 2019; Krysanova, 2019). Tendo em conta estas características, seleccionaram-se temperaturas de operação mais baixas (250°C e 300°C), mas optou-se por um tempo de residência mais longo (60 minutos), pois em condições hidrotérmicas, a utilização de tempos de residência mais longos geralmente favorecem a retenção de carbono no produto sólido (Lucian *et al.*, 2018).

Finalmente, decidiu-se também testar uma abordagem combinada designada como tratamento hidrotérmico, que consistiu em submeter carvões obtidos por carbonização tradicional a 450°C e a 500°C, durante 30 minutos, a um tratamento hidrotérmico a 250°C durante 60 minutos. Esta abordagem pretende simular o que aconteceria se a carvões obtidos por carbonização tradicional fosse adicionada água imediatamente após a sua saída do reator, quando ainda retinham uma parte da energia do processo de carbonização. Nestas condições, a água adicionada passaria subitamente à fase de vapor, gerando pressão, arrefecendo rapidamente os carvões e removendo alguns componentes dos poros e superfícies dos carvões. Por outro lado, a seleção de um tempo de contacto de 60 minutos pretendeu favorecer a recuperação dos componentes carbonosos hidrofóbicos no produto sólido.

Observou-se que o rendimento de sólidos em todas as carbonizações diminuiu com o aumento da temperatura, como seria expectável, pois quanto maior for a energia térmica disponível maior será a extensão das reações de decomposição que originam produtos gasosos e líquidos (Anthraper *et al.*, 2018; Lucian *et al.*, 2018). Na carbonização tradicional, o rendimento de carvões variou entre 31% e 65%, enquanto na carbonização hidrotérmica, este rendimento foi de 59% a 55%. Os valores inferiores de rendimento de carvão para temperaturas de conversão inferiores refletem a presença da água, que contribui para os processos oxidativos, mas que também propicia um meio líquido para dissolução dos produtos polares da decomposição térmica, limitando a sua adsorção nos carvões. O tratamento hidrotérmico dos carvões tradicionais apresentou rendimentos de 85,7% e 91%, obtidos a partir dos rendimentos dos carvões utilizados como matéria-prima, o que indica que a componente carbonosa destes materiais não sofre grandes modificações durante este tratamento, tal como ocorreu com os materiais originais durante a carbonização hidrotérmica (Tabela 3.3).

**Tabela 3.3:** Condições dos ensaios de tratamento termoquímico e hidrotérmico da amostra de CDR e respectivos carvões e rendimento de carvão obtido nessas condições.

Processo	Código do Ensaio	Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de Residência (min)	Rendimento de sólidos (%)
Carbonização Tradicional	CT1	CDR bruto	400	30	65,7 ± 7,4
	CT2	CDR bruto	450	30	42,8 ± 11,0
	CT3	CDR bruto	500	30	31,0 ± 6,3
Carbonização Hidrotérmica	CH1	CDR bruto	250	60	59,5
	CH2	CDR bruto	300	60	55,6
Tratamento Hidrotérmico	TH1	Carvão obtido a 450°C	250	60	91,1
	TH2	Carvão obtido a 500°C	250	60	85,7

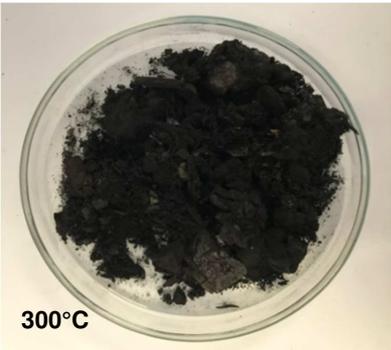
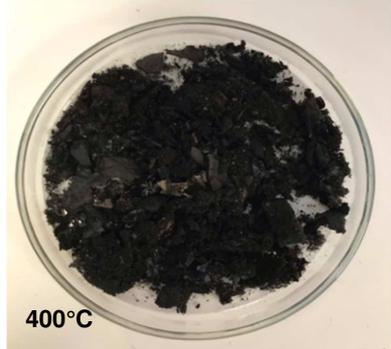
O rendimento médio de fase líquida foi de 67% nos ensaios de carbonização hidrotérmica (CH) e de 80% nos ensaios de tratamento hidrotérmico (TH), evidenciando a maior interação da fase aquosa com os materiais originais durante a carbonização hidrotérmica do que com o carvão durante o tratamento hidrotérmico.

O alto rendimento de hidrocarvão, associado a temperaturas de operação mais baixas, sugere que a carbonização hidrotérmica oferece uma alternativa promissora para a produção de um combustível sólido a partir de biomassa residual, que pode potencialmente ser queimada em usinas de carvão existentes (Liu, 2013).

Observam-se nas imagens da Tabela 3.4 que as carbonizações tradicionais do CDR a 400°C, 450°C e 500°C pelo período de 30 minutos apresentaram diferenças principalmente quanto ao aumento da homogeneidade e de uma coloração mais escura do carvão, à medida que a temperatura de operação aumentou. O aumento de temperatura também aumentou a friabilidade dos carvões, observando-se que o carvão obtido a 500°C se decompunha em partículas mais pequenas apenas pelas manipulações ao ser transferido de um recipiente para outro. Segundo Bialowiec (2017), a tenacidade do CDR é reduzida pelo processamento térmico, uma vez que os carvões produzidos são significativamente mais frágeis do que o CDR original, uma característica vantajosa para operações de redução de tamanho. O CDR bruto é difícil para moer, enquanto após a carbonização, ele é facilmente triturado em moinhos de laboratório.

A fim de comparar a tenacidade destes carvões conforme o aumento de temperatura, foram realizadas, apenas como demonstração, carbonizações tradicionais a 250°C, 300°C e 400°C pelo período de 60 minutos, que também podem ser visualizadas na Tabela 3.4. Observa-se que com temperaturas mais baixas, mesmo por um tempo de residência maior, o carvão permanece bastante heterogêneo, principalmente pelo fato de sua maior fração ser polimérica, o que não permite a sua carbonização total.

**Tabela 3.4:** Comparação entre a Carbonização Tradicional com temperaturas mais elevadas, mas tempo de residência menor (30 min) e a Carbonização Tradicional com temperaturas mais baixas, mas tempo de residência maior (60 min).

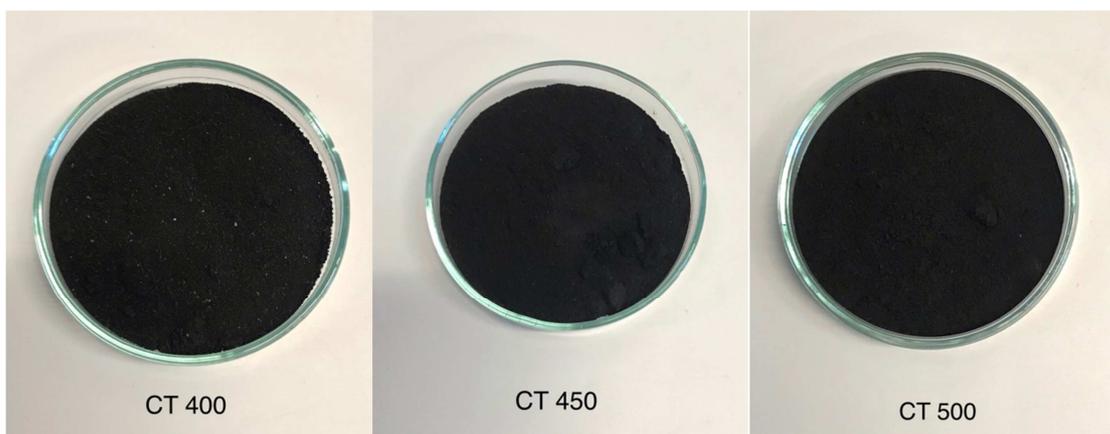
30 minutos	60 minutos
 <p>400°C</p>	 <p>250°C</p>
 <p>450°C</p>	 <p>300°C</p>
 <p>500°C</p>	 <p>400°C</p>

Em todas as carbonizações tradicionais realizadas, alguns materiais de natureza mineral (lã de rocha, partículas de areia) ou partículas metálicas formaram agregados de maior dimensão, tendo sido separados dos carvões formados. A sua aparência pode ser observada na Figura 3.2.



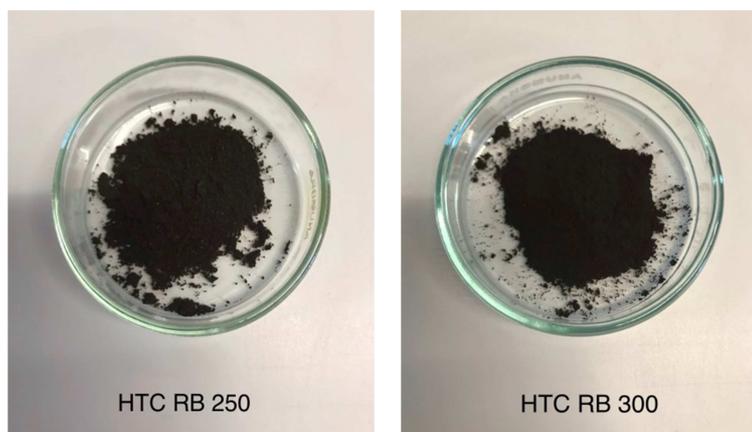
**Figura 3.2:** Resíduos que não foram carbonizados a 400°C, 450°C e 500°C, respectivamente, no período de 30 min. Observa-se principalmente alumínio e fibras de vidro.

Após trituração e crivagem a 500µm, os carvões derivados do CDR são convertidos em materiais homogêneos contendo partículas regulares e que não se agregam (Figura 3.3).



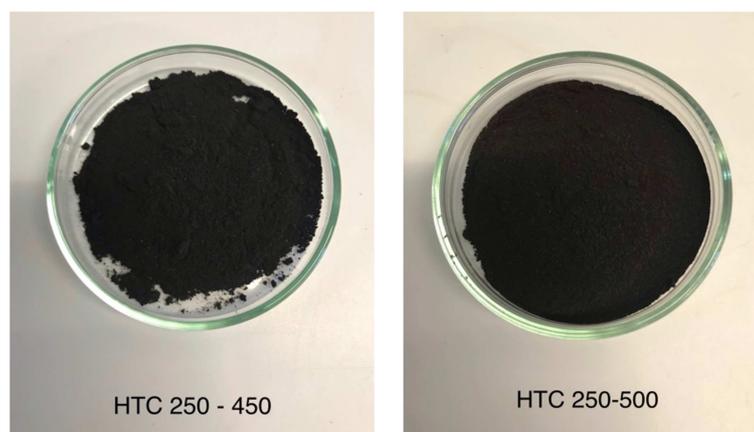
**Figura 3.3:** Carvões triturados e crivados, obtidos a partir da Carbonização Tradicional a 400°C, 450°C e 500°C.

Os carvões hidrotérmicos também foram triturados e crivados a 500µm, convertidos em materiais homogêneos, mas de coloração não tão escura quanto os carvões tradicionais e com uma maior fração de resíduos que não foram carbonizados (Figura 3.4).



**Figura 3.4:** Carvões triturados e crivados, obtidos a partir da Carbonização Hidrotérmica a 250°C e 300°C.

Após trituração e crivagem a 500 $\mu$ m, os carvões derivados do tratamento hidrotérmico dos carvões tradicionais de 450°C e 500°C são convertidos em materiais homogêneos, tal como os anteriores, contendo partículas regulares e que não se agregam (Figura 3.5).



**Figura 3.5:** Carvões triturados e crivados, obtidos a partir do tratamento hidrotérmico a 250°C dos carvões tradicionais de 450°C e 500°C.

### 3.3 – Densidade Aparente dos Carvões

Foi realizado o estudo de densidade aparente dos carvões tradicionais, dos tratados hidrotérmicamente e da matéria-bruta. Não foi realizada a análise de densidade aparente dos carvões hidrotérmicos, por já não existir quantidade suficiente para esta avaliação após a realização das restantes análises. Na Tabela 3.5, verificamos a densidade aparente de cada uma das amostras.

**Tabela 3.5:** Densidade aparente das amostras.

Amostra	Densidade (m/v) = g/l
CDR	187,4
CT1	607,7
CT2	618,1
CT3	608,8
TH1	610,5
TH2	589,2

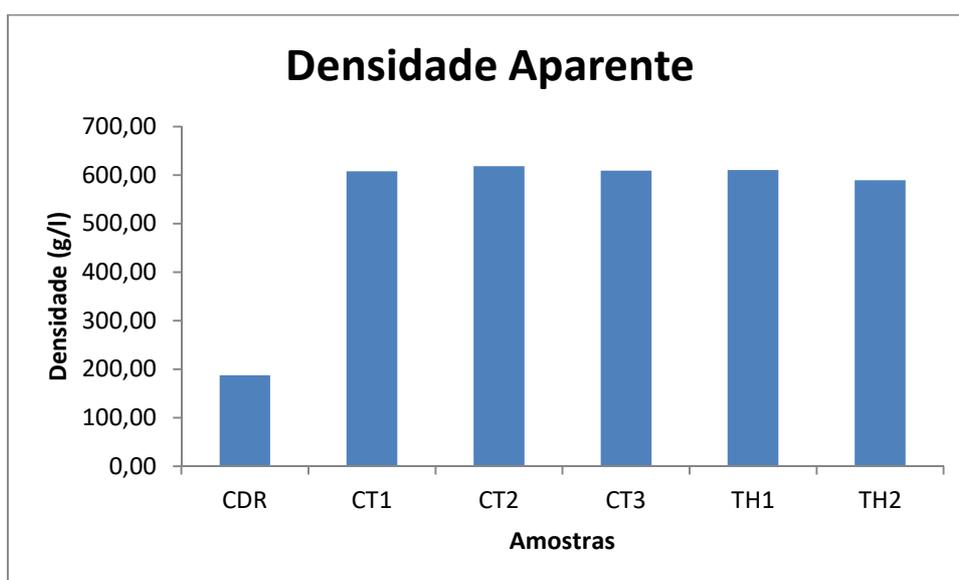
Como pode ser observado na Figura 3.6, a densidade aparente dos carvões produzidos por carbonização tradicional é muito superior a do CDR bruto. Este resultado está associado à transformação do CDR bruto num material mais solto e com facilidade de ruptura (Zhang *et al.*, 2012).

O CDR bruto é naturalmente caracterizado por uma baixa densidade aparente, sendo necessário que o carvão passe a ter as seguintes características básicas: maior compressão

da estrutura do carvão produzido bem como a decomposição das estruturas fibrosas da matéria-prima e a formação de partículas carbonosas de menor dimensão, as quais são mais fáceis de compactar. Materiais lenhocelulósicos possuem maior absorção de água, uma vez que apresentam maior percentagem de hemicelulose, o que implica mais ligações químicas com a água. Os plásticos presentes no CDR, por sua vez, apresentam maior densidade e com a redução do volume da fração lenhocelulósica, ocorre o aumento da densidade aparente dos carvões (Zhou *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020).

O aumento da densidade dos carvões relativamente à densidade do CDR bruto acarreta a diminuição dos custos de transporte e facilita a logística de manuseio e armazenamento do material, logo tem vantagens económicas nestes aspetos da gestão de resíduos. Outra vantagem da carbonização associada à maior densidade aparente é a redução do volume ocupado por estes resíduos em aterro, caso seja esse o destino final dos carvões, aumentando a vida útil dos aterros existentes.

O carvão produzido a 450°C (CT2) apresentou o melhor resultado, no entanto, ao aumentar a temperatura para 500°C (CT3), o valor da densidade diminuiu atingindo valores próximos aos observados nos carvões produzidos a 400°C (CT1). Este resultado tem, como foi referido, grandes vantagens relativamente à gestão de resíduos e o mesmo efeito foi observado noutros trabalhos realizados a temperaturas inferiores a 450 °C (Durana, 2018; Nobre, 2019). Aqui se percebe que aos 450°C alcança-se o maior valor deste parâmetro mas, acima desta temperatura, pode haver uma eliminação excessiva da componente carbonosa com efeitos negativos nesta propriedade. Um efeito semelhante foi observado no tratamento hidrotérmico dos carvões de 450°C e 500°C (TH1 e TH2, respetivamente), para os quais se observou uma redução da densidade relativamente aos carvões originais, que pode ser uma consequência da dissolução de componentes dos carvões na fase aquosa, durante o tratamento hidrotérmico.



**Figura 3.6:** Densidade aparente das amostras (g/L).

Na dissertação de Durana (2018), foram avaliados carvões produzidos a temperaturas inferiores às do presente estudo (tradicionais e hidrotérmicos), onde ocorreu uma tendência de diminuição da densidade aparente com o aumento da temperatura no processo hidrotérmico e o aumento da densidade aparente de acordo com o tempo de residência da carbonização hidrotérmica. Esta tendência pode estar relacionada com o aumento da porosidade dos hidrocarvões quando o resíduo é submetido a temperaturas mais elevadas de carbonização, enquanto o aumento do tempo de contacto pode aumentar a adsorção de produtos de degradação na estrutura carbonosa. Foi observado que se comparados carvões tradicionais com carvões hidrotérmicos à mesma temperatura, ocorre maior densidade aparente nos carvões tradicionais, o que confirma o possível efeito da fase aquosa como elemento de dissolução de componentes orgânicos.

### **3.4 – Caracterização e Poder Calorífico das Amostras**

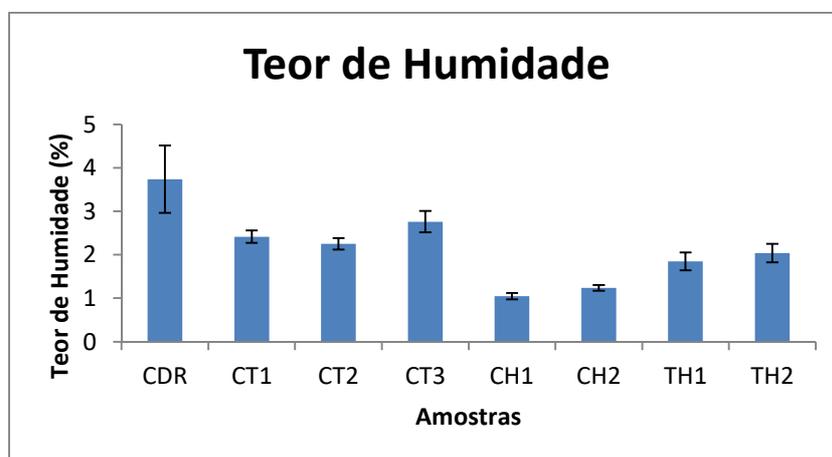
Os resultados da caracterização do CDR bruto e dos carvões produzidos, quanto à composição imediata, à composição elementar, ao teor de cloro e ao poder calorífico das amostras podem ser vistos na Tabela 3.6. Quanto à composição imediata dos carvões, foram observadas as seguintes alterações relativamente ao CDR bruto: redução da humidade, redução da matéria volátil, aumento do teor de carbono fixo e aumento do teor de cinzas nos carvões. A composição elementar dos carvões apresentou uma maior percentagem de Carbono (C) e uma redução de Enxofre (S) e Oxigénio (O) relativamente à matéria-prima. O teor de cloro aumentou com o aumento da temperatura nas carbonizações tradicionais, apresentou um valor semelhante ao CDR bruto nas carbonizações hidrotérmicas e diminuiu nos tratamentos hidrotérmicos. Quanto ao Poder Calorífico, foi observado um aumento em todos os carvões em relação ao CDR bruto, o que torna esse resultado satisfatório. Não houve diferença significativa entre o PCS e o PCI, dado o baixo teor de água e de hidrogénio dos carvões.

**Tabela 3.6:** Caracterização das amostras de CDR bruto e de carvões utilizadas nos ensaios.

Amostras	Composição Imediata (% m/m, bs)				Composição Elementar (% m/m, bs)					Teor de Cloro (% bs)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
	Humidade*	Matéria Volátil	Carbono Fixo	Cinzas	C	H	N	S	O			
CDR	3,7 ± 0,7	81,3 ± 3,8	4,9 ± 1,9	13,5 ± 3,1	30,2	3,1	1,6	0,5	17,6	0,7	10,4	9,7
CT1	2,4 ± 0,1	61,7 ± 0,0	12,8 ± 0,2	25,5 ± 0,2	58,3	5,6	1,6	0,4	8,5	1,6	26,4	25,3
CT2	2,2 ± 0,1	49,8 ± 1,0	20,1 ± 0,3	30,0 ± 0,6	57,7	5,3	1,6	0,3	5,0	2,1	24,1	22,9
CT3	2,7 ± 0,2	29,7 ± 0,9	29,8 ± 0,9	41,4 ± 0,6	38,9	1,4	1,4	0,4	16,5	2,7	14,9	14,6
CH1	1,0 ± 0,0	62,8 ± 1,9	11,6 ± 1,9	25,6 ± 0,0	55,3	5,2	2,0	0,2	11,6	0,7	24,5	23,4
CH2	1,2 ± 0,0	56,9 ± 0,3	13,0 ± 0,2	30,1 ± 0,1	54,6	5,0	1,7	0,3	8,3	0,6	24,4	23,4
TH1	1,8 ± 0,2	42,6 ± 0,5	24,9 ± 0,4	32,4 ± 0,1	56,3	4,3	1,5	0,3	5,1	0,3	22,2	21,3
TH2	2,0 ± 0,2	27,7 ± 0,5	32,7 ± 0,2	39,5 ± 0,7	48,7	1,5	2,5	0,3	7,5	0,3	17,5	17,2

\*Como recebido

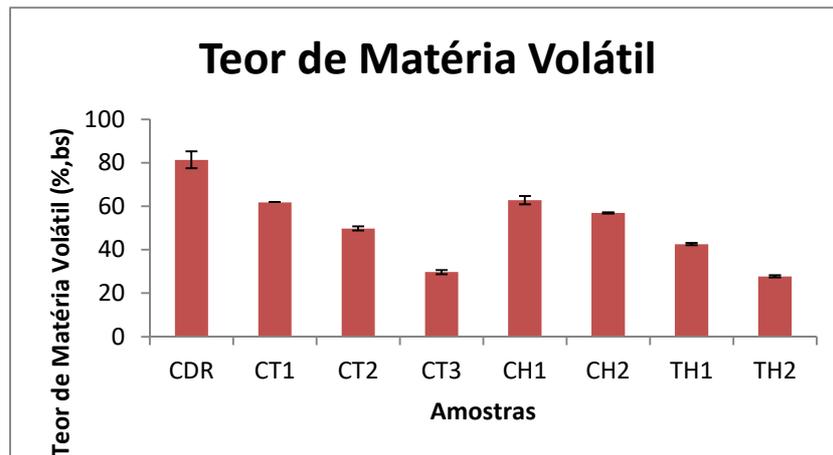
Todos os carvões apresentaram redução do teor de humidade (Figura 3.7). O CDR apresentou maior teor de humidade se comparado aos carvões gerados, o que é coerente, pois a matéria-bruta contém maior fração lenhocelulósica que é muito mais higroscópica do que a generalidade dos carvões, pois apresenta na sua superfície grupos OH dos seus polímeros constituintes que interagem fortemente com moléculas de água (Kumar, 2018).



**Figura 3.7:** Diferença do Teor de Humidade (%) entre o CDR e os carvões.

Ademais, sua exposição ao ambiente antes das análises, contribuiu para o aumento da humidade na matéria-prima. O aumento do teor de humidade no carvão tradicional produzido a 500°C (CT3) e no carvão hidrotérmico produzido a 300°C (CH2) pode estar relacionado não com um aumento real da humidade, mas sim com a decomposição mais extensa da matriz celulósica nas temperaturas mais elevadas da gama testada. Essa decomposição mais extensa origina produtos de peso molecular mais baixo que são relativamente voláteis e são por isso eliminados durante o aquecimento a 105 °C durante 12h, que é o protocolo utilizado para a determinação de humidade. A Carbonização Hidrotérmica, por sua vez, apresentou maior redução de humidade em comparação ao CDR bruto, o que também pôde ser observado nos carvões tratados hidrotérmicamente, que apresentaram uma redução em relação às suas matérias-primas (CT2 e CT3). Também neste caso, pode ocorrer um efeito de dissolução de produtos da carbonização na fase aquosa do procedimento hidrotérmico removendo esses componentes voláteis enquanto nos carvões tradicionais estes ficam retidos nos poros dos carvões contribuindo para uma sobrestimação do teor de humidade.

Quanto à matéria volátil, como pode ser observado na Figura 3.8, houve uma redução de seus componentes nos carvões produzidos, de forma proporcional à temperatura de carbonização.



**Figura 3.8:** Diferença do Teor de Matéria Volátil entre o CDR e os carvões.

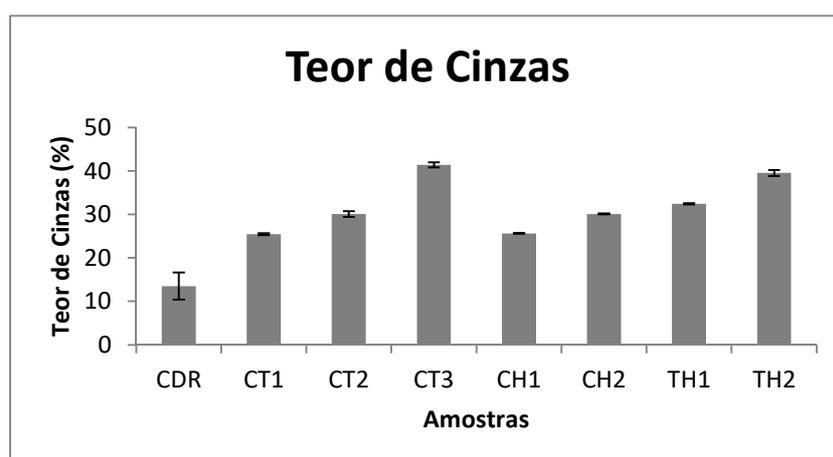
O CDR bruto apresentou cerca de 81% de matéria volátil, enquanto os carvões obtidos na carbonização tradicional apresentaram teores de matéria volátil entre 62% e 30% quando a temperatura de carbonização variou entre 400°C e 500°C. A diminuição dos compostos voláteis pode ser relacionada com a extensão da decomposição da fração de biomassa do CDR, ou seja, da hemicelulose, celulose e lenhina, que ocorre em numa faixa de temperatura de 250°C a 400°C (Nobre, 2019), mas também com a decomposição de alguns componentes poliméricos, principalmente aqueles com unidades monoméricas menores, maior grau de insaturação e maior teor de cloro (Prawisudha, 2012). Sabe-se que a temperatura elevada facilita a hidrólise de celulose e hemicelulose, mas consequentemente prejudica o rendimento mássico (He, 2018). A decomposição termoquímica de CDR começa a 230°C, seguindo diferentes estágios com o aumento da temperatura de acordo com sua composição polimérica (Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019).

Poliestireno (PS), Polipropileno (PP) e Polietileno tereftalato (PET) são degradados termicamente entre 350°C e 500°C (Lin, 2017; Shen, 2020) o que justifica a maior diminuição no conteúdo de compostos voláteis no carvão tradicional produzido a 500°C e, assim, o CT3 ter sido o carvão com menor teor de matéria volátil. Por outro lado, um alto conteúdo de matéria volátil pode provocar o aumento da emissão de poluentes quando a biomassa é diretamente queimada (Liu, 2013).

Na carbonização hidrotérmica a diminuição do teor de matéria volátil dos hidrocarvões também ocorreu de forma proporcional à temperatura de carbonização sendo 63% a 250°C e 57% a 300°C. É de notar que a matéria volátil dos carvões obtidos por carbonização hidrotérmica a 250°C foi comparável à matéria volátil dos carvões obtidos por carbonização tradicional a 400°C o que evidencia o papel da água no processo de decomposição hidrotérmica. Resultados semelhantes foram obtidos por Cai *et al* (2016), que verificaram que a carbonização hidrotérmica diminuiu significativamente a matéria volátil e aumentou o poder calorífico superior e o teor de carbono fixo relativamente à biomassa original. Contudo, esta

comparação não pode ser efetuada diretamente pois o tempo de residência da carbonização hidrotérmica foi superior ao da carbonização tradicional, o que também pode ter influenciado a extensão das reações de decomposição observadas. No caso do tratamento hidrotérmico houve uma pequena redução de teor de matéria volátil em relação às suas matérias-primas, os carvões tradicionais CT2 e CT3, o que é expectável pois estes carvões obtidos a temperaturas relativamente elevadas devem ser compostos essencialmente por estruturas carbonosas complexas e termoestáveis uma vez que resultam de um processo termoquímico a alta temperatura.

Foi detetado um aumento do teor de cinzas proporcional ao aumento da temperatura, em todas as metodologias utilizadas em relação ao CDR Bruto (Figura 3.9). O carvão tradicional produzido a 500°C (CT3) apresentou o maior teor de cinzas dentre todos os carvões produzidos. Nas carbonizações hidrotérmicas e nos tratamentos hidrotérmicos, o aumento da temperatura também aumentou o teor de cinzas. Este fenómeno resulta da concentração dos componentes não voláteis no carvão sendo que os componentes minerais se incluem nesta categoria.

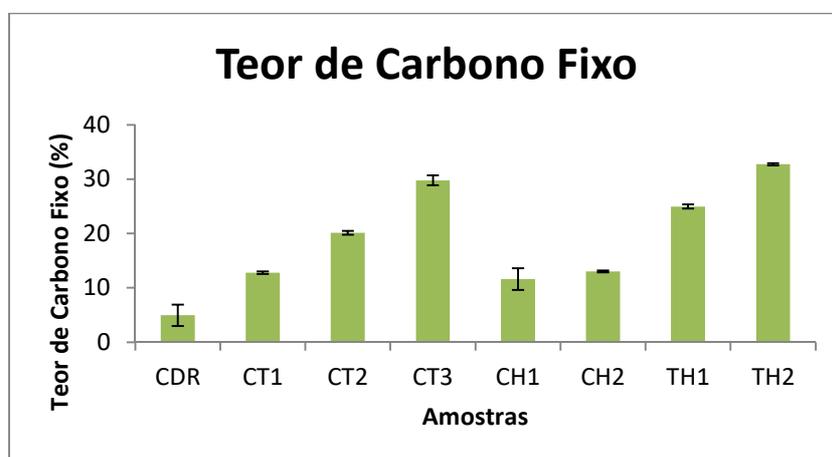


**Figura 3.9:** Diferença do Teor de Cinzas entre o CDR e os carvões.

No entanto, quando esta fração mineral provém de biomassa, ou contém uma fração de biomassa significativa, os seus componentes minerais são potencialmente solúveis na fase aquosa durante a carbonização hidrotérmica ou o tratamento hidrotérmico. Este efeito foi observado por Santos *et al.* (2019) na carbonização hidrotérmica de biomassa residual florestal e por Durana (2019) na carbonização hidrotérmica de CDR proveniente de um gestor de resíduos não perigosos. No entanto, determinados componentes minerais que se encontram frequentemente em amostras de CDR e cuja presença foi observada nas amostras de CDR, como é o caso de resíduos de alumínio e lã de rocha ou contaminação por areias, correspondem a componentes minerais fracamente solúveis em água que resistem às condições testadas e que portanto se acumulam nos carvões contribuindo para o aumento do teor de cinzas observado.

Ainda assim, observou-se uma diminuição do teor de cinzas do carvão CT3 quando submetido ao tratamento hidrotérmico para originar o carvão TH2 o que indica alguma solubilização da componente mineral nestas condições. Segundo Sever (2016), os carvões com alto teor de cinzas têm aplicação limitada como combustíveis na combustão ou gaseificação pois provocam alguns problemas operacionais, tais como fenômenos excessivos de deposição, corrosão e/ou incrustação.

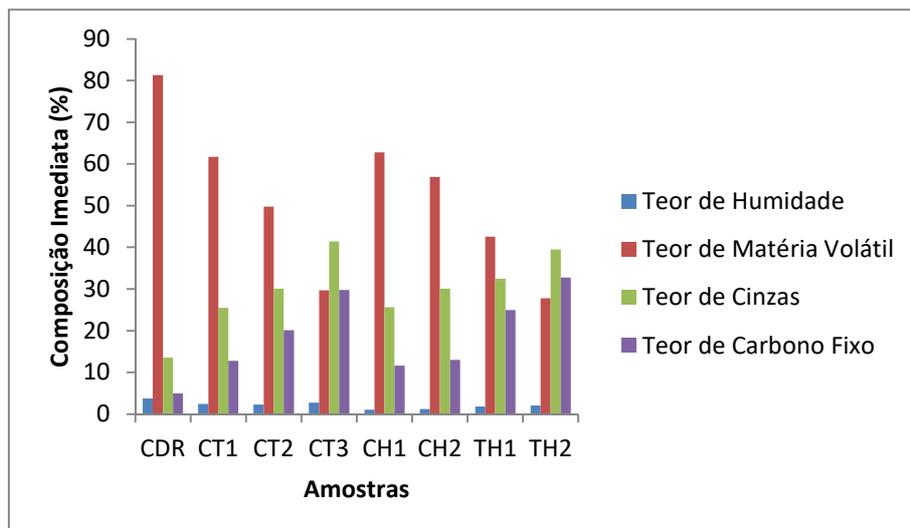
Foi observado um aumento do teor de carbono fixo dos carvões relativamente ao CDR original e este aumento foi proporcional à temperatura de carbonização (Figura 3.10). A carbonização tradicional a 500°C (CT3) e o tratamento hidrotérmico deste carvão produzido a 500°C (TH2) foram os processos que originaram carvões com a maior percentagem de carbono fixo (aproximadamente 30 e 32%, respetivamente).



**Figura 3.10:** Diferença do Teor de Carbono Fixo entre o CDR e os carvões.

Contudo, não houve uma diferença representativa do teor de carbono fixo dos carvões hidrotérmicos, que apresentaram teores de carbono fixo ligeiramente superiores ao do CDR bruto, mas no geral inferiores aos dos carvões obtidos por carbonização tradicional.

Através da Figura 3.11, pode ser comparada a composição imediata entre todas as amostras.



**Figura 3.11:** Composição imediata em % do CDR e dos carvões gerados.

Como seria expectável de um processo termoquímico, os parâmetros que apresentaram maiores variações foram a matéria volátil, as cinzas e o carbono fixo.

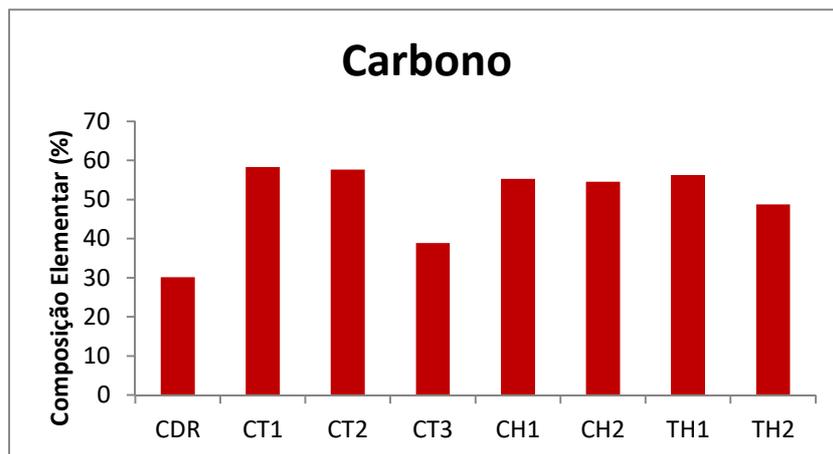
O teor de matéria volátil apresentou redução conforme o aumento da temperatura, se comparado ao CDR bruto, conforme estudos prévios já relataram (Sharma, 2020). Os hidrocarvões destacaram-se por valores elevados de matéria volátil, mas menor teor de carbono fixo, enquanto os carvões resultantes do tratamento hidrotérmico se distinguem pelos mais elevados teores de carbono fixo e teores de cinza praticamente similares aos dos carvões tradicionais CT2 e CT3.

Na reação hidrotérmica, a temperatura crescente aumenta a viscosidade da água, permitindo uma permeação fácil no meio poroso e, portanto, degrada ainda mais a biomassa (Khan, 2019).

O carvão tradicional produzido a 500°C (CT3) obteve o maior teor de carbono fixo, entretanto, possuiu também o maior teor de cinzas, dentre todos os carvões produzidos. Já as carbonizações hidrotérmicas apresentaram o teor de carbono fixo similar ao carvão tradicional produzido a 400°C (CT1).

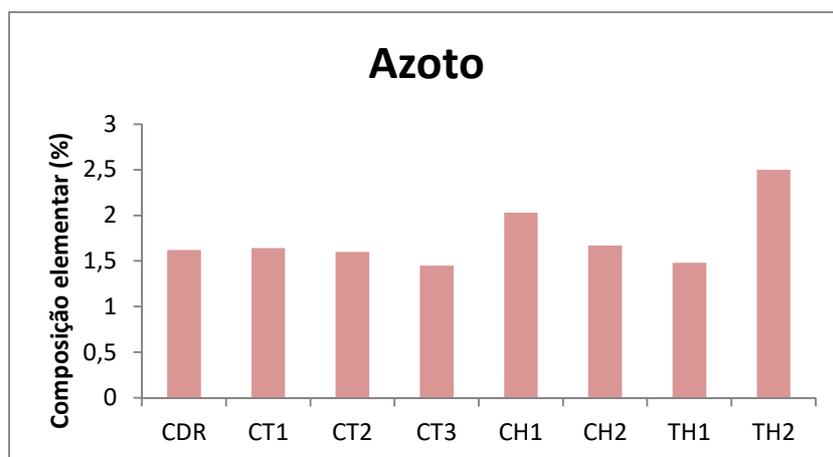
Segundo Krysanova (2019), a água da carbonização hidrotérmica contribui para a lixiviação de compostos inorgânicos, reduzindo assim as cinzas no hidrocarvão, diferentemente da carbonização tradicional, onde as cinzas se acumulam.

Quanto à composição elementar das amostras, observou-se que o teor de carbono aumentou em todos os carvões, quando comparados com o CDR bruto, e apresentou valores superiores a 40% para todas as amostras exceto o carvão CT3, obtido por carbonização tradicional a 500°C (Figura 3.12).



**Figura 3.12:** Composição de Carbono (C) em % nas amostras.

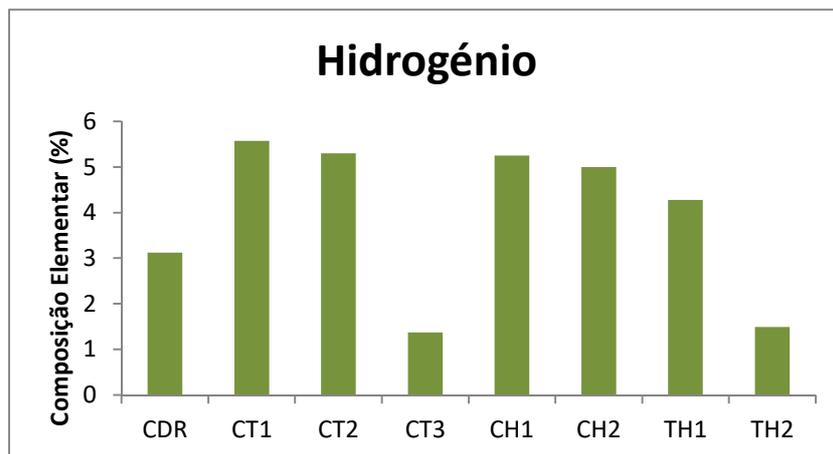
Esta redução da concentração de carbono no carvão CT3 produzido a 500°C por carbonização tradicional, mostra que a esta temperatura ocorre uma decomposição extensa da componente carbonosa da amostra o que se reflectiu no baixo rendimento de formação deste carvão e da sua composição onde a fração de cinzas ganhou relevo relativamente à componente carbonosa devido à extensa volatilização desta última.



**Figura 3.13:** Composição de Azoto (N) em % nas amostras.

Observa-se na Figura 3.13, que o azoto apresentou teores comparáveis aos do CDR, em todas as amostras com exceção do tratamento hidrotérmico do carvão tradicional produzido a 500°C (TH2), que apresentou um ligeiro efeito de concentração.

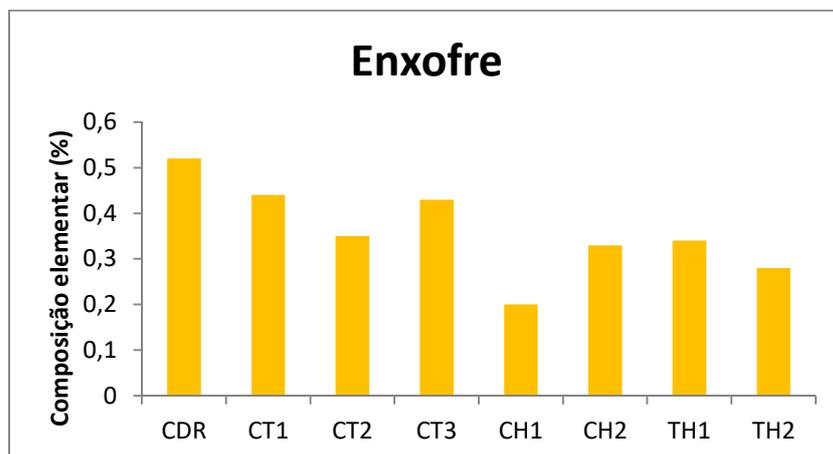
Relativamente ao teor de hidrogénio (Figura 3.14) observou-se uma concentração deste elemento nos carvões tal como tinha sido verificado com o carbono.



**Figura 3.14:** Composição de Hidrogénio (H) em % nas amostras.

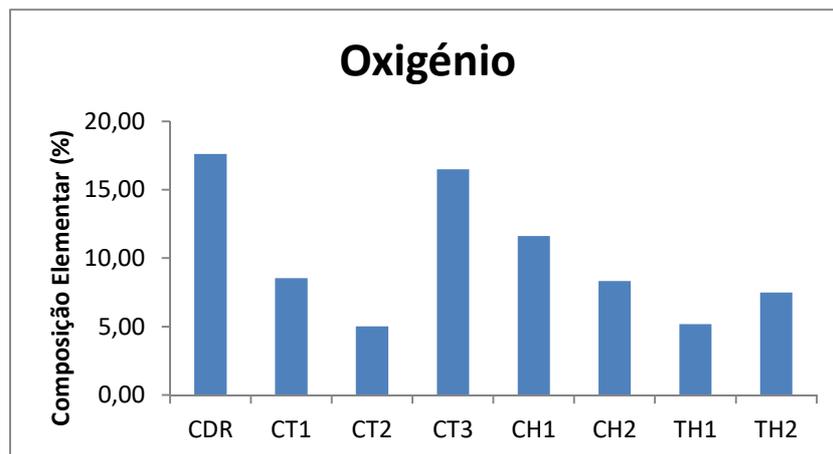
Este resultado indica que na maior parte das condições foram preservadas as ligações C-C e as ligações C-H. A exceção é o carvão tradicional CT3, produzido a 500°C, que apresenta uma redução abrupta do hidrogénio, o que indica um grau de aromatização bastante significativo a ocorrer a esta temperatura; o carvão TH2, que resulta do tratamento hidrotérmico do carvão CT3, também apresenta um baixo teor de hidrogénio como seria de esperar tendo em conta que parte de uma matéria-prima já com teores reduzidos deste elemento.

As concentrações de enxofre (S) nas amostras de carvões e hidrocarvões foram menores do que no CDR bruto e foi o elemento com mais baixa concentração nas amostras de carvão, com valores inferiores a 0,5%, como pode ser visualizado na Figura 3.15.



**Figura 3.15:** Composição de Enxofre (S) em % nas amostras.

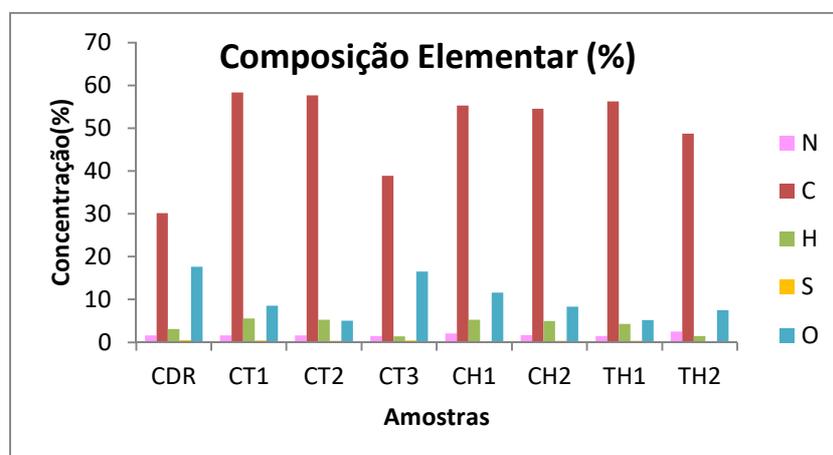
O oxigénio foi o elemento que apresentou uma maior queda de concentração devido ao processo de carbonização sendo esta redução geralmente proporcional à temperatura do processo (Figura 3.16).



**Figura 3.16:** Composição de Oxigénio (O) em % nas amostras.

No entanto, quando a carbonização foi realizada a 500°C (CT3), a extensão das reações de decomposição da amostra de CDR, em particular da fração de biomassa e a consequente eliminação de frações relevantes de carbono e de hidrogénio nos produtos gasosos, traduziu-se num aumento da concentração relativa de oxigénio, no carvão. Outra possível explicação para esta observação é a retenção de produtos oxigenados na estrutura carbonosa, uma vez que a redução do hidrogénio indica que ocorreu um aumento de aromaticidade que geralmente também significa que aumentou a porosidade do carvão. Na carbonização hidrotérmica observou-se uma redução da concentração de oxigénio, de forma proporcional ao aumento de temperatura, mas em temperaturas mais baixas que a carbonização tradicional. Segundo Liu (2013), a combinação da diminuição de oxigénio e das matérias voláteis contidas nos biocarvões pode potencialmente reduzir a eficiência da oxidação na fase de vapor, durante a combustão destes materiais quando comparada com a combustão do CDR original ou de biomassa lenhocelulósica.

Na Figura 3.17 é observada a composição elementar das amostras com os cinco componentes principais.

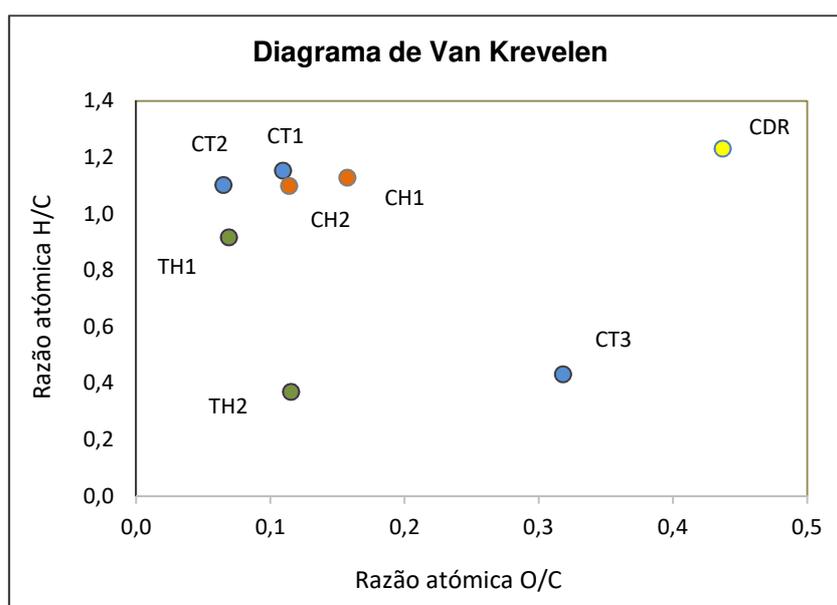


**Figura 3.17:** Composição elementar em % do CDR e dos carvões gerados.

A carbonização tradicional a 500°C (CT3), além de ter reduzido a composição de carbono e aumentado a de oxigênio, apresentou um elevado teor de cinzas, o que não é interessante para a valorização energética desse carvão. Destaca-se, no entanto, que após o tratamento hidrotérmico se obteve um carvão (TH2) com um teor de carbono superior e um teor de oxigênio inferior ao carvão CT3, ou seja, o tratamento hidrotérmico contribuiu para remover algum oxigênio retido na estrutura do carvão, talvez na forma de compostos oxigenados retidos na estrutura carbonosa que possam ter sido dissolvidos na fase aquosa.

Observou-se também uma redução do teor de cinzas do carvão TH2 relativamente ao carvão CT3, o que evidencia um efeito de solubilização de alguns componentes minerais na fase aquosa durante o tratamento hidrotérmico, um efeito desejável por melhorar a qualidade combustível do carvão.

A redução da razão O/C dos carvões em relação ao CDR bruto ocorreu proporcionalmente ao aumento da temperatura na carbonização tradicional (Figura 3.18), assim como observado por Nobre *et al.* (2020) numa gama de temperaturas mais baixas (350°C - 400°C).



**Figura 3.18:** Diagrama de van Krevelen da amostra de CDR e dos carvões obtidos por carbonização tradicional, carbonização hidrotérmica e tratamento hidrotérmico.

A relação O/C do CDR bruto é maior devido à presença de materiais ricos em celulose, como papel ou cartão, no CDR bruto. Geralmente, um combustível com baixas relações H/C e O/C é vantajoso devido à redução de perda de energia, de gases e de vapor de água durante o processo de combustão (Liu, 2013). Nas carbonizações hidrotérmicas a razão O/C também reduziu em relação ao CDR, conforme pode ser observado na Figura 3.18.

A retenção de compostos oxigenados na estrutura aromática do carvão CT3 é evidenciada pela sua maior razão O/C e menor razão H/C quando comparadas com a dos restantes carvões.

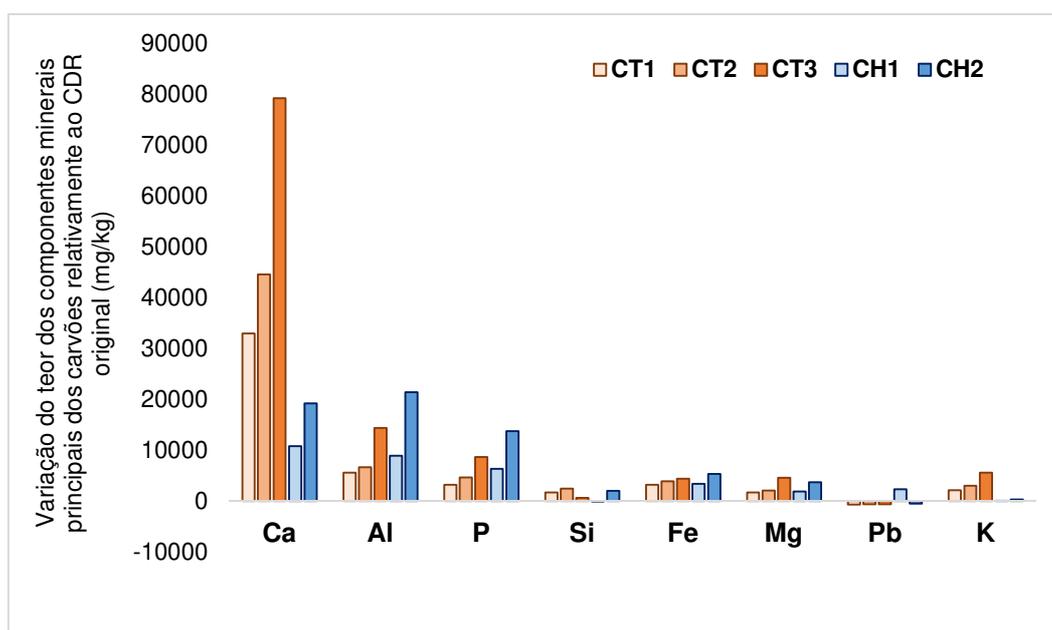
Durante a carbonização tradicional e hidrotérmica observou-se um efeito de concentração da maior parte dos componentes minerais, relacionado com a remoção da matéria volátil da matriz original o que levou à concentração da fração mineral nos carvões (Tabela 3.7). Este efeito é conhecido e, quanto maior a temperatura do processo, menor a concentração final de matéria volátil em relação ao CDR e maior a concentração dos componentes não voláteis (Cai *et al.*, 2016).

**Tabela 3.7:** Composição mineral do CDR bruto e dos carvões obtidos nos ensaios (LAQ).

Componente	Concentração (mg/kg)							
	CDR	CT1	CT2	CT3	CH1	CH2	TH1	TH2
<b>Ca</b>	22870,8	55796,6	67434,2	102079,3	33674,2	42089,9	67349,3	87587,3
<b>Al</b>	4764,7	10375,5	11444,4	19127,1	13697,0	26160,2	14302,7	16363,5
<b>P</b>	3032,2	6263,6	7671,3	11688,5	9382,9	16801,1	8330,6	12605,3
<b>Si</b>	1570,4	3250,0	4001,6	2231,7	1515,5	3598,8	3490,3	4474,1
<b>Fe</b>	1353,2	4572,4	5253,3	5761,5	4773,9	6704,1	6475,7	5833,3
<b>Mg</b>	1173,2	2840,4	3235,7	5778,0	3045,4	4865,0	3981,0	4377,7
<b>Pb</b>	691,7	25,5	72,1	77,8	2997,2	211,8	98,6	191,2
<b>K</b>	601,5	2737,5	3601,2	6158,8	633,9	899,1	1131,9	2138,3
<b>Ba</b>	140,5	279,2	328,3	466,9	260,1	328,6	329,7	433,0
<b>Na</b>	109,2	265,9	349,9	559,6	88,1	125,2	138,9	219,7
<b>Ti</b>	86,5	473,7	644,5	718,5	220,2	222,7	299,8	361,9
<b>Mn</b>	83,8	136,5	149,1	193,7	147,5	189,0	158,4	305,0
<b>B</b>	74,6	213,9	456,9	458,6	53,2	104,7	188,2	445,7
<b>Zn</b>	67,0	393,3	310,2	365,9	661,5	1033,9	1116,3	930,9
<b>Sr</b>	43,2	79,5	95,0	130,8	73,7	98,7	105,1	126,4
<b>Cu</b>	42,7	91,7	140,7	314,6	1670,1	4015,2	93,5	207,0
<b>Cr</b>	12,4	153,8	55,3	112,6	36,9	54,2	36,3	72,7
<b>Ag</b>	5,9	2,0	9,6	6,6	9,2	14,4	7,8	12,6
<b>Ni</b>	5,9	13,2	25,3	16,6	69,6	71,0	32,5	91,7
<b>Sb</b>	5,4	33,6	33,7	61,3	39,9	34,9	50,6	91,7
<b>Se</b>	3,8	6,1	7,2	9,9	10,2	20,5	7,8	12,6
<b>Sn</b>	3,8	14,3	20,4	24,8	25,6	44,5	20,8	42,7
<b>V</b>	3,2	4,1	6,0	9,9	7,2	8,4	7,8	9,5
<b>Zr</b>	3,2	8,2	9,6	18,2	7,2	9,6	9,1	14,2
<b>W</b>	2,7	7,1	8,4	11,6	12,3	20,5	15,6	19,0
<b>Li</b>	2,2	4,1	8,4	9,9	3,1	4,8	3,9	7,9
<b>Mo</b>	2,2	11,2	4,8	6,6	27,6	49,3	7,8	23,7
<b>Co</b>	1,1	5,1	4,8	5,0	4,1	3,6	2,6	4,7
<b>Hg</b>	0,0	1,0	1,2	1,7	1,0	4,8	0,0	1,6

Na Tabela 3.7 pode verificar-se que os compostos minerais que mais predominaram na composição do CDR e dos carvões foram Cálcio (Ca), Alumínio (Al), Fósforo (P), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Silício (Si). Não foram detetados Arsénico (As), Bismuto (Bi), Cádmiu (Cd) e Tálíu (Tl) nas análises dos carvões ou da matéria-prima. No estudo de Nobre (2019), o cálcio

apresentou o maior aumento de concentração nos carvões relativamente ao CDR bruto, de forma proporcional ao aumento da temperatura de carbonização. Contudo, no presente estudo, o teor de cálcio aumentou nas carbonizações tradicionais, proporcionalmente à temperatura do processo, mas esse aumento foi menor no caso da carbonização hidrotérmica, o que sugere alguma solubilização deste elemento nas águas do processo. Este efeito de remoção de metais alcalinos e alcalino-terrosos em condições hidrotérmicas, já foi descrito por outros autores e é apontado como responsável pela diminuição na reatividade dos carvões produzidos (Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019). As variações nos teores dos principais componentes minerais dos carvões obtidos por carbonização tradicional ou hidrotérmica relativamente à matéria-prima original representam-se na Figura 3.19.



**Figura 3.19:** Variação da concentração (mg/kg) dos principais componentes minerais dos carvões relativamente ao CDR original.

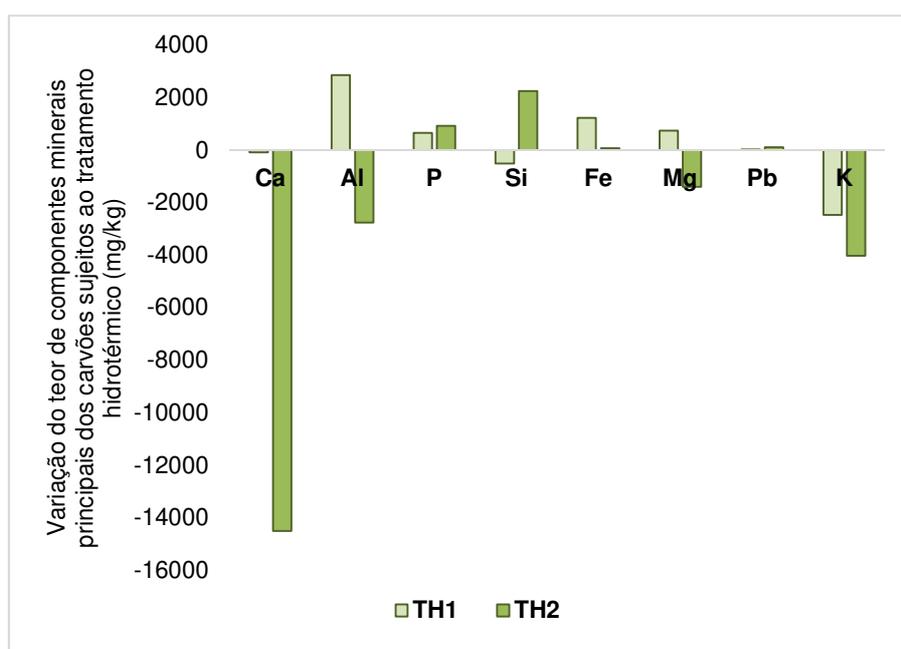
Em particular, os processos de carbonização tradicional causaram um aumento na concentração de todos os componentes minerais em relação ao CDR bruto, exceto para o Chumbo (Pb), que apresentou uma redução em todas as carbonizações, com exceção apenas do carvão hidrotérmico a 250°C (CH1), o que pode estar relacionado com alguma variabilidade associada à amostragem. O efeito de concentração dos componentes minerais no carvão foi geralmente menor para a carbonização hidrotérmica do que para a carbonização tradicional, em particular no caso do cálcio, potássio e magnésio o que parece confirmar alguma solubilização destes componentes tipicamente mais solúveis em água na fase aquosa do processo. Já no caso do alumínio (Al) e do fósforo (P), observou-se alguma retenção destes componentes na estrutura carbonosa, sobretudo à temperatura mais elevada (Carvão CH2) o que indica algum grau de readsorção pelo carvão, uma vez que temperaturas mais altas aumentam a porosidade do carvão (Wang, 2021). As diversas espécies minerais contendo fósforo como os fosfatos, apresentam geralmente uma solubilidade elevada em água (El-

Naggar, 2019) pelo que a sua retenção no carvão em condições hidrotérmicas sugere a existência de ligações estáveis de grupos fosfato ou outros grupos contendo fósforo, com a matriz carbonosa.

Com relação ao Silício (Si), o mesmo é encontrado na areia e é um dos principais componentes do vidro (um dos diversos materiais presentes no CDR bruto), e por tal sua concentração foi muito similar em todas as amostras.

As variações da concentração de Alumínio (Al) podem também ser influenciadas pela heterogeneidade da amostra que afeta de significativa variabilidade o processo de amostragem para os vários ensaios.

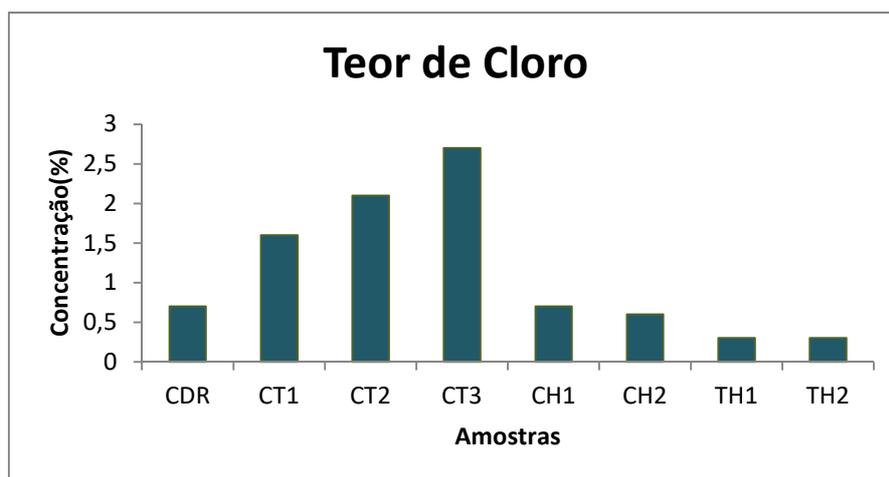
No entanto, como se pode observar na Figura 3.20, ao efetuar o tratamento hidrotérmico de carvões obtidos por carbonização tradicional, ocorreu uma diminuição significativa das concentrações de alguns dos seus componentes minerais, em particular o cálcio, o potássio e o magnésio, e em especial no caso do carvão TH2 resultante do tratamento hidrotérmico do carvão produzido a 500°C (CT3).



**Figura 3.20:** Variação da concentração (mg/kg) dos principais componentes minerais dos carvões tratados hidrotérmicamente relativamente aos carvões originais.

O Cloro (Cl) é um componente com especial importância pois a sua presença no CDR ou no carvão afeta significativamente a sua qualidade combustível (Edo *et al.*, 2017; Recari *et al.*, 2017; Shumal *et al.*, 2020). Sabe-se que os combustíveis com alto teor de cloro e de cinzas causam vários problemas operacionais, incluindo escória, incrustações, corrosão de reatores, emissões gasosas poluentes como dioxinas e formação de ácido clorídrico durante a combustão ou gaseificação (Chen *et al.*, 2018), o que justifica o interesse específico nesse componente.

O teor de cloro aumentou na carbonização tradicional, de forma proporcional à temperatura (Figura 3.21), tal como observado por Nobre (2019) que havia avaliado a mesma matéria-prima, mas diferentemente do observado em torrefações com temperaturas mais baixas, como no trabalho de Yun *et al.* (2015) e Edo *et al.* (2017), realizado com resíduos sólidos urbanos, onde houve redução significativa do cloro conforme aumento da temperatura. Esses resultados indicam que a faixa de operação de temperatura da torrefação ou carbonização é dependente principalmente da composição inicial do CDR (Bialowiec *et al.*, 2017).



**Figura 3.21:** Diferença do Teor de Cloro (%) entre o CDR e os carvões.

A concentração final de cloro nos carvões obtidos por carbonização tradicional variou entre 1,6% e 2,7%, valores significativamente superiores ao do CDR bruto (0,7%). Na Figura 3.21 pode ser observado como o tratamento hidrotérmico influenciou a redução dos níveis de teor de cloro. No presente trabalho, isso pôde ser comprovado, uma vez que nas carbonizações hidrotérmicas o teor de cloro foi de 0,7% em CH1 e 0,6% em CH2, apresentando praticamente a mesma concentração que no CDR bruto. Ademais, ao realizar o tratamento hidrotérmico dos carvões tradicionais, foram obtidas as percentagens de 0,3% para TH1 e TH2, reduzindo ainda mais o teor de cloro.

Valores de cloro de cerca de 1,8% são altos o suficiente para causar problemas durante a combustão, pois pode causar a corrosão dos reatores e/ou danificar vários componentes do sistema de conversão térmica, causando prejuízos às indústrias dependendo do método de carbonização utilizado, o que torna importante o seu controle. Vários autores relatam uma diminuição no teor de cloro para CDR ou RSU após carbonização (Edo *et al.*, 2017) e embora os problemas de corrosão e emissões de cloro sejam recorrentes, o tratamento adequado de efluentes deve minimizar seus impactos (Brás, 2017).

Estudos (Prawisudha, 2012; Edo *et al.*, 2017; Recari *et al.*, 2017) revelam que o conteúdo de cloro inorgânico solúvel em água nos produtos pode ser facilmente reduzido por processos de lavagem e desidratação com água. Foi demonstrado que a lavagem única pode efetivamente reduzir 80% dos cloros hidrossolúveis. Portanto, uma combinação deste tratamento

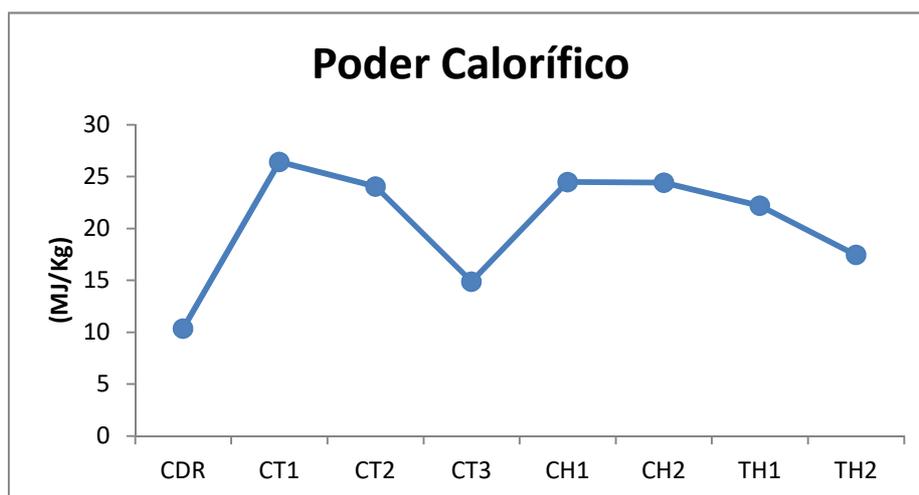
hidrotérmico com um processo de lavagem com água pode ser capaz de produzir um combustível sólido com baixo teor de cloro.

Nobre (2019) referenciou que o cloro no carvão vegetal derivado de resíduos é distribuído entre formas orgânicas e inorgânicas que podem ser adsorvidas na superfície ou nos poros do carvão. Como tal, a liberação de cloro durante os ensaios de lixiviação dos resíduos de CDR resultaria principalmente da dissolução de cloro inorgânico. Do ponto de vista do combustível, a lixiviação da água pode ser vista como uma maneira de remover o cloro dos carvões tradicionais do CDR, produzindo melhores combustíveis.

O processo de carbonização hidrotérmica tem o potencial de converter cloro orgânico em inorgânico, minimizando a possibilidade de formação de dioxinas e corrosão na combustão de matéria-prima com alto teor de Cloro (Zhao *et al.*, 2014). Além disso, a formação de ácido acético nos produtos líquidos da carbonização (condensados) é responsável pelo mecanismo de solvatação ácida, ajudando a lixiviar e solubilizar os elementos inorgânicos, resultando na redução do teor total de cinzas (Benavente *et al.*, 2015).

Para a posterior remoção de cloro, a lavagem sequencial e o controle de temperatura podem ser aplicados (Hashaikeh *et al.*, 2007), tal como foi realizado o tratamento hidrotérmico do carvão tradicional, reduzindo o teor de cloro. No processo de carbonização hidrotérmica, a água é usada como um meio de reação e uma alternativa ao solvente tóxico e aos produtos químicos corrosivos.

O poder calorífico dos carvões obtidos nos processos estudados são representados na Figura 3.22, em comparação com a matéria-prima, o CDR bruto.



**Figura 3.22:** Poder Calorífico Superior (MJ/kg) do CDR e dos carvões.

Todos os carvões apresentaram Poder Calorífico superior ao CDR bruto o que é expectável pelo efeito de concentração de carbono e eliminação de oxigénio verificada no processo. Observou-se que o maior poder calorífico foi registado para o carvão obtido a 400°C (CT1) pelo

processo tradicional. O aumento da temperatura na carbonização normalmente provoca o aumento do Poder Calorífico, exceto quando se começam a eliminar significativamente compostos de carbono o que parece ser o caso para estes carvões na gama testada (Nobre, 2019; Hoekman *et al*, 2014; Reza *et al*, 2012). Em particular, a carbonização tradicional a temperaturas mais elevadas resultou na redução do poder calorífico, apresentando uma grande diminuição no carvão produzido a 500°C (CT3). Este efeito é coerente com o valor mais baixo de teor de carbono e de hidrogénio observado para o carvão CT3 quando comparado com os carvões CT1 e CT2 obtidos a temperaturas inferiores. O poder calorífico de materiais que contenham frações lenhocelulósicas normalmente aumentam no início e depois diminuem conforme o aumento da temperatura de carbonização. Isso ocorre devido à degradação das macromoléculas de biomassa, à desvolatilização dos componentes voláteis e à desoxigenação do resíduo carbonoso (Bilgic *et al.*, 2016; Bialowiec, 2017).

Durante a carbonização da biomassa, a matéria volátil tende a diminuir, resultando num aumento contínuo do teor de carbono fixo. Ocorre perda de massa, mas a densidade energética aumenta, pois os compostos eliminados são mais ricos em oxigénio do que o material original. Entretanto, quando a temperatura de carbonização atinge 450-500°C, o poder calorífico começa a diminuir, pois para além de se eliminarem compostos ricos em oxigénio ocorre também eliminação de componentes ricos em carbono e hidrogénio, por processos pirolíticos que ocorrem nessa gama de temperaturas. Segundo Guo (2020), pode-se inferir que no estágio inicial de carbonização tradicional, a matéria volatilizada era principalmente um gás não inflamável gerado pela decomposição da celulose e do vapor d'água, contendo maioritariamente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Já a matéria volatilizada pela carbonização a temperaturas mais altas, contem gases hidrocarboneto e outros produtos carbonosos, logo tem um maior poder calorífico, que foi removido do carvão.

As carbonizações hidrotérmicas, por sua vez, apresentaram Poder Calorífico muito similar, embora suas temperaturas fossem diferentes (250°C e 300°C) e, valores estes muito próximos dos obtidos nas carbonizações tradicionais CT1 e CT2 (400°C e 450°C), o que demonstra que a carbonização hidrotérmica obtém maior poder calorífico em temperaturas inferiores às das carbonizações tradicionais. A carbonização hidrotérmica portanto diminuiu a matéria volátil e aumentou o poder calorífico e o teor de carbono da matéria-prima original, tal qual já relatado por Cai *et al.* (2016). Assim, a carbonização hidrotérmica permitiu obter um resultado positivo do ponto de vista da densificação energética e da remoção de cloro quando comparada com a carbonização tradicional.

Já no caso do tratamento hidrotérmico observaram-se efeitos distintos para as duas amostras avaliadas. No caso do TH1 observou-se um decréscimo do poder calorífico relativamente ao carvão CT2, enquanto no caso do TH2 verificou-se o efeito contrário de aumento do poder calorífico. Este resultado é coerente com os resultados anteriormente obtidos uma vez que se verificou que o carvão TH2 apresentou em razão O/C bastante inferior à do carvão CT3, o que

indica ter ocorrido eliminação significativa de componentes oxigenados relativamente aos carbonosos. Por outro lado, foi também no carvão TH2 que se registou um decréscimo significativo de componentes minerais como o cálcio, potássio e magnésio relativamente ao carvão CT3. Ambas estas modificações contribuem para eliminar espécies que não contribuem para o poder calorífico, logo para aumentar a concentração dos componentes oxidáveis e que portanto conferem densidade energética ao carvão.

### 3.5 – Caracterização e Composição das Águas de Processo

Foram analisadas as fases aquosas resultantes dos processos de carbonização hidrotérmica e tratamento hidrotérmico quanto ao pH, condutividade, sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos fixos, CQO e fenólicos totais (Tabela 3.8) para avaliar a presença de produtos orgânicos e inorgânicos provenientes da carbonização e solubilizados nestes efluentes aquosos.

**Tabela 3.8:** Caracterização das águas de processo dos ensaios de carbonização hidrotérmica (CH) e de tratamento hidrotérmico (TH).

Parâmetros	CH1	CH2	TH1	TH2
pH	5,5 ± 0,1	6,5 ± 0,0	7,9 ± 0,1	7,8 ± 0,3
Condutividade (µS/cm)	2188 ± 4	1796 ± 4	1364 ± 4	1623 ± 31
Sólidos Totais (g/L)	2,0 ± 0,0	2,2 ± 0,0	1,6 ± 0,0	1,7 ± 0,0
Sólidos Voláteis (g/L)	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0
Sólidos Fixos (g/L)	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,0	1,5 ± 0,0
CQO (mg/L)	425 ± 1,4	493 ± 1,4	130 ± 1,4	88 ± 0,7
Fenólicos totais (mg/L)	25,7 ± 1,0	35,5 ± 0,7	1,9 ± 0,3	1,6 ± 0,0

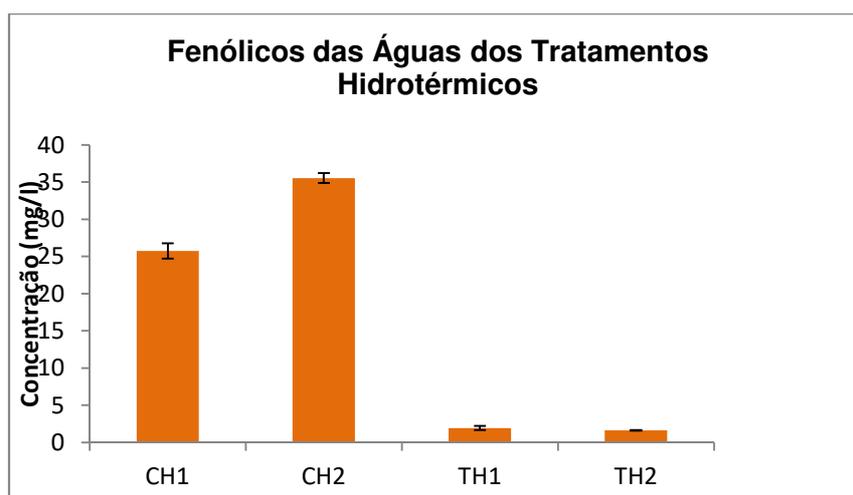
Observa-se na Tabela 3.8 que o pH esteve mais baixo no carvão hidrotérmico produzido a 250°C (CH1), estando neutro nos demais, o que indica uma maior solubilização de espécies ácidas a 250 °C. As maiores condutividades foram encontradas nas águas das carbonizações hidrotérmicas, assim como os sólidos totais e voláteis, o CQO e os fenólicos totais o que é expectável pois nestas condições a água está em contacto com os materiais originais incluindo a fração lenhocelulósica. Já no caso dos sólidos fixos, que correspondem ao teor de cinzas, foram maiores nas fases aquosas resultantes dos tratamentos hidrotérmicos, o que é justificável, uma vez que as matérias-primas utilizadas no tratamento hidrotérmico foram os carvões tradicionais, que possuíam maior teor de cinzas. O CDR utilizado, como já dito anteriormente, apresenta uma fração lenhocelulósica que contém grande quantidade de impurezas inorgânicas, as quais são removidas por hidrólise e diluídas na água, o que reduz as substâncias inorgânicas no hidrocarvão (Krysanova, 2019).

O processo de carbonização hidrotérmica, portanto, origina uma fase aquosa com pH ligeiramente ácido e condutividade elevada, na qual se encontra dissolvida uma fração dos

produtos de decomposição da matéria-prima. Esta fase apresenta valores elevados de CQO e compostos fenólicos, o que requer um processo de remediação ou valorização adequada (Wang, 2020).

Assim, a definição de características como pH, condutividade elétrica, compostos fenólicos totais, azoto total, fósforo total, CQO, sólidos totais, voláteis e fixos, composição mineral e composição orgânica é crucial para propor formas sustentáveis de gerir este efluente (Santos, 2018).

Observa-se na Figura 3.23 que a concentração de fenólicos nas águas dos processos de carbonização hidrotérmica foi bastante elevada, enquanto no tratamento hidrotérmico isso não ocorreu, o que pode ser explicado pelas diferentes matérias-primas utilizadas (CDR bruto nas carbonizações hidrotérmicas e carvões tradicionais nos tratamentos hidrotérmicos). O CDR bruto, ainda contém fração lenhocelulósica, que sofreu reações de hidrólise, que originaram compostos fenólicos solúveis na água de processo. Pelo contrário, o carvão tradicional, que já não continha fração lenhocelulósica, pois esta havia sido degradada na sua carbonização, logo apresenta um teor de fenólicos reduzido.



**Figura 3.23:** Fenólicos totais encontrados nas águas dos processos de carbonização hidrotérmica e de tratamento hidrotérmico dos carvões.

A composição mineral das águas de processo de carbonização hidrotérmica e de tratamento hidrotérmico apresenta-se na Tabela 3.9. Em destaque, estão os componentes Cálcio (Ca), Potássio (K) e Sódio (Na), que apresentaram maiores concentrações, como é típico em materiais de origem lenhocelulósica.

**Tabela 3.9:** Composição mineral das águas de processo dos ensaios de carbonização hidrotérmica (CH) e de tratamento hidrotérmico (TH).

Componente	Concentração (mg/L)			
	CH1	CH2	TH1	TH2
Al	6,2	1,9	2,2	1,0
B	0,9	2,3	0,9	0,9
Ba	0,8	0,6	0,3	0,7
Ca	228,0	249,4	131,3	137,4
Cu	0,2	0,3	0,1	0,1
Fe	2,6	0,4	0,2	0,4
K	954,0	16,0	112,7	116,6
Li	0,2	0,3	1,5	0,4
Mg	18,8	20,0	6,7	42,0
Mn	0,5	0,2	0,0	0,0
Mo	0,0	0,0	0,2	0,2
Na	66,3	54,9	14,3	64,4
Ni	0,0	0,0	0,0	0,1
P	2,2	1,0	0,4	0,2
Sb	0	0	0	0,1
Si	13,5	7,0	13,3	7,0
Sr	0,7	0,7	0,4	0,4
Zn	2,0	0,6	0,5	0,2
Zr	0,3	0	0	0,1

Foi detetada elevada concentração de Cálcio (Ca) (137,4 mg/L), Potássio (K) (116,6 mg/l) e Sódio (Na) (64,4 mg/l) nas águas do processo de tratamento hidrotérmico TH2, o que confirma que o tratamento foi eficaz na remoção de componentes minerais dos carvões. Se atendermos às concentrações dos componentes Ca, K e Na no carvão tradicional CT3 (que foi utilizado como matéria-prima no tratamento hidrotérmico TH2), verifica-se que estas concentrações foram bastante elevadas, respetivamente Ca (102079,3 mg/kg), K (6158,8 mg/kg) e Na (559,6 mg/kg). Portanto, os principais minerais encontrados nas águas do processo são metais alcalino e alcalino-terrosos, os quais haviam ficado retidos no carvão e com o tratamento com água foram libertados e solubilizados (Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019). Não foram detetados nas análises os seguintes minerais: Prata (Ag), Arsênio (As), Bismuto (Bi), Cádmiio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Chumbo (Pb), Selênio (Se), Estanho (Sn), Titânio (Ti), Tálío (Tl), Vanádio (V) e Tungstênio (W).

Ao comparar esses resultados com os Valores Limites de Emissão (VLE) de águas residuais industriais, determinado pelo Regulamento nº 374/2016, publicado no Diário da República, em 12 de abril de 2016, são avaliados os parâmetros que permaneceram dentro do permitido pela legislação. As Tabelas 3.10 e 3.11 apresentam os VLE de determinados parâmetros.

**Tabela 3.10:** Valores Limites de Emissão (VLE) de parâmetros característicos de Águas Residuais Industriais.

Parâmetro	Unidade	VLE	Observações (¹)
Aldeídos .....	mg/l	1,0	
Alumínio Total .....	mg/l Al	10	10,0
Boro .....	mg/l B	1,0	
Cianetos Totais .....	mg/l CN	0,5	0,5
Cloro Residual Disponível Total .....	mg/l Cl <sub>2</sub>	1,0	
Cobre Total .....	mg/l Cu	1,0	1,0
Crômio Hexavalente .....	mg/l Cr (VI)	1,0	0,1
Crômio Total .....	mg/l Cr	2,0	2,0
Crômio Trivalente .....	mg/l Cr (III)	2,0	
Detergentes (lauril-sulfatos) .....	mg/l	50	2,0
Estanho Total .....	mg/l Sn	2,0	
Fenóis .....	mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1	0,5
Ferro Total .....	mg/l Fe	2,5	2,0
Hidrocarbonetos Totais .....	mg/l	15	
Manganês Total .....	mg/l Mn	2,0	
Nitratos .....	mg/l NO <sub>3</sub>	50	50,0
Nitritos .....	mg/l NO <sub>2</sub>	10	
Pesticidas .....	µg/l	3,0	
Prata Total .....	mg/l Ag	1,5	
Selênio Total .....	mg/l Se	0,1	
Sulfuretos .....	mg/l S	2,0	1,0
Vanádio Total .....	mg/l Va	10	
Zinco Total .....	mg/l Zn	5,0	

(¹) VLE do Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, na sua redação atual (descarga no meio receptor).

**Tabela 3.11:** Valores Limites de Emissão (VLE) de parâmetros característicos de Águas Residuais Industriais.

Parâmetro	Unidade	VLE	Observações
pH .....	Escala Sörensen	5,5-9,5	
Temperatura .....	°C	30	
CBO <sub>5</sub> (20°C) .....	mg O <sub>2</sub> /l	500	
CQO .....	mg O <sub>2</sub> /l	1000	
Sólidos suspensos totais (SST) .....	mg SST/l	1000	
Azoto amoniacal .....	mg N/l	60	
Azoto total .....	mg N/l	90	
Cloretos .....	mg /l	1000	
Coliformes fecais .....	NMP /100 ml	10 <sup>8</sup>	
Condutividade .....	µS/cm	3000	
Fósforo total .....	mg P/l	20	
Óleos e gorduras .....	mg /l	100	
Sulfatos .....	mg /l	1000	

Os parâmetros minerais que ficaram dentro do regulamento em cada processo foram:

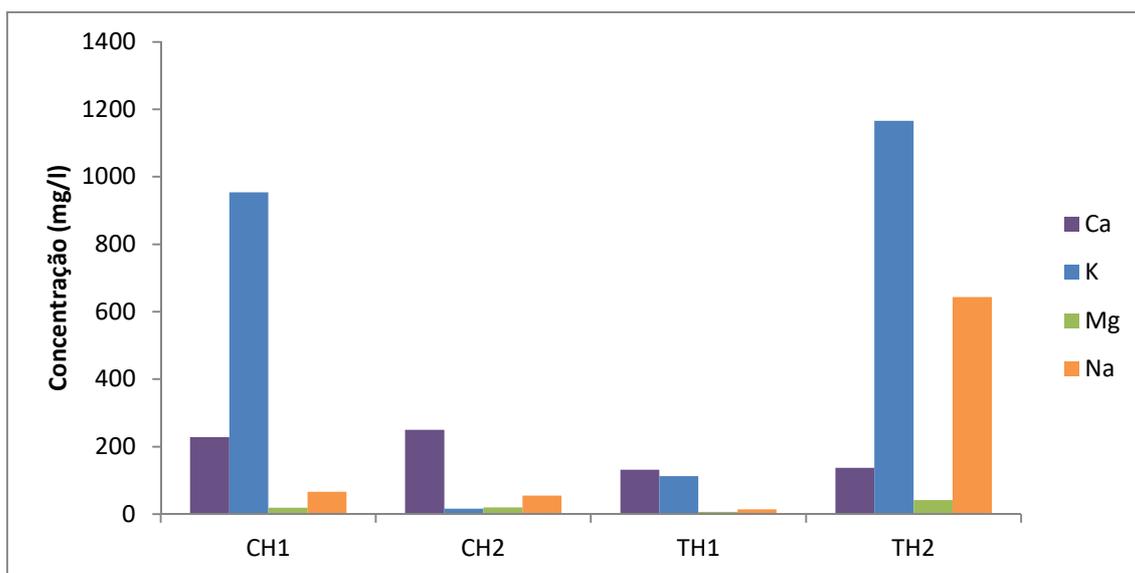
- CH1: Al, B, Cu, Cr, Sn, Mn, Ag, Se, V e Zn;
- CH2: Al, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Ag, Se, V ;
- TH1: Al, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Ag, Se, V e Zn;
- TH2: Al, B, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Ag, Sn, V e Zn.

Além disso, tanto no tratamento hidrotérmico TH1 quanto no TH2, os valores de fenóis totais presentes na água (1,9 mg/l e 1,6 mg/l, respetivamente) aproximaram-se do valor limite (1

mg/l). Também estiveram dentro da legislação parâmetros como pH, condutividade e CQO. Pode-se concluir que o TH2 foi o processo que teve suas águas com o maior número de parâmetros dentro do regulamento. Contudo, antes do descarte das mesmas, é necessário um tratamento para remoção dos componentes que não estão de acordo com os valores limite de emissão.

A lavagem da biomassa com água comum com tempo e proporções de acordo com cada tipo de material acarreta efeitos favoráveis, mas que devem ser estudados economicamente de acordo com cada matéria-prima, sendo uma forma eficaz de remoção de potássio, enxofre e cloro em materiais lenhocelulósicos (Deng, 2013). Entretanto, esse tipo de procedimento apresenta dificuldades em CDRs com grande fração polimérica, uma vez que o cloro possui ligações bem fortes ao PVC, não sendo facilmente biodegradado. A decloração hidrotérmica e o uso de alguns aditivos têm sido avaliados a fim de substituir o  $-Cl$  por  $-OH$  na cadeia esquelética de carbono do PVC. Em ambientes de alta temperatura e alta pressão, o  $-Cl$  é mais facilmente substituído pelo  $-OH$ , promovendo a descloração (Zhan, 2020).

Os metais que apresentaram maior concentração nas águas dos processos hidrotérmicos foram: Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e Sódio (Na) (Figura 3.24).



**Figura 3.24:** Concentração de minerais nas águas dos processos de Carbonização Hidrotérmica e Tratamento Hidrotérmico. Foram considerados os mais representativos.

Se forem eliminados alguns componentes orgânicos que podem apresentar toxicidade, esta água de processo pela sua concentração de componentes minerais pode ser valorizada em processos de irrigação, o que permite devolver ao solo e à biomassa estes componentes inorgânicos.

### 3.6. Balanços Mássicos e Energéticos

A fim de avaliar o potencial de valorização energética dos processos estudados, foram calculados o fator de densificação energética, o rendimento mássico de cada carvão e o rendimento energético (tanto para o PCS quanto para o PCI).

O rendimento energético não contabiliza a energia consumida no processo, mas apenas a recuperação da energia contida nas matérias-primas sob a forma dos produtos do processo, pelo que pode ser superior a 100% quando o processo tem um rendimento elevado e a matéria-prima tem um PCI relativamente baixo quando comparado com os carvões formados.

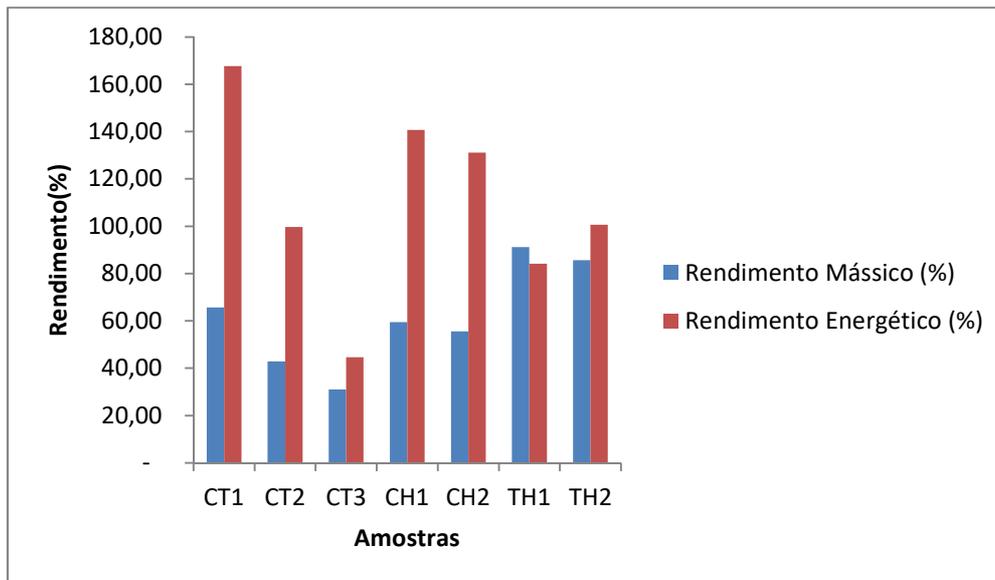
Apresentam-se na Tabela 3.12 os valores dos parâmetros acima referidos que foram obtidos para cada amostra.

**Tabela 3.12:** Valores de rendimento energético dos carvões.

Amostra	PCS (MJ/Kg)	PCI (MJ/Kg)	Fator de Densificação Energética (PCI)	Fator de Densificação Energética (PCS)	Rendimento Mássico (%)	Rendimento Energético PCS (%)	Rendimento Energético PCI (%)
CDR	10,4	9,7	-	-	-	-	-
CT1	26,4	25,3	2,5	2,6	65,7	170,9	167,7
CT2	24,1	22,9	2,3	2,4	42,9	101,4	99,6
CT3	14,9	14,6	1,4	1,5	31,0	46,6	44,6
CH1	24,5	23,4	2,4	2,4	59,5	143,4	140,7
CH2	24,4	23,4	2,4	2,4	55,6	133,9	131,1
TH1	22,2	21,3	0,9	0,9	91,2	84,6	84,1
TH2	17,5	17,2	1,2	1,2	85,7	100,7	100,6

O Poder Calorífico de todos os carvões foi superior ao do CDR Bruto, tendo obtido o maior PCI na carbonização tradicional a 400°C (CT1), assim como o maior rendimento energético. É interessante também observar a melhoria da qualidade do carvão tradicional produzido a 500°C (CT3) com o seu tratamento hidrotérmico (TH2), que promoveu o aumento do Poder Calorífico do carvão, assim como um elevado aumento do seu rendimento energético, com a vantagem do rendimento mássico também ser superior. Segundo Guo (2020), na temperatura de 450-500°C, o peso do biocarvão é reduzido continuamente durante o processo de carbonização. Os gases gerados no processo contêm mais compostos de carbono na forma reduzida, o que causa a perda de carbono e de energia do carvão produzido. Paralelamente, o teor de cinzas aumenta o que também contribui para a diminuição do poder calorífico uma vez que se trata de uma fração não oxidável.

A Figura 3.25 compara o rendimento mássico e o rendimento energético dos carvões.



**Figura 3.25:** Rendimento mássico e energético dos carvões.

Na carbonização tradicional, à medida que a temperatura aumenta, o rendimento mássico diminui, assim como o rendimento energético. Na carbonização hidrotérmica, o rendimento mássico foi praticamente constante, assim como o energético, contudo este muito mais elevado. No tratamento hidrotérmico, o rendimento mássico e o rendimento energético estiveram similares.

Entre todos os elementos estruturais, a lenhina tem o maior poder calorífico e quase não entra em colapso na reação (isto é, permanece no hidrocarvão obtido). Sob condições subcríticas da água, a degradação da hemicelulose e celulose resulta na formação de intermediários que têm poder calorífico mais elevado que a celulose e a hemicelulose. Esses intermediários precipitam na estrutura porosa do hidrocarvão insolúvel, aumentando o rendimento energético e o PCS (Krysanova, 2019). Os carvões hidrotérmicos CH1 e CH2 apresentaram elevado Poder Calorífico e Rendimento Energético, com valores próximos ao do carvão tradicional CT1, conforme Khan (2019) havia verificado que o aumento na temperatura e no tempo de residência da carbonização hidrotérmica leva ao aumento da densidade energética. Entretanto, na carbonização tradicional, conforme o aumento da temperatura, houve redução do rendimento energético.

Os tratamentos hidrotérmicos tiveram aumento do rendimento dos carvões correspondentes (CT2 e CT3), o que demonstra que processos hidrotérmicos podem melhorar o rendimento energético dos carvões, além do rendimento mássico. Zhang (2019) considerou que o tratamento hidrotérmico é uma maneira eficaz de converter a biomassa lenhocelulósica em um produto de alto poder calorífico, tendo ocorrido também a liberação do cloro do PVC durante o processo hidrotérmico (por 1h, acima de 200°C) e dissolvido na forma de HCl na fração líquida. Este último pode remover efetivamente os metais alcalinos e alcalino-terrosos contidos na

biomassa lenhocelulósica e pode aliviar uma série de problemas no processo de tratamento térmico subsequente, como escória e corrosão, tal qual ocorreu no presente trabalho.

Um dos benefícios mais significativos da carbonização hidrotérmica é a ausência de pré-tratamento (secagem) da matéria-prima, o que reduz em geral as despesas do processo e a necessidade de mais energia, além de um elevado rendimento energético em relação ao seu rendimento mássico. No entanto, as suas desvantagens podem ser relacionadas ao pós-tratamento, pois há perda de calor para o arrefecimento e reações colaterais não controladas, que levam à redução do rendimento energético e tempos de residência mais longos, ocorrendo a produção de um efluente líquido que requer um tratamento apropriado. Em estudo alternativo de Nizamuddin (2018), foi combinada a carbonização hidrotérmica da biomassa húmida com o tratamento por microondas, onde ocorreu a dissolução de moléculas levando à formação de carbono, devido a maior pressão e temperatura. A vantagem de usar o aquecimento por microondas está na sua seletividade e reação rápida, além de uma distribuição homogênea de calor, que diminui o tempo de residência, a entrada de energia e o custo de capital.

No entanto, mais estudos são necessários para avaliar seus benefícios, limitações e sustentabilidade do processo, principalmente quanto ao consumo de energia, à qualidade do produto e à concentração de carbono, sendo necessárias mais informações sobre a transferência de calor nos reatores para uso em escala industrial (Shen, 2020).

### **3.7 – Propriedades da amostra de CDR e dos Carvões obtidos**

#### **3.7.1 – Ensaio de Descontaminação e Ativação dos Carvões obtidos**

##### *3.7.1.1 – Extração Soxhlet com Acetona*

Foram realizadas extrações das frações orgânicas dos carvões em extrator soxhlet com acetona. A acetona é um solvente com capacidade de solubilização de analitos polares, moderadamente polares e apolares pelo que foi selecionado para a avaliação dos diferentes produtos da carbonização que podem estar adsorvidos na estrutura dos carvões. Foram utilizados originalmente 3g dos carvões tradicionais e 1g dos carvões hidrotérmicos e dos tratados hidrotermicamente.

A Tabela 3.13 demonstra que as amostras com menor fração orgânica extraída foram as que passaram pela carbonização tradicional a 500°C, enquanto as com maior fração extraída foram as referentes às carbonizações hidrotérmicas.

**Tabela 3.13:** Fração orgânica extraída em soxhlet dos carvões (g/g).

<b>Amostra</b>	<b>Massa extraída por grama de carvão (g/g)</b>
CT1	0,1
CT2	0,1
CT3	0,0
CH1	0,2
CH2	0,2
TH1	0,1
TH2	0,1

A carbonização pode alterar as propriedades da superfície das matérias-primas, dependendo da temperatura e do tempo de residência, e essas alterações estruturais levam a rearranjos moleculares responsáveis pela maior ou menor retenção de analitos; esta retenção de compostos orgânicos é também fortemente influenciada pelas suas características específicas, como a sua volatilidade ou no caso da carbonização hidrotérmica a sua solubilidade em água (He, 2018; Gong, 2019; Chen, 2020).

As carbonizações tradicionais realizadas a 400°C e 450°C e as carbonizações hidrotérmicas realizadas a 250°C e a 300°C apresentaram a maior retenção de componentes orgânicos nos carvões. Os hidrocarvões obtidos nos processos hidrotérmicos exibem propriedades altamente hidrofóbicas que favorecem a adsorção de produtos apolares ou mediantemente polares (Khan, 2019).

A carbonização hidrotérmica provoca alguma decomposição da lenhina, bem como da celulose e hemicelulose durante a formação de hidrocarvões (Shen, 2020). Durante este processo de decomposição há grande formação de compostos fenólicos quer por degradação da celulose quer por despolimerização da lenhina (Singh, 2015) o que justifica os extratos de acetona obtidos a partir das amostras de carbonização hidrotérmica apresentarem a coloração mais escura e a maior concentração de fenólicos totais. Sabe-se que a coloração não se deve apenas à presença de fenólicos, mas também de outros componentes como os derivados aromáticos (Baccile, 2014). Além disso, quanto mais alta a temperatura de carbonização, menor a quantidade de matéria volátil, o que explica o fato de o carvão tradicional produzido a 500°C (CT3) possuir uma coloração mais límpida, uma vez que apresenta menor quantidade de matéria volátil, que foi eliminada sob a forma de produtos gasosos do processo. Pela mesma razão, o extrato obtido a partir do carvão TH2 é ainda mais límpido, por se tratar de um carvão que resulta do tratamento hidrotérmico do carvão CT3.

A Figura 3.26 demonstra que as amostras de carbonização hidrotérmica foram as que apresentaram coloração mais escura e também a maior concentração de fenólicos. As amostras mais transparentes foram a de carbonização tradicional produzida a 500°C (CT3) e a referente ao seu tratamento hidrotérmico (TH2), onde mais impurezas foram retiradas durante a extração.



**Figura 3.26:** Extrações de fração orgânica realizadas em soxhlet. Por ordem da esquerda para a direita: CT1,CT2,CT3, CH1,CH2, TH1 e TH2.

### 3.7.2 – Ativação dos carvões com KOH e ensaios de adsorção

Os carvões obtidos na carbonização tradicional e hidrotérmica foram sujeitos a ativação com KOH um processo que permite remover compostos orgânicos e inorgânicos adsorvidos na estrutura carbonosa e desta forma preparar a superfície do carvão para a adsorção de componentes com diferentes características. A ativação permite que o carvão apresente maior hidrofobicidade e maior porosidade, alta estabilidade e melhor resistência à corrosão (Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019).

Os carvões ativados com KOH, foram avaliados como adsorventes para um pigmento catiónico, o azul de metileno, e os carvões que apresentaram melhor resultado, foram também avaliados como adsorventes para um pigmento aniónico, o alaranjado de metilo.

O objetivo da ativação com KOH e destes ensaios de adsorção foi o de avaliar a viabilidade da utilização desses carvões como adsorventes de baixo custo para efluentes muito contaminados, uma vez que o CDR é uma matéria-prima de baixo custo ou mesmo de custo negativo.

A adsorção é um processo baseado em fenômenos físico-químicos de transferência de massa, onde o poluente em questão que se encontra em uma fase gasosa ou líquida, será transferido para a superfície de uma fase sólida em um adsorvente. Os poluentes aderidos à superfície são chamados de adsorvatos, e a fase sólida que retém o adsorvato é denominada de adsorvente (Baldissarelli, 2006).

Diversos estudos demonstram a utilização de biocarvão como adsorvente para tratamento de efluentes, através da adsorção de As, Cu, Pb e outros metais perigosos. Já foi verificada a sua importância na economia circular, mas em todos esses trabalhos o carvão ativado havia sido proveniente de materiais predominantemente lenhocelulósicos ou que possuíam uma mistura

de materiais poliméricos com frações lenhocelulósicas. Sendo assim, era necessário não apenas a superfície adsorvente, como também a composição desses carvões ser porosa (Hoslett, 2020; Jin, 2016; Pap, 2021; Xiang, 2020).

### 3.7.2.1 – Ensaios de Adsorção com Azul de Metileno

O azul de metileno (AM) é usado como corante em vários setores. Os ensaios com azul de metileno foram realizados com todos os carvões tradicionais, hidrotérmicos e os tratados hidrotermicamente, com o CDR, com os carvões extraídos em soxhlet e com os carvões ativados com KOH, conforme pode ser observado na Tabela 3.14. As adsorções foram realizadas em duplicado segundo metodologias nas quais o tempo de adsorção foi de 10 minutos (*adsorção imediata*) e de 1 semana (*adsorção prolongada*).

**Tabela 3.14:** Ensaios de adsorção de azul de metileno no CDR bruto, nos carvões brutos, extraídos em Soxhlet e ativados com KOH.

Amostra	Remoção de azul de metileno (%)	
	Adsorção rápida	Adsorção após 1 semana
CDR	59,4	87,4
CT1	15,2	52,5
CT2	17,2	41,8
CT3	15,3	62,7
CH1	16,3	70,0
CH2	35,7	65,8
TH1	10,9	30,6
TH2	29,5	62,3
CT1, Soxhlet	9,2	61,8
CT2, Soxhlet	7,2	55,5
CT3, Soxhlet	12,0	74,7
CH1, Soxhlet	24,6	85,2
CH2, Soxhlet	34,2	70,1
TH1, Soxhlet	15,8	32,1
TH2, Soxhlet	32,7	73,4
CT1, KOH	12,7	44,8
CT2, KOH	1,9	25,6
CT3, KOH	41,6	95,7
CH1, KOH	71,5	96,1
CH2, KOH	63,9	94,5
TH1, KOH	3,1	47,8
TH2, KOH	48,0	92,8

O potencial de utilização de biocarvões para a remoção de poluentes de águas residuais é de grande interesse tanto em termos económicos como ambientais (Lonappan, 2016).

Os principais fatores que influenciam o processo de adsorção são: as propriedades do adsorvente (área superficial, porosidade e grupos funcionais da superfície), as propriedades do adsorvato (polaridade, tamanho molecular, solubilidade e acidez ou basicidade) e as condições de pH, temperatura e natureza do solvente (Dong, 2021).

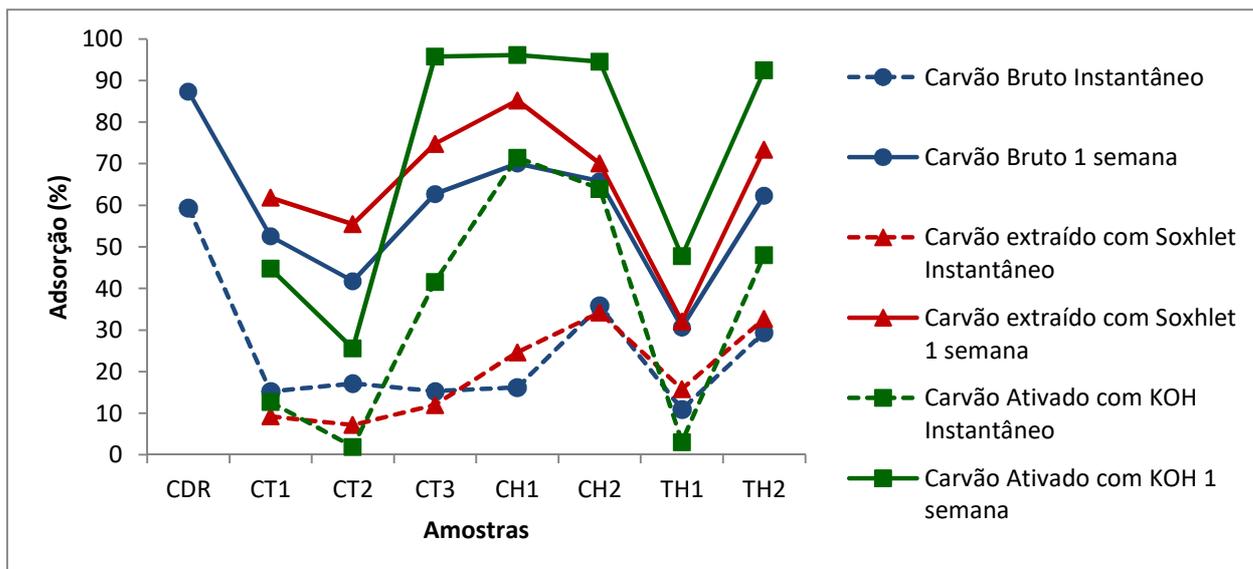
No presente estudo, as capacidades de adsorção do azul de metileno dos diferentes carvões, bem como dos carvões extraídos com soxhlet foram inferiores à do próprio CDR original, o que evidencia a necessidade de algum processo de ativação antes da utilização como adsorventes.

De qualquer forma, obtiveram-se eficiências de adsorção superiores a 60%, nos ensaios de adsorção prolongada para os carvões CT3, CH2 e TH2 e de 70% para o carvão CH1. No entanto, a capacidade de adsorção do CDR original no final de uma semana foi de 87,4%, claramente superior aos carvões não ativados.

Assim conclui-se que a extração Soxhlet com acetona não teve qualquer efeito positivo na capacidade de adsorção dos carvões relativamente a analitos catiónicos.

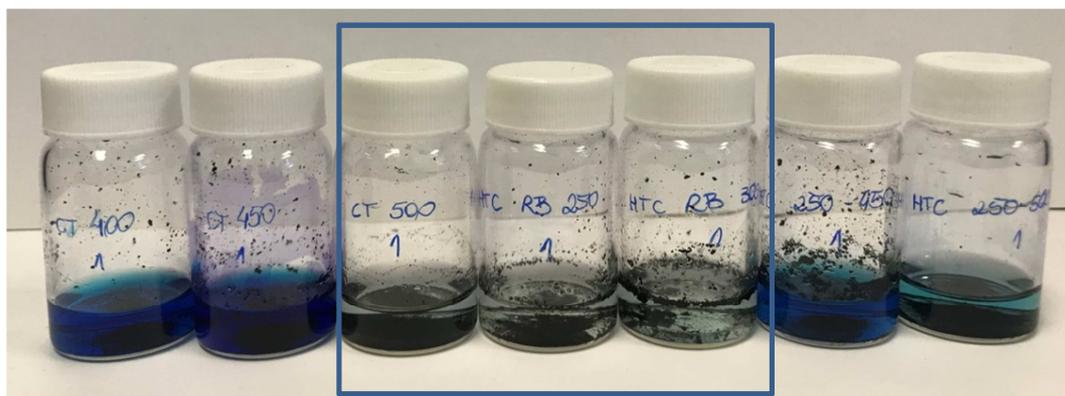
Após a ativação com KOH observou-se uma clara superioridade dos carvões obtidos por carbonização hidrotérmica, CH1 e CH2, que apresentaram capacidades de adsorção do azul de metileno de 71,5% e de 63,9%, respetivamente, nos ensaios de adsorção rápida, enquanto os carvões obtidos por carbonização tradicional (CT1, CT2 e CT3) apresentaram capacidades de adsorção do azul de metileno entre 1,9% e 41,6% nos mesmos ensaios. Nos ensaios de adsorção prolongada (1 semana) verificaram-se eficiências superiores a 90% para 4 dos carvões ativados com KOH, nomeadamente, o carvão CT3 da carbonização tradicional, os carvões CH1 e CH2 da carbonização hidrotérmica e o carvão TH2 resultante do tratamento hidrotérmico do carvão CT3. Este resultado sugere que na carbonização tradicional só se formou uma estrutura carbonosa com alguma porosidade à temperatura de 500 °C enquanto na carbonização hidrotérmica foi possível obter um resultado comparável a temperaturas significativamente inferiores.

As capacidades de adsorção dos diferentes carvões relativamente ao azul de metileno, nos ensaios de adsorção rápida e de adsorção prolongada representam-se na Figura 3.27.



**Figura 3.27:** Comparação entre as diferentes adsorções com azul de metileno entre os carvões.

A Figura 3.28 representa o aspecto final das soluções de azul de metileno após adsorção em carvões ativados com KOH durante um período de 1 semana e é possível destacar as amostras CT3, CH1 e CH2, para as quais a coloração azul foi praticamente removida.



**Figura 3.28:** Adsorções com azul de metileno realizadas com carvão ativado com KOH após o período de 1 semana.

Observou-se também que a remoção da fração orgânica por extração Soxhlet permitiu melhorar um pouco a eficiência de adsorção se comparados com os carvões brutos, mas não tanto como se verificou para os carvões ativados. Estes resultados indicaram que a ativação alcalina de carvão derivado de CDR originou biocarvões eficientes, simples e de baixo custo para remoção de poluentes em águas residuais para uso em grande escala.

Em estudo de Cai *et al* (2016), verificou-se que hidrocarvões brutos apresentavam uma porosidade limitada e que para obter uma estrutura de carbono altamente porosa, os hidrocarvões deveriam ser ativados (Başakçılardan Kabakçı & Baran, 2019).

Os carvões porosos são adsorventes mais atraentes, devido a propriedades como: maior área de superfície, alta capacidade de adsorção, baixo custo e baixa necessidade de energia. Além disso, esses carvões apresentam maior diversidade estrutural, baixa toxicidade, boa condutividade térmica e alta estabilidade química (Jin, 2014). Esses materiais podem ser usados em vários campos, como adsorção e separação, armazenamento e conversão de energia, sensores, supercapacitores, materiais catalíticos e remoção de metais pesados de soluções aquosas. Em estudos realizados com materiais organometálicos, os resultados experimentais sugeriram que a adsorção de azul de metileno pelas amostras de carvão poroso derivado de material organometálico estava fortemente relacionada ao aumento da área de superfície dos carvões devido ao aumento da temperatura e a lavagem com ácido. Após a lavagem, foi obtida maior porosidade, o que facilitou a adsorção de azul de metileno (Karimi, 2020).

A ativação de polímeros carbonizados com KOH permite a formação de uma estrutura de carbono altamente porosa, uma vez que os produtos de carbonização retidos nos poros são removidos (Efimov, 2019). Para além da estrutura porosa, os carvões apresentam alguns grupos funcionais com carga negativa na sua superfície, o que favorece a adsorção superficial de componentes catiónicos como o azul de metileno.

O CDR utilizado no presente trabalho possui elevada fração polimérica e composição variável, que são características desafiadoras para o desenvolvimento de aplicações de recuperação de energia (Nobre, 2019) e, portanto tornam importante o desenvolvimento de soluções alternativas como a sua utilização como adsorventes.

O CDR e os resíduos sólidos urbanos em geral, incorporam frações lenhocelulósicas que carbonizam a temperaturas mais baixas do que as componentes poliméricas, pelo que nas diferentes condições de carbonização se vão obter carvões com zonas de diferente porosidade e diferentes características de superfície dependendo dos materiais que foram convertidos (Jin, 2016).

Os grupos funcionais dos resíduos sólidos urbanos são fáceis de serem carbonizados a baixas temperaturas devido à baixa energia de ativação de seus grupos funcionais. Quando aumenta a temperatura de carbonização, os grupos funcionais tornam-se mais uniformes na superfície do biocarvão, proporcionando uma maior adsorção, por concentrarem mais carga negativa em sua superfície (Ji, 2010; Jin, 2014). Isso poderia explicar o resultado de que, neste caso, o carvão tradicional produzido a 500°C (CT3) apresentou maior adsorção com azul de metileno, se comparado aos carvões produzidos a menores temperaturas.

A produção de biocarvão derivado de resíduos sólidos urbanos a temperaturas idênticas às utilizadas no presente trabalho (400 e 500°C) e a ativação destes carvões com KOH 2M foi realizada por Jin e colaboradores (2014). Estes autores verificaram que ocorreu um aumento significativo da adsorção de arsénio após a ativação, devido ao seu aumento de área de

superfície e porosidade dos carvões, bem como pelas mudanças nos grupos funcionais de superfície da estrutura carbonosa.

Para avaliar a contribuição da adsorção superficial e da adsorção porosa para a remoção de azul de metileno pelos carvões de CDR ativados, optou-se por avaliar também a adsorção de um pigmento aniônico, o alaranjado de metilo, que uma vez que possui carga negativa não apresenta afinidade pelos grupos com carga negativa da superfície do carvão, pelo que a sua adsorção só poderá ocorrer por processos de adsorção não iônicos como adsorção superficial mediada por forças de Van der Waals ou adsorção em poros da estrutura do carvão.

### 3.7.2.2 – Ensaio de Adsorção com Alaranjado de Metilo

O alaranjado de metilo (AMe) é um típico corante sintético de natureza aniônica que possui ligações do tipo azo (-N=N-) junto à estrutura aromática e alta estabilidade em processos fotoquímicos ou degradação por fatores naturais, implicando em uma considerável dificuldade no processo de remoção deste em águas residuais (Zayed, 2018). Alguns fatores que podem influenciar a adsorção são: temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução e impurezas na superfície do adsorvente (Schimmel, 2008).

Os ensaios com alaranjado de metilo foram realizados em duplicado, com os carvões que apresentaram melhor capacidade de adsorção com azul de metileno, os quais foram: CT3, CH1 e CH2. Foram utilizadas as metodologias de *adsorção imediata* e *adsorção prolongada (após 1 semana)* em todas as análises, e os resultados apresentam-se na Tabela 3.15.

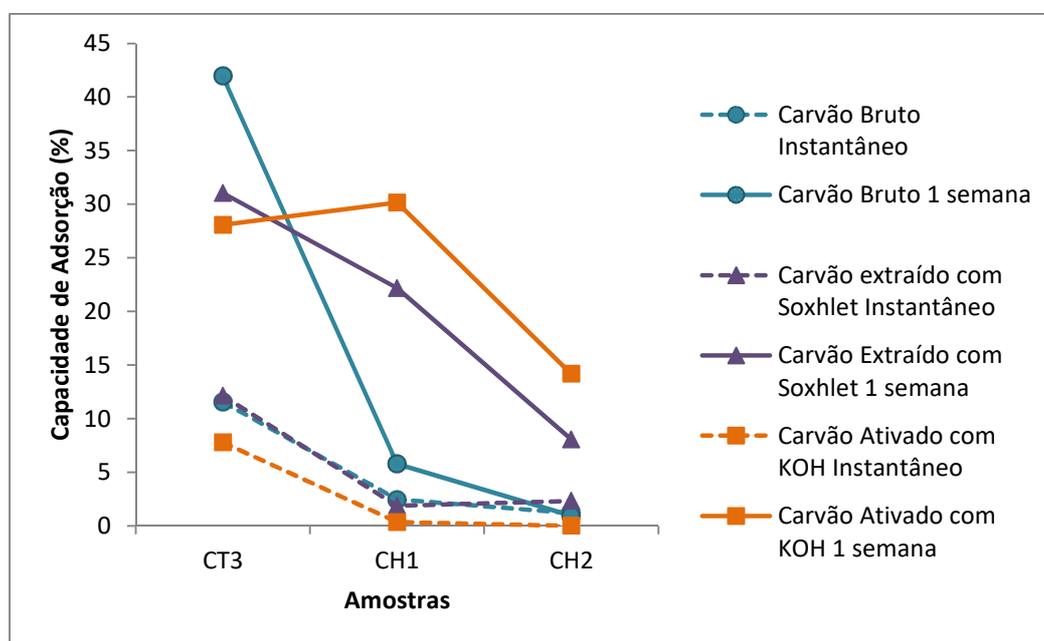
**Tabela 3.15:** Ensaio de adsorção de alaranjado de metilo no CT3, CH1 e CH2, que obtiveram melhor adsorção com azul de metileno.

Amostra	Remoção de alaranjado de metilo (%)	
	Adsorção rápida	Adsorção após 1 semana
CT3	11,6	41,9
CT3, Soxhlet	12,1	31,0
CT3, KOH	7,8	28,1
CH1	2,4	5,8
CH1, Soxhlet	1,9	22,2
CH1, KOH	0,3	30,1
CH2	1,2	0,9
CH2, Soxhlet	2,3	8,0
CH2, KOH	0,0	14,2

O alaranjado de metilo foi removido em proporções claramente inferiores às observadas para o azul de metileno, o que confirma a hipótese de que, o alaranjado de metilo é adsorvido predominantemente nos poros dos carvões enquanto a adsorção do azul de metileno apresenta as duas componentes: adsorção nos poros e adsorção na superfície por interação com os grupos aniônicos. Este resultado indica também que não deve ser desenvolvida uma estrutura porosa muito extensa em nenhum dos carvões testados, uma vez que mesmo após o processo de ativação a remoção de alaranjado de metilo foi sempre inferior a 50%.

Como se pode observar na Tabela 3.16 verificou-se um aumento da percentagem de remoção de alaranjado de metilo, pela maior parte dos carvões, quando o tempo de adsorção aumentou de acordo com as duas metodologias utilizadas (adsorção instantânea e adsorção prolongada de 1 semana).

O carvão tradicional produzido a 500°C (CT3) foi o que apresentou a melhor adsorção nos poros, com 42%, como pode ser visualizado na Figura 3.29, mas a capacidade de adsorção deste carvão não foi beneficiada nem pela extração Soxhlet nem pela ativação com KOH. Uma possível explicação para este comportamento é a possibilidade de os processos de tratamento do carvão CT3 terem removido componentes adsorvidos na sua superfície ou nos seus poros que apresentam capacidade de interação com o alaranjado de metilo. A remoção destes componentes por extração Soxhlet ou por ativação com KOH pode portanto afetar negativamente a adsorção do pigmento.



**Figura 3.29:** Comparação entre as diferentes adsorções com alaranjado de metilo entre os carvões.

Os carvões hidrotérmicos brutos não apresentaram grande capacidade de adsorção do alaranjado de metilo, mas esta capacidade aumentou com a extração Soxhlet e também com a

ativação com KOH, sugerindo um aumento da superfície de adsorção por activação de locais ativos e desobstrução de poros, principalmente no caso do carvão CH1.

Neste caso, é interessante o uso do carvão CH1 ativado (hidrotérmico preparado a 250°C), uma vez que dentre os melhores biocarvões, ele apresenta a mais baixa temperatura em seu processo e, portanto, mais economia energética para a sua produção.

Na Figura 3.30 pode observar-se o aspeto final das soluções de alaranjado de metilo após 1 semana de contacto com os carvões CT3, CH1 e CH2 ativados.



**Figura 3.30:** Adsorções com alaranjado de metilo após 1 semana nos carvões CT3, CH1 e CH2 ativados.

Os materiais adsorventes apresentam elevada área superficial por unidade de massa e porosidade elevada para permitir a passagem das moléculas a serem adsorvidas (Baldissarelli, 2006). A alta porosidade e a alta eficiência de troca catiónica dos biocarvões permitem também que estes retenham água, nutrientes e microrganismos por longos períodos o que viabiliza a sua aplicação como corretivos de solos, outra possível opção de valorização (Sashidhar, 2020).

### 3.7.3 – Ensaio da Capacidade de Retenção de Água dos Carvões

Foram realizados ensaios de capacidade de retenção de água (CRA) dos carvões para avaliar uma possível aplicação destes materiais como aditivos de solos. O mesmo ensaio foi aplicado ao CDR bruto apenas para efeitos comparativos uma vez que a colocação do CDR em solos não é permitida devido à elevada concentração de resíduos poliméricos presentes nestes materiais.

Utilizou-se uma proporção de 1g carvão/100mL água destilada, e observou-se que a maior capacidade de retenção de água foi registada para os carvões CT3 e CH1 (Tabela 3.16).

**Tabela 3.16:** Ensaios da capacidade de retenção de água do CDR bruto e dos carvões obtidos.

<b>Amostra</b>	<b>Capacidade de Retenção de Água (% g/g)</b>
CDR	549
CT1	47
CT2	114
CT3	117
CH1	98
CH2	47
TH1	39
TH2	61

No caso da carbonização tradicional, o aumento da temperatura de carbonização favoreceu a retenção de água especialmente quando a temperatura do processo aumento de 400°C para 450°C. Este resultado sugere que este material só adquire alguma porosidade quando produzido a temperaturas superiores a 450 °C. Este valor é elevado se comparado com temperaturas de carbonização de materiais lenhocelulósicos, mas dada a elevada componente polimérica do CDR a formação de estruturas carbonosas porosas requer um tratamento termoquímico em condições mais severas.

Observou-se, que nos tratamentos hidrotérmicos dos carvões tradicionais (TH1 e TH2) houve uma significativa redução de retenção de água, o que pode estar relacionado com a maior decomposição da lenhocelulose ainda existente nos carvões CT3 e CH1).

O CDR bruto apresentou a maior capacidade de retenção de água, o que era expectável tendo em conta que é a amostra com maior fração lenhocelulósica. A água tem uma interação forte com materiais lenhocelulósicos, favorecida pelas interações com os grupos OH da celulose e da hemicelulose (Krysanova, 2019; Shen, 2020). No processo de carbonização, estes componentes da lenhocelulose são degradados e o número de grupos funcionais polares com capacidade de interagir com a água diminui, no entanto a formação de poros proporciona outro mecanismo de retenção da água por adsorção porosa em vez de adsorção superficial.

A lenhina não é muito decomposta durante a carbonização hidrotérmica, mas a sua presença tem um efeito positivo na decomposição da celulose e da hemicelulose durante a formação dos hidrocarvões (Shen, 2020). A degradação da hemicelulose, que ocorre durante a carbonização hidrotérmica, resulta num aumento do conteúdo de lenhina, que se comporta como um aglutinante natural e ajuda no processo de densificação. Assim a decomposição da estrutura polimérica da biomassa durante o processo de carbonização resulta na eliminação dos componentes com maior capacidade de adsorção de água, pelo que origina materiais mais hidrofóbicos (Reza *et al.*, 2012).

O interesse em desenvolver uma variedade de materiais retentores de água e de baixo custo para aplicações em solos visa melhorar a taxa de sobrevivência de mudas de plantas e portanto a qualidade agronômica desses solos (Rafique, 2021; Wang, 2015; Ekefabe, 2012). Alguns materiais poliméricos são adições económicas e ecologicamente corretas para melhorar a capacidade de retenção de água do solo Huang (2020).

A humidade do solo ou teor de água do solo é um dos fatores determinantes da produtividade das culturas. A sua manutenção dentro de determinados valores permite a maximização da evapotranspiração real das culturas. A estrutura do solo é definida pelo tamanho, forma e arranjo das partículas e dos respetivos espaços vazios entre elas. A densidade aparente, que representa a massa de amostra por unidade de volume, é um indicador da estrutura do solo. Quanto maior for a densidade aparente de um solo, menor será o volume de espaços vazios (porosidade do solo) e menor será a sua capacidade de retenção de água (Ramos, 2016). Conforme visto anteriormente, as maiores densidades aparentes encontradas foram nos carvões.

Sabe-se que o uso do biocarvão a partir de carvão vegetal como fertilizante permite a estocagem de carbono no solo e a maior retenção de água e de nutrientes, além de favorecer o crescimento de microrganismos (He, 2020; Siedt, 2021; Wang, 2021). Independentemente da matéria-prima utilizada, biocarvões produzidos a partir de resíduos orgânicos sólidos em baixa temperatura apresentaram alto rendimento de massa e baixo pH, carbono e conteúdo de cinzas, enquanto aqueles produzidos em altas temperaturas tinham baixo rendimento de massa e alto pH, carbono fixo e conteúdo de cinzas, além de maior porosidade. Esses biocarvões com características diferentes tiveram efeitos diferentes na fertilidade do solo (Rehrah, 2016; He, 2020).

Exemplos mais específicos na agricultura foram relatados na pesquisa de He (2020), em que a incorporação de biocarvão melhorou notavelmente os efeitos adversos da salinidade no crescimento e na produção de batata e tomate em solos salinos, diminuiu significativamente a absorção de  $\text{Na}^+$  e aumentou o crescimento e a produtividade do trigo em um solo afetado pela salinidade. A alteração do biocarvão promove significativamente o crescimento de plantas halófitas, melhorando as propriedades físico-químicas do solo e alterando a estrutura da comunidade bacteriana em um solo salino-alcalino costeiro.

#### 3.7.4 – Lixiviação de Componentes Orgânicos e Inorgânicos

Os ensaios de avaliação da retenção de água pelos carvões são também ensaios de lixiviação de componentes solúveis em água que se encontram na superfície ou poros desses carvões. Estes componentes estavam presentes no CDR original ou são produtos formados durante a sua carbonização e podem ter uma natureza orgânica ou inorgânica. Assim caracterizaram-se as fases aquosas em contacto com os diversos carvões, após o seu isolamento por filtração. Os parâmetros selecionados para esta caracterização foram o pH e a condutividade, que são

influenciados pela dissolução de componentes minerais; o teor de compostos fenólicos totais, que refletem a decomposição dos materiais lenhocelulósicos e o CQO, que avalia todos os componentes oxidáveis presentes nesta água. Esta informação é também relevante na perspetiva de utilização destes carvões em solos, pois estes seriam também componentes lixiviados para o solo. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 3.17.

**Tabela 3.17:** Ensaio de lixiviação dos produtos sólidos.

Amostra	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	pH	CQO (mg/l)	Fenólicos totais (mg/l)
CDR	$574 \pm 23$	$6,8 \pm 0,1$	$203 \pm 8,5$	$5,3 \pm 0,5$
CT1	$482 \pm 1$	$6,3 \pm 0,2$	$257 \pm 20,5$	$2,2 \pm 0,1$
CT2	$598 \pm 3$	$6,7 \pm 0,3$	$390 \pm 6,4$	$1,6 \pm 0,0$
CT3	$849 \pm 24$	$6,8 \pm 0,0$	$326 \pm 7,1$	$2,3 \pm 0,8$
CH1	$370 \pm 7$	$6,7 \pm 0,0$	$390 \pm 2,1$	$22,8 \pm 1,3$
CH2	$339 \pm 1$	$6,9 \pm 0,1$	$451 \pm 0,0$	$16,3 \pm 0,8$
TH1	$165 \pm 7$	$6,8 \pm 0,1$	$124 \pm 5,7$	$1,1 \pm 0,1$
TH2	$234 \pm 10$	$6,9 \pm 0,1$	$147 \pm 4,9$	$1,3 \pm 0,1$

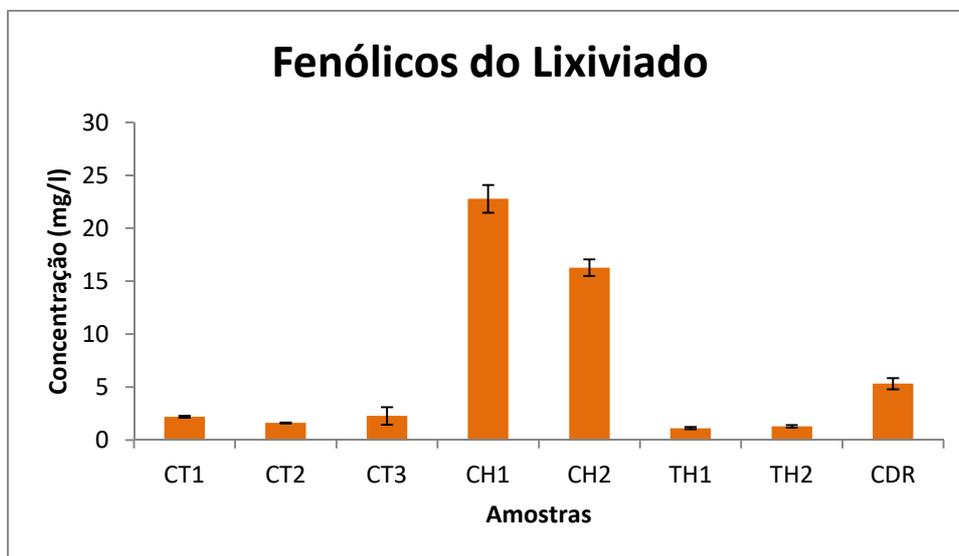
O pH das águas de lixiviação dos carvões oscilou entre 6,3 e 6,9, ou seja, manteve-se próximo da neutralidade, o que indica que a dissolução de espécies ácidas e básicas foi reduzida ou equilibrada.

A condutividade foi mais elevada para os lixiviados dos carvões tradicionais, com destaque para o maior aumento no carvão tradicional produzido a 500°C (CT3), que teve condutividade superior inclusive ao próprio CDR, o que indica a solubilização de componentes inorgânicos ou iónicos. Os lixiviados dos carvões hidrotérmicos apresentaram condutividade inferior e os do tratamento hidrotérmico, valores ainda menores, o que é expectável pois estes carvões formados na presença de água já perderam a maior parte dos componentes solubilizáveis para as águas de processo.

Com relação ao CQO, os menores valores foram encontrados nas amostras de tratamento hidrotérmico, enquanto os maiores valores foram correspondentes às da carbonização hidrotérmica. Verifica-se que o mesmo ocorreu nas águas desses processos de carbonização hidrotérmica e de tratamento hidrotérmico. Por sua vez, o carvão tradicional produzido a 450°C (CT2) também apresentou um elevado CQO, seguido de redução no CT3.

Já os teores de fenólicos totais dos lixiviados dos carvões, que podem ser observados na Figura 3.31, foram mais elevados nos lixiviados da carbonização hidrotérmica, superiores até mesmo aos do CDR, demonstrando que muitos desses compostos fenólicos ainda permaneceram concentrados no carvão. Esses compostos são formados pela decomposição da lenhina e podem resultar de reações secundárias de outros produtos de degradação, que tendem a formar estruturas aromáticas para compensar a deficiência de hidrogénio. No

entanto, à medida que as concentrações destes compostos aumentam na fase aquosa, a sua partição com o hidrocarvão também aumenta, sendo as suas concentrações finais na fase aquosa resultado do balanço destes dois processos (Durana, 2018). Por serem solúveis em água e altamente móveis, eles podem causar problemas de toxicidade, assim como odor desagradável.



**Figura 3.31:** Fenólicos presentes no lixiviado dos carvões e do resíduo bruto.

A presença de teores de fenólicos relativamente elevados nos lixiviados dos hidrocarvões CH1 e CH2 podem limitar a aplicabilidade destes carvões como corretores de solos, mas em contrapartida os lixiviados dos carvões TH1 e TH2, resultantes do tratamento hidrotérmico apresentaram os teores mais baixos de componentes fenólicos. Assim, o tratamento hidrotérmico pode também ser também encarado como um processo de estabilização dos carvões para aplicações em solos.

### 3.7.5 – Ensaio de Germinação de Sementes de Alface, Agrião e Coentro

Para avaliar se os lixiviados destes carvões apresentavam alguma toxicidade para espécies vegetais efetuaram-se ensaios de germinação com 3 espécies de sementes: alface, agrião e coentro. Os lixiviados já tinham sido caracterizados individualmente, mas como os duplicados destes lixiviados foram combinados para os ensaios de germinação, estas amostras compósitas utilizadas na germinação de sementes foram caracterizadas de novo quanto a pH, condutividade, CQO, fenólicos totais e composição mineral para avaliar o seu possível efeito em solos (Tabelas 3.18 e 3.19).

**Tabela 3.18:** Análise de CQO, Fenólicos Totais, Sólidos Totais, Voláteis e Fixos dos lixiviados utilizados na irrigação dos ensaios de germinação.

Parâmetros	CT3	CH2	TH2
Sólidos Totais (g/L)	3,9 ± 0,1	3,3 ± 0,0	3,5 ± 0,0
Sólidos Voláteis (g/L)	0,6 ± 0,3	0,4 ± 0,0	0,5 ± 0,1
Sólidos Fixos (g/L)	3,3 ± 0,3	2,9 ± 0,0	2,9 ± 0,0
CQO (mg/L)	399 ± 26,2	335 ± 0,7	100 ± 5,7
Fenólicos totais (mg/L)	3,1 ± 0,3	39,6 ± 0,4	7,5 ± 1,4

Todas as amostras apresentaram pH neutro. O lixiviado do CT3 foi o que apresentou concentração mais elevada de sólidos totais e fixos, pois no caso dos carvões CH2 e TH2 uma parte substancial destes componentes, especialmente os minerais, foram solubilizados durante a carbonização ou tratamento hidrotérmicos. Este conjunto de componentes justifica também o valor mais elevado de CQO destes lixiviados. Por outro lado, a concentração de fenólicos do carvão CH2 foi largamente superior pois como já foi referido, durante a carbonização hidrotérmica, a presença da fase aquosa favorece a migração de produtos de carbonização para o hidrocarvão. Durante a carbonização tradicional muitos destes produtos orgânicos da decomposição do CDR são volatilizados e recuperados nos produtos gasosos ou nos condensados, ou seja, são menos retidos nos carvões. Sabe-se que os compostos fenólicos são poluentes comuns em efluentes aquosos de vários processos industriais (Cao, 2020) e, portanto, a remoção deles em águas residuais é importante, o que pode ter influenciado no melhor desenvolvimento de todos os ensaios. Os sólidos fixos, similares nos três ensaios, correspondem às cinzas, e podem portanto ser uma fonte de minerais que podem auxiliar o processo de germinação. A composição mineral dos sólidos fixos destes lixiviados apresenta-se na Tabela 3.19, e observou-se a predominância dos componentes Ca, K e Mg que têm relevância como nutrientes para espécies vegetais.

**Tabela 3.19:** Composição mineral dos lixiviados utilizados nos ensaios de germinação: CT3, CH2 e TH2.

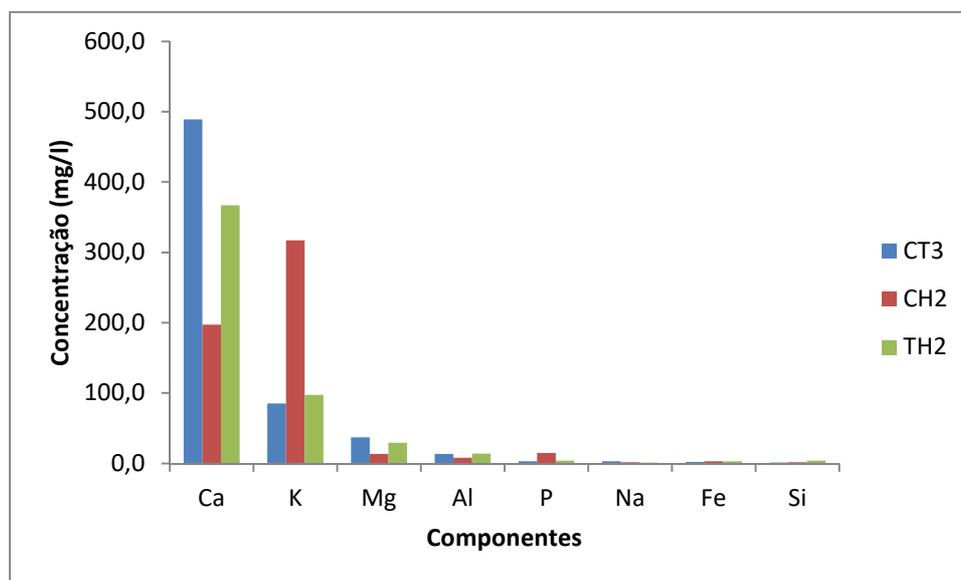
Componente	Concentração (mg/l)		
	CT3	CH2	TH2
<b>Ca</b>	489,0	197,0	367,0
<b>K</b>	85,2	317,0	97,2
<b>Mg</b>	37,0	13,4	29,2
<b>Al</b>	13,5	8,1	13,7
<b>P</b>	3,0	14,8	4,0
<b>Na</b>	2,8	1,6	1,2
<b>Fe</b>	2,0	3,0	2,9
<b>Si</b>	1,4	1,6	4,0
<b>Ba</b>	1,3	0,5	0,7
<b>Zn</b>	1,0	1,9	0,8
<b>Sr</b>	0,8	0,5	0,7
<b>Mn</b>	0,6	0,4	0,7
<b>Zr</b>	0,5	0,1	0,0
<b>B</b>	0,3	0,4	0,4
<b>Ti</b>	0,1	0,0	0,0
<b>Cu</b>	0,1	0,2	0,1
<b>Li</b>	0,1	0,0	0,1
<b>Ni</b>	0,1	0,0	0,1
<b>Se</b>	0,1	0,2	0,1
<b>Cr</b>	0,0	0,5	0,0

Os componentes minerais que apresentaram maior concentração foram o Cálcio (Ca), o Potássio (K), o Magnésio (Mg), o Alumínio (Al) e o Fósforo (P). Não foram detetados os seguintes metais: Prata (Ag), Arsénio (As), Bismuto (Bi), Cádmiio (Cd), Cobalto (Co), Mercúrio (Hg), Molibdénio (Mo), Chumbo (Pb), Antimónio (Sb), Estanho (Sn), Tálíio (Tl), Vanádio (V) e Tungsténio (W).

Nos lixiviados dos carvões CT3 e TH2 predominou o cálcio enquanto no lixiviado do carvão CH2 o componente maioritário foi o potássio. Segundo Naggar (2019), os biocarvões normalmente contêm substâncias orgânicas aromáticas condensadas e voláteis, além de elementos inorgânicos. Os biocarvões produzidos em temperaturas mais elevadas normalmente possuem uma grande área de superfície interna com alta porosidade, maior concentração de carbono e capacidade de adsorção, além da capacidade de troca catiónica.

O cálcio apresenta outros efeitos além de contribuir para os nutrientes do solo, tal como a redução da acidez do solo e a diminuição da toxicidade do solo causada, por exemplo, pela presença de espécies como o Alumínio (Al), o Cobre (Cu) ou o Manganês (Mn) (Lapointe *et al.*, 2020). Na Figura 3.32 representam-se as concentrações dos principais minerais encontrados nos lixiviados utilizados nos ensaios de germinação e, como se pode verificar, existem algumas

semelhanças entre os lixiviados CT3 e TH2 enquanto o lixiviado do carvão CH2 apresenta características minerais distintas.



**Figura 3.32:** Concentração (mg/l) dos principais minerais encontrados nas amostras CT3, CH2 e TH2 utilizadas nos ensaios de germinação.

O biocarvão representa um grupo altamente heterogêneo de materiais e suas propriedades dependem da natureza da matéria-prima e das condições de produção. Quando aplicado ao solo, seu valor deriva principalmente de sua estabilidade química, elevada área superficial, capacidade de troca catiônica, alto pH, fornecimento de nutrientes (P, K, Ca, Mg) e capacidade de adsorção. No entanto, também foi relatado que o biocarvão exibe efeitos adversos no crescimento das plantas, água e organismos do solo causados pela adsorção de azoto, contaminantes orgânicos/inorgânicos e altos níveis de pH e salinidade (Mumme, 2018).

Estes lixiviados foram utilizados em ensaios de germinação de 96h e de 10 dias, realizados em triplicado, utilizando sementes de alface, agrião e coentro.

Na Tabela 3.20 apresentam-se os índices de germinação obtidos na avaliação após 96 horas da sementeira dos triplicados.

**Tabela 3.20:** Índice de Germinação após 96h de plantio.

Amostra	Sementes	Índice de Germinação (%)		
		Alface	Agrião	Coentro
CT3	12	91,7 ± 4,8	58,3 ± 4,8	33,3 ± 22,0
CH2	12	83,3 ± 9,6	16,7 ± 12,7	16,7 ± 12,7
TH2	12	91,7 ± 4,8	50,0 ± 33,3	8,3 ± 8,3

O maior índice de germinação ocorreu com as sementes de alface, com valores superiores a 80% para quaisquer dos lixiviados. No caso das sementes de agrião o índice de germinação variou inversamente com o teor de fenólicos dos lixiviados o que pode sugerir que estas sementes possam ser mais suscetíveis à toxicidade deste tipo de compostos (Tiquia *et al.*, 2010; Oleszczuk *et al.*, 2011). As sementes de coentro apresentaram índices de germinação inferiores a 34% para qualquer dos lixiviados o que pode resultar de uma maior suscetibilidade aos componentes dos lixiviados, uma vez que para a germinação eficiente do coentro são necessárias condições ambientais altamente otimizadas, como humidade, temperatura, luz, pH e oxigénio adequados (Koger *et al.*, 2004; Pereira *et al.*, 2008; Laribi *et al.*, 2015 ou apenas a limitações de nutrientes ou água nas condições do ensaio, uma vez que essas sementes costumam exibir taxa baixa e inconstante de germinação (Rithichai *et al.*, 2009; Panngom *et al.*, 2018), além de florescerem anualmente.

Os índices de germinação após um período de 10 dias foram como seria de esperar superiores para qualquer dos lixiviados e para as três sementes como seria de esperar tendo em conta o maior período de tempo disponível para a ocorrência dos processos metabólicos envolvidos no processo de germinação (Tabela 3.21).

**Tabela 3.21:** Índice de Germinação após 10 dias de plantio.

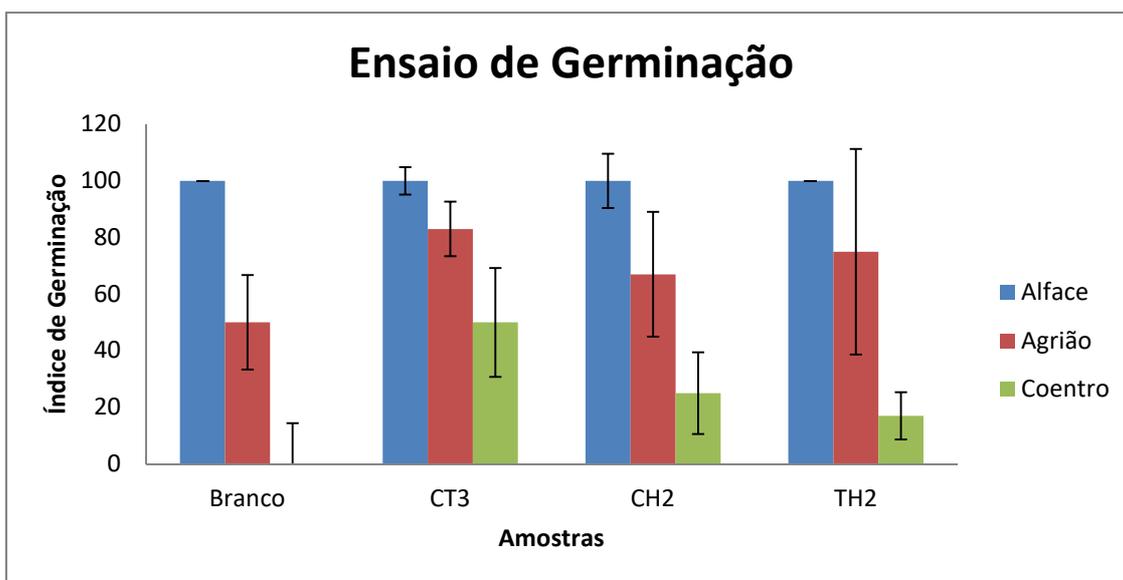
Amostra	Sementes	Índice de Germinação (%)		
		Alface	Agrião	Coentro
Branco	12	100 ± 0,0	50,0 ± 16,7	0,0 ± 14,4
CT3	12	100 ± 4,8	83,3 ± 9,6	50,0 ± 19,2
CH2	12	100 ± 9,6	66,7 ± 22,0	25,0 ± 14,4
TH2	12	100 ± 0,0	75,0 ± 36,3	16,7 ± 8,3

No final do ensaio de germinação de 10 dias observou-se que todos os lixiviados melhoraram o índice de germinação relativamente ao branco, o que indica que não se verificaram efeitos de toxicidade relevantes e os nutrientes presentes nos lixiviados permitiram uma melhor eficiência do metabolismo vegetal.

Dentre os três lixiviados utilizados, o que teve melhores resultados como fertilizante foi o CT3, inclusive para o coentro, que apresentou os menores índices de germinação. É interessante destacar que, como se pode observar na Tabela 3.19, o lixiviado CT3 apresentou valores elevados de Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Potássio (K), o que pode ter contribuído para este efeito de estimulação da germinação. Tanto no agrião como no coentro, a irrigação com os lixiviados aumentou o índice de germinação relativamente ao branco, sendo as diferenças entre espécies provavelmente decorrentes das suas necessidades nutricionais específicas.

Como se pode observar na Figura 3.33, os lixiviados dos carvões favoreceram a germinação destas três espécies de sementes. Observou-se alguma variabilidade entre os triplicados

especialmente nos casos do agrião e do coentro que apresentaram índices de germinação mais baixos. Este resultado sugere que, apesar de se terem selecionado condições experimentais análogas às usadas em estudos deste tipo na literatura (Koger *et al.*, 2004; Pereira *et al.*, 2008), poderá ser vantajoso, em estudos futuros, aumentar o número de replicados para permitir uma melhor avaliação de efeitos de variabilidade biológica entre as sementes individuais, quer em termos do seu estado fisiológico inicial quer em termos da sua suscetibilidade às condições do solo.



**Figura 3.33:** Resultados do ensaio de germinação após o período de 10 dias.

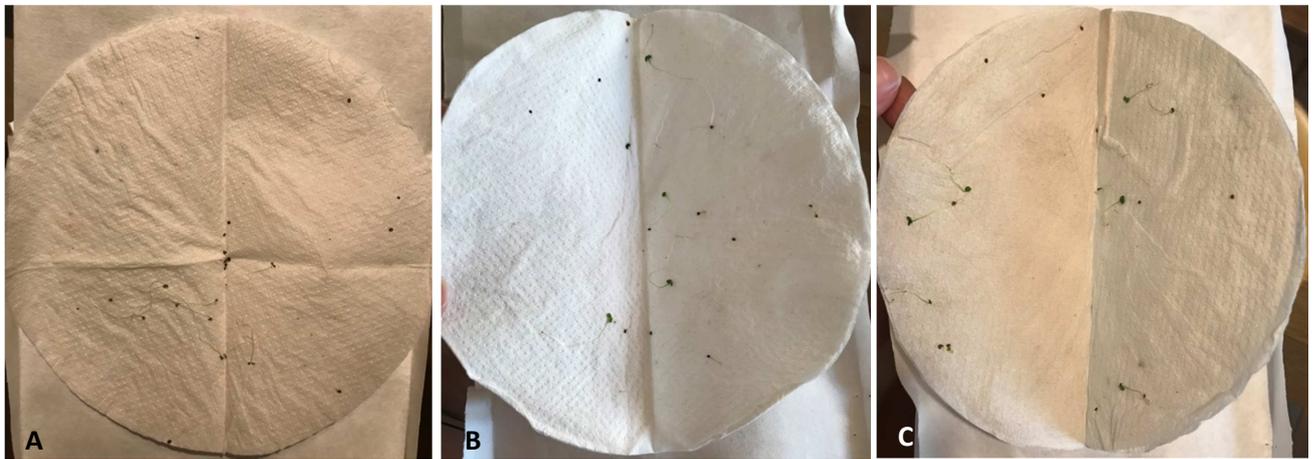
Os resultados obtidos indicam que a suplementação de solos com estes carvões pode melhorar as suas propriedades agronómicas uma vez que componentes orgânicos e inorgânicos lixiviados a partir dos carvões poderão constituir nutrientes para a germinação de diversas sementes e outros processos de desenvolvimento vegetativo. Em estudo de Mumme (2018), sementes de agrião cultivadas em biocarvões derivados de pirólise exibiram melhor desempenho de crescimento do que amostras brancas. Percebeu-se também que os biocarvões derivados de carbonização hidrotérmica precisavam ser pós-tratados para reduzir sua concentração de orgânicos tóxicos.

O biocarvão pode ter um efeito positivo na saúde do solo e no crescimento das sementes, servindo como fertilizante e/ou corretivo. Como o processo de carbonização concentra compostos inorgânicos no biocarvão, a matéria-prima rica em nutrientes pode ser convertida em biocarvão enriquecido em nutrientes. Metais alcalinos como Sódio (Na), Magnésio (Mg), Potássio (K) e Cálcio (Ca) melhoram a fertilidade do solo. A alta concentração de Fósforo (P) no biocarvão também indica o uso potencial como fertilizante (Kim, 2018).

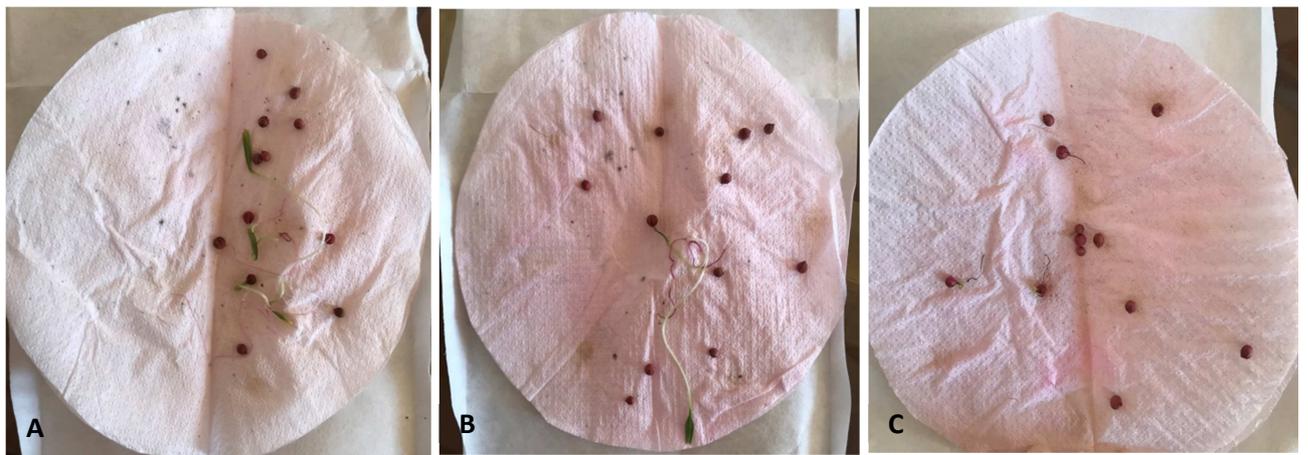
Nas Figuras 3.34, 3.35 e 3.36, pode ser observado o crescimento da raiz e do caule nas sementes avaliadas.



**Figura 3.34:** Germinação das sementes de alfafa após 10 dias com amostras de (A) CT3, (B) TH2, (C) CH2.



**Figura 3.35:** Germinação das sementes de grão após 10 dias com amostras de (A) CT3, (B) TH2, (C) CH2.



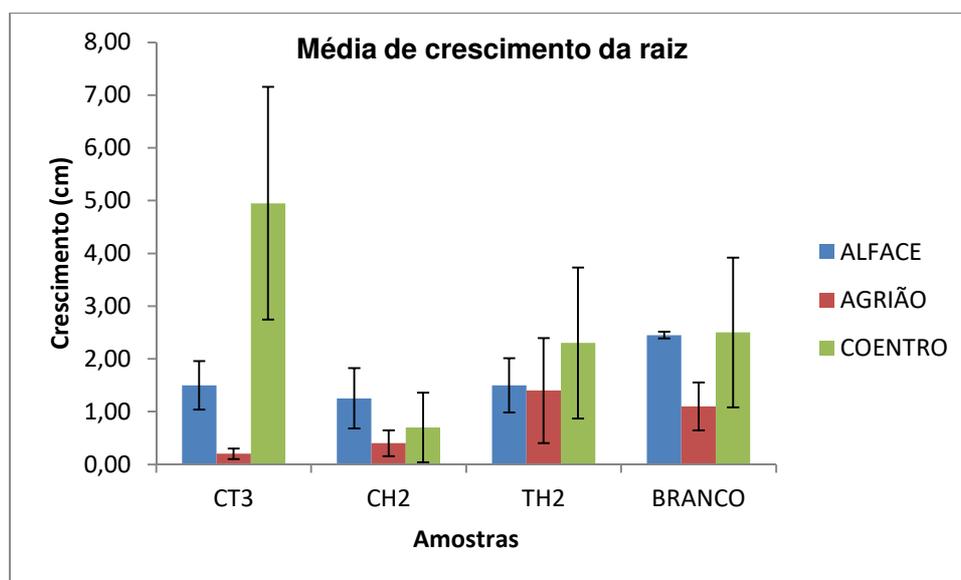
**Figura 3.36:** Germinação das sementes de coentro após 10 dias com amostras de (A) CT3, (B) TH2, (C) CH2.

Nas Figuras 3.37 e 3.38 estão listadas a média do comprimento das raízes e dos caules de todas as sementes que germinaram em cada triplicado, respectivamente com alfafa, grão e

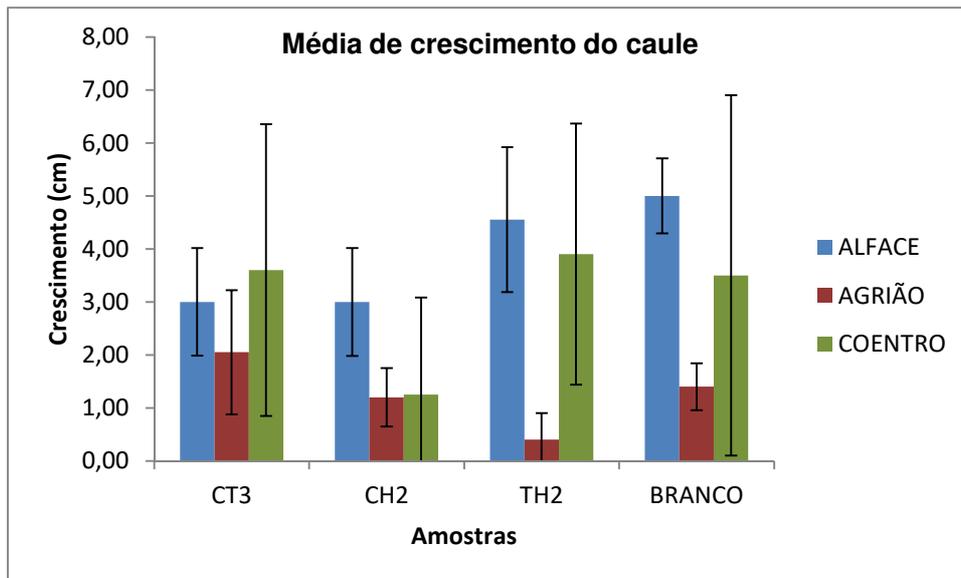
coentro. O início da germinação ocorre com a absorção de água pela semente, que promove o aumento do seu volume, o rompimento da casca e a entrada de oxigênio. Normalmente a forma pela qual o caule emerge da semente na germinação varia entre as espécies de plantas (Raven, 2007).

As raízes do coentro apresentaram um crescimento bastante superior na amostra irrigada com lixiviado do CT3, o que pode estar relacionado à maior concentração de cálcio nesse lixiviado, o que reduz a toxicidade, enquanto nas demais obteve comprimentos próximos ao valor do ensaio branco. As raízes da alface obtiveram média de crescimento ligeiramente inferior ao do ensaio branco e a raiz do agrião apresentou crescimento similar ao ensaio branco na amostra irrigada com TH2, mas menor desenvolvimento nas demais.

A média de crescimento do caule irrigado pela amostra de TH2 foi a que obteve maior proximidade ao ensaio branco, tendo desenvolvido o maior caule. O agrião apresentou caules de comprimentos similares ao ensaio branco, com exceção da amostra TH2, onde houve o menor desenvolvimento. O coentro, por sua vez, teve o menor crescimento na amostra CH2.



**Figura 3.37:** Média do crescimento das raízes (cm) em cada amostra.



**Figura 3.38:** Média do crescimento do caule (cm) em cada amostra.

Portanto, a aplicação de lixiviados de biocarvão como fertilizantes em solos de baixa fertilidade é uma possível prática de manejo. Contudo, é necessário previamente avaliar o tipo de solo e as propriedades do efluente gerado pelo biocarvão utilizado como fertilizante, assim como a eficácia desejada, o que inclui a seleção da matéria-prima utilizada. No presente caso, o CDR bruto contém uma fração polimérica não biodegradável, pelo que a sua colocação em solos não é permitida mas após conversão em carvões obtém-se um material mais homogêneo e biodegradável que pode contribuir para melhorar a estrutura e conteúdo de nutrientes de solos pobres e degradados (Naggar, 2019).

## Capítulo 4 - Conclusão

A natureza heterogénea do CDR e o seu elevado teor de plásticos motiva a necessidade de se utilizarem condições de conversão termoquímica mais severas para converter este material derivado de resíduos num carvão homogéneo que possa ser valorizado do ponto de vista energético ou material.

Assim, compararam-se condições relativamente severas de carbonização tradicional (400°C a 500 °C, durante 30 min) e de carbonização hidrotérmica (250 °C e 300 °C, durante 1h) para verificar o efeito destes processos no rendimento e características dos carvões produzidas. Em qualquer dos processos, o aumento da temperatura permite obter um carvão de melhor qualidade, mais homogéneo tanto na cor como no tamanho de partículas deixando de ser possível distinguir os componentes originais do CDR. Contudo, essa melhoria das propriedades físicas dos carvões está também associada a alterações da composição química destes carvões, que condicionam a sua valorização posterior.

Com o aumento da temperatura da carbonização tradicional, ocorreu uma maior produção do teor de cinzas e redução da matéria volátil. O teor de cloro aumentou consideravelmente provavelmente por retenção na fração mineral, o que é um risco para a aplicação energética destes carvões, pois provoca a corrosão dos equipamentos. O aumento da temperatura do processo permitiu aumentar o teor de carbono fixo, mas observou-se uma diminuição do teor de carbono, o que influenciou negativamente o poder calorífico do carvão. O ideal é um equilíbrio entre as condições que favorecem a eliminação de componentes oxigenados que não contribuem para o poder calorífico e as condições que provocam a eliminação de componentes carbonosos do carvão, ou a oxidação excessiva do carbono inicial da matéria-prima. Dentre as três carbonizações tradicionais estudadas, considero o CT2 o que apresenta resultados mais favoráveis tais como a redução de O/C, rendimento energético superior ao mássico, tenacidade do carvão melhor do que a obtida no CT1 e um bom poder calorífico. As suas características menos positivas foram a concentração de Cloro (muito alta), o que sugere a necessidade de um pós-tratamento para eliminar este componente.

A Carbonização Hidrotérmica, por sua vez, permitiu maiores valores de Poder Calorífico e de rendimento material e energético, pois a presença da fase aquosa favorece a retenção de componentes hidrofóbicos no carvão. A carbonização hidrotérmica tem a vantagem também de ser realizada em temperaturas mais brandas do que as utilizadas na Carbonização Tradicional e apresentar teor de cloro bem inferior à da carbonização tradicional. Dentre as duas carbonizações hidrotérmicas testadas, apesar de seus resultados serem bastante similares, acredito que a CH1 teria uma melhor aplicação, uma vez que além de seu rendimento energético ser superior ao mássico, apresentou sucesso no ensaio de germinação e também como adsorvente superficial. Contudo, foi observado um inconveniente quanto aos efluentes de

ambas, que apresentaram coloração mais escura, maior concentração de fenólicos e portanto, mais contaminantes, o que exige um adequado tratamento dos mesmos.

O Tratamento Hidrotérmico é uma abordagem diferente, com o objetivo de combinar vantagens da carbonização tradicional e da carbonização hidrotérmica. No caso do carvão tradicional produzido a 500 °C, o tratamento hidrotérmico permitiu eliminar componentes oxigenados e cinzas, o que permitiu aumentar o teor de carbono e o poder calorífico do carvão e portanto, ter um efeito favorável caso o carvão seja destinado a aplicações energéticas. Uma vantagem do tratamento hidrotérmico é a diminuição significativa do teor de cloro, o que representa uma excelente vantagem para a utilização industrial dos carvões em combustão ou gaseificação. Além disso, o tratamento hidrotérmico pode ser realizado a temperaturas mais moderadas do que a carbonização hidrotérmica e aplica-se a um material bastante mais denso do que o CDR original. Destaca-se também como vantagem a produção dos efluentes menos contaminados, de coloração mais límpida e com menor concentração de fenólicos.

Todos os carvões apresentaram densidade aparente muito superior a do CDR, o que traz muitas vantagens para o seu transporte, armazenamento e logística.

Quanto às utilizações viáveis para os carvões analisados, destaca-se primeiramente a possibilidade de aplicação energética, uma vez que eles apresentaram bons valores de Poder Calorífico e melhor densidade energética e mássica do que os materiais originais. No entanto, é necessário otimizar a remoção de cloro do carvão produzido, encontrar métodos apropriados para valorizar os gases gerados e tratar os efluentes gerados quer na carbonização tradicional quer na hidrotérmica.

Quanto à sua aplicação como adsorvente, a ativação dos carvões com KOH permitiu uma maior adsorção superficial de todos os carvões, com destaque ao carvão tradicional CT3 e os carvões hidrotérmicos CH1 e CH2, o que viabiliza esta aplicação do ponto de vista técnico. Entretanto, não há uma relevante adsorção através dos poros, pelo que pôde ser avaliado nos testes realizados com alaranjado de metilo. Desta forma, verifica-se que estes carvões, ao contrário de carvões obtidos a partir de biomassa, não apresentam uma estrutura porosa bem desenvolvida provavelmente devido à diversidade de materiais que lhes deram origem que se decompõem de forma distinta nas condições de carbonização. No entanto, e uma vez que são obtidos a partir de resíduos, estes carvões poderiam ser utilizados na limpeza preliminar de efluentes muito contaminados e assim reduzir os custos do seu tratamento e, favorecer a economia circular.

Outra possibilidade de valorização destes carvões é o seu uso como fertilizante. Os ensaios de germinação realizados apresentaram bons resultados para as três sementes utilizadas: alface, agrião e coentro, sendo que no coentro e no agrião a germinação foi melhor que no ensaio branco. Desta forma, o seu uso como fertilizante em um primeiro teste foi favorável. Por existirem outros trabalhos de biomassa lenhocelulósica como corretivo de solo, é interessante avaliar no futuro se os lixiviados de biocarvão heterogéneo podem também ter resultados

positivos como corretores de solo. Por isso, é indicada a realização de novos testes de germinação com diferentes sementes e mais estudos quanto à sua aplicação, talvez com diferentes combinações com outros materiais que não poliméricos, a fim de verificar o efeito da estocagem de carbono no solo, quais nutrientes podem ser nutridos e qual a longevidade desses efeitos.

Por fim, para trabalhos futuros, é pertinente realizar novos testes de carbonização com CDR que tenha maior teor de cloro, uma vez que o utilizado no presente estudo possuía também papéis e papelões, que representavam uma biomassa lenhocelulósica, o que pode ter interferido em alguns resultados. Torna-se interessante realizar testes de carbonização da mistura desse CDR com outra biomassa lenhocelulósica, a fim de verificar a diferença no rendimento energético, o efeito nos carvões produzidos e a adsorção desses carvões. Além disso, é importante que novos estudos das águas dos processos (fase aquosa) sejam efetuados para obter outras formas de valorização e de realização do seu tratamento, além do controle dos gases emitidos, que no presente trabalho não puderam ser estudados.

## Capítulo 5 - Bibliografia

- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2018). Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 1275–1290. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.07.003>
- Agência Portuguesa do Ambiente - APA, 2019. Combustíveis Derivados de Resíduos. URL:<https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=254&sub3ref=1456>
- Anthraper, D., McLaren, J., Baroutian, S., Munir, M. T., & Young, B. R. (2018). Hydrothermal deconstruction of municipal solid waste for solid reduction and value production. *Journal of Cleaner Production*, 201, 812–819. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.116>
- Aviso nº 2436/2018. Diário da República, 2.ª série — N.º 37 — 21 de fevereiro de 2018. Repensar os plásticos na economia: desenhar, usar, regenerar (DURe).
- Baccile, N. ; Falco, C.; Titirici, M.M. Characterization of biomass and its derived char using C-13-solid state nuclear magnetic resonance, *Green Chem.* 16 (2014) 4839–4869.
- Baldissarelli, V. Z. Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 sobre Carvão Ativado: Caracterização do Adsorvente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos. Blumenal: Ed.URB, 2006.
- Baskoro Lokahita, Muhammad Aziz, Yoshikawa, K., & Takahashi, F. (2017). Energy and resource recovery from Tetra Pak waste using hydrothermal treatment. *Applied Energy*, 207, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.141>
- Başakçılardan Kabakçı, S., & Baran, S. S. (2019). Hydrothermal carbonization of various lignocellulosics: Fuel characteristics of hydrochars and surface characteristics of activated hydrochars. *Waste Management*, 100, 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.021>
- Benavente, V., Calabuig, E. Fullana, A., 2015. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 113, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.004>.
- Białowiec, A., Pulka, J., Stępień, P., Manczarski, P., & Gołaszewski, J. (2017). The RDF/SRF torrefaction: An effect of temperature on characterization of the product – Carbonized Refuse Derived Fuel. *Waste Management*, 70, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.020>
- Bilgic, E., Yaman, S., Haykiri-Acma, H., & Kucukbayrak, S. (2016). Is torrefaction of polysaccharides-rich biomass equivalent to carbonization of lignin-rich biomass? *Bioresource Technology*, 200: 201- 207: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.032>
- Brás, I., Silva, M. E., Lobo, G., Cordeiro, A., Faria, M., & De Lemos, L. T. (2017). Refuse Derived Fuel from Municipal Solid Waste rejected fractions- a Case Study. *Energy Procedia*, 120, 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.227>
- Bruxelas, 4.3.2019 COM (2019) 190 final Relatório da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comitê Económico e Social Europeu e ao Comitê das Regiões sobre a aplicação do Plano de Ação para a Economia Circular.
- Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., Zhang, K., (2016). Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresour. Technol.* 220, 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.098>.
- Cao, L., Zhang, C., Chen, H., Tsang, D.C.W., Luo, G., Zhang, S., Chen, J., (2017). Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art

- review and future prospects. *Bioresour. Technol.* 245, 1184–1193. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.196>.
- Cao, X., Wang, K., & Feng, X. (2020). Perstraction of Phenolic Compounds via Nonporous PEBA Membrane. *Separation and Purification Technology*, 117928. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117928>
- Carabassa, V., Domene, X., & Alcañiz, J. M. (2020). Soil restoration using compost-like-outputs and digestates from non-source-separated urban waste as organic amendments: Limitations and opportunities. *Journal of Environmental Management*, 255(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109909>
- Chen, D., Cen, K., Cao, X., Li, Y., Zhang, Y., Ma, H., 2018a. Restudy on torrefaction of corn stalk from the point of view of deoxygenation and decarbonization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 135, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.09.015>.
- Chen, S., Liu, Z., Jiang, S., & Hou, H. (2020). Carbonization: A feasible route for reutilization of plastic wastes. *Science of the Total Environment*, 710, 136250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136250>
- Chyang, C.S., Han, Y.L., Wu, L.W., Wan, H.P., Lee, H.T., Chang, Y.H., 2010. An investigation on pollutant emissions from co-firing of RDF and coal. *Waste Manag.* 30, 1334–1340. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.018>.
- CMC Biomassa, <http://www.cmcbiomassa.com/>, visualizado em 02/12/2020.
- Conversio Market & Strategy, 2020. Global Plastics Flow. [https://www.conversio-gmbh.com/res/Global\\_Plastics\\_Flow\\_Feb10\\_2020.pdf](https://www.conversio-gmbh.com/res/Global_Plastics_Flow_Feb10_2020.pdf)
- Decisão da Comissão de 18/12/2014. Jornal Oficial da União Europeia, de 30/12/2014. L 370/44
- Deng, L., Zhang, T., & Che, D. (2013). Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass. *Fuel Processing Technology*, 106, 712–720. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.006>
- Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de novembro de 2008.
- Dong, Q., Yang, D., Luo, L., He, Q., Cai, F., Cheng, S., & Chen, Y. (2021). Engineering porous biochar for capacitive fluorine removal. *Separation and Purification Technology*, 257 (October 2020), 117932. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117932>
- Durana Nunes, E. J. (2018). Carbonização hidrotérmica da fração polimérica de resíduos sólidos urbanos.
- Edo, M., Skoglund, N., Gao, Q., Persson, P., Jansson, S., 2017. Fate of metals and emissions of organic pollutants from torrefaction of waste wood, MSW, and RDF. *Waste Manag.* 68, 646–652. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.017>.
- Efimov, M. N., Vasilev, A. A., Muratov, D. G., Baranchikov, A. E., & Karpacheva, G. P. (2019). IR radiation assisted preparation of KOH-activated polymer-derived carbon for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103514>
- Ekebafé, L.O.; Ogieifun, D.E.; Okieimen, F.E. (2012) Effect of cassava starch hydrogel on the water requirement of maize (*Zea may*) seedlings and selected properties of sandy loam soil. *J. Basic Appl. Sci.* pp. 132-139.
- Elaigwu, S. E., & Greenway, G. M. (2016). Microwave-assisted and conventional hydrothermal carbonization of lignocellulosic waste material: Comparison of the chemical and structural

- properties of the hydrochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.013>
- Elisadiki, J., Jande, Y. A. C., Machunda, R. L., & Kibona, T. E. (2019). Porous carbon derived from *Artocarpus heterophyllus* peels for capacitive deionization electrodes. *Carbon*, 147, 582–593. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.03.036>
- El-Naggar, A., Lee, S. S., Rinklebe, J., Farooq, M., Song, H., Sarmah, A. K., Ok, Y. S. (2019). Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. *Geoderma*, 337 (September 2018), 536–554. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.034>
- Endo, K.; N. Emori, Dechlorination of poly (vinyl chloride) without anomalous units under high pressure and at high Temperature in water, *Polym. Degrad.Stabil.* 74 (2001) 113-117.
- EUROSTAT (2020) - visualizado em [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste\\_statistics/pt](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/pt)
- F. Puoci, F. Iemma, U.G. Spizzirri, G. Girillo, M. Curcio, N. Picci Polymer in agriculture: A review *Am. J. Agric. Biol. Sci.*, 3 (1) (2008), pp. 299-314, 10.3844/ajabssp.2008.299.314
- Gao, Y., Wang, X., Wang, J., Li, X., Cheng, J., Yang, H., et al., 2013. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy* 58, 376–383.
- Gong, J., Chen, X., & Tang, T. (2019). Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers. *Progress in Polymer Science*, 94, 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.04.001>
- Guo, Z., Wu, J., Zhang, Y., Wang, F., Guo, Y., Chen, K., & Liu, H. (2020). Characteristics of biomass charcoal briquettes and pollutant emission reduction for sulfur and nitrogen during combustion. *Fuel*, 272(April), 117632. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117632>
- Hajizadeh, Y., & Williams, P. (2013). Activated carbon production from RDF and its use for dioxin removal from flue gas of waste incinerators. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 2 (1), 10. <https://doi.org/10.4103/2277-9183.110131>
- Hamzah, N., Tokimatsu, K., & Yoshikawa, K. (2017). Prospective for power generation of solid fuel from hydrothermal treatment of biomass and waste in Malaysia. *Energy Procedia*, 142, 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.058>
- Hashaikheh, R., Fang, Z., Butler, I., Hawari, J., Kozinski, J., 2007. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel* 86, 1614–1622.
- Hashimoto, K., Suga, S., Wakayama, Y., Funazukuri, T., 2007. Hydrothermal dechlorination of PVC in the presence of ammonia. *J. Mater. Sci.* 43 (7), 2457–2462.
- He, C., Tang, C., Li, C., Yuan, J., Tran, K. Q., Bach, Q. V., Yang, Y. (2018). Wet torrefaction of biomass for high quality solid fuel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91(May 2017), 259–271. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.097>
- He, K., He, G., Wang, C., Zhang, H., Xu, Y., Wang, S., Hu, R. (2020). Biochar amendment ameliorates soil properties and promotes *Miscanthus* growth in a coastal saline-alkali soil. *Applied Soil Ecology*, 155 (June), 103674. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103674>
- Hoekman SK, A. Broch, C. Robbins, Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass, *Energy Fuels* 25 (2011) 1802–1810.

- Hoekman SK, Broch A., Warren A., Felix I., Irvin J. Laboratory pelletization of hydrochar from woody biomass. *Biofuels* (2014); 5: 651-66.
- Hoornweg, D.; Bhada-Tata, P.; What a waste: a global review of solid waste management. World World Bank Washington Dc (2012) 1-116.
- Hoslett, J., Ghazal, H., Mohamad, N., & Jouhara, H. (2020). Removal of methylene blue from aqueous solutions by biochar prepared from the pyrolysis of mixed municipal discarded material. *Science of the Total Environment*, 714, 136832. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136832>
- Huang, W., Liu, Z., Zhou, C., & Yang, X. (2020). Enhancement of soil ecological self-repair using a polymer composite material. *Catena*, 188 (135), 104443. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104443>
- Iroba, K. L., Baik, O. D., & Tabil, L. G. (2017). Torrefaction of biomass from municipal solid waste fractions I: Temperature profiles, moisture content, energy consumption, mass yield, and thermochemical properties. *Biomass and Bioenergy*, 105, 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.07.009>
- Ismail, T. M., Yoshikawa, K., Sherif, H., & Abd El-Salam, M. (2019). Hydrothermal treatment of municipal solid waste into coal in a commercial Plant: Numerical assessment of process parameters. *Applied Energy*, 250(January), 653–664. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.042>
- Ji, L., Shao, Y., Xu, Z., Zheng, S., Zhu, D., 2010. Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching. *Environ. Sci. Technol.* 44 (16), 6429–6436.
- Jin, H., Capareda, S., Chang, Z., Gao, J., Xu, Y., & Zhang, J. (2014). Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresource Technology*, 169, 622–629. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.103>
- Jin, H., Hanif, M. U., Capareda, S., Chang, Z., Huang, H., & Ai, Y. (2016). Copper(II) removal potential from aqueous solution by pyrolysis biochar derived from anaerobically digested algae-dairy-manure and effect of KOH activation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.022>
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2014). Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Applied Energy*, 135, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.094>
- Karimi, H., Heidari, M. A., Emrooz, H. B. M., & Shokouhimehr, M. (2020). Carbonization temperature effects on adsorption performance of metal-organic framework derived nanoporous carbon for removal of methylene blue from wastewater; experimental and spectrometry study. *Diamond and Related Materials*, 108 (June), 107999. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107999>
- Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J. W., & Kim, H. J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, 130(August), 105384. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>
- Kim, J. A., Vijayaraghavan, K., Reddy, D. H. K., & Yun, Y. S. (2018). A phosphorus-enriched biochar fertilizer from bio-fermentation waste: A potential alternative source for phosphorus fertilizers. *Journal of Cleaner Production*, 196, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.004>
- Koger, C.H., Reddy, K.N., Poston, D.H., 2004. Factors affecting seed germination, seedling emergence and survival of Texas weed (*Caperonia palustris*). *Weed Sci.* 52, 989–995.

- Krysanova, K., Krylova, A., & Zaichenko, V. (2019). Properties of biochar obtained by hydrothermal carbonization and torrefaction of peat. *Fuel*, 256(August), 115929. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115929>
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A., & Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (May 2017), 1742–1770. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>
- Lapointe, M. C., Stuart, M., Bond, M. J., Hickling, N., Gosselin, I., Chen, H. Q., & Festarini, A. (2020). Sr-90 soil to plant transfer factor reduction using calcium and polymer soil amendments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 218 (October 2019), 106258. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106258>
- Laribi, B., Kouki, K., M'Hamdi, M., & Bettaieb, T. (2015). Coriander (*Coriandrum sativum* L.) and its bioactive constituents. *Fitoterapia*, 103, 9–26. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2015.03.012>
- Leblanc, R. (2019) <https://www.thebalancesmb.com/an-overview-of-plastic-recycling-4018761>.
- Levis, J.W., Barlaz, M.A., 2011. Is biodegradability a desirable attribute for discarded solid waste? Perspectives from a national landfill greenhouse gas inventory model. *Environmental science & technology* 45, 5470—5476.
- Li, Q., Wei, H., Li, H., Zhang, Y., & Hu, Y. (2019). Facile preparation and properties of porous carbon from chlorinated polymer with high chlorine content. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 579(June). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123628>
- Lin, Y., Ma, X., Peng, X., & Yu, Z. (2017). Hydrothermal carbonization of typical components of municipal solid waste for deriving hydrochars and their combustion behavior. *Bioresource Technology*, 243, 539–547. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.117>
- Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S., & Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943–949. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069>
- Lonappan, L., Rouissi, T., Das, R. K., Brar, S. K., Ramirez, A. A., Verma, M., Valero, J. R. (2016). Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Management*, 49, 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.015>
- Lucian, M., Volpe, M., Gao, L., Piro, G., Goldfarb, J. L., & Fiori, L. (2018). Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste. *Fuel*, 233(April), 257–268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.060>
- Ma, W., Chen, G., Rotter S., Zhang, N., Du, G. (2014) Chloride deposit formation in a 24 MW waste to energy plant, *Energy Procedia*, 61, 2359 – 2362.
- Mäkelä M, Yoshikawa K. Simulating hydrothermal treatment of sludge within a pulp and paper mill. *Appl Energy* 2016;173:177–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.017>.
- Mau, V., Gross, A., 2018. Energy conversion and gas emissions from production and combustion of poultry-litter-derived hydrochar and biochar. *Appl. Energy* 213, 510–519. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.033>
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83 (1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Mumme, J., Getz, J., Prasad, M., Lüder, U., Kern, J., Mašek, O., & Buss, W. (2018). Toxicity

- screening of biochar-mineral composites using germination tests. *Chemosphere*, 207, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.042>
- Muthuraman M, Namioka T, Yoshikawa K. A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste. *Bioresour Technol* 2010;101(7):2477–82.
- Newalkar, G., lisa, K., D'Amico, A.D., Sievers, C., Agrawal, P., 2014. Effect of temperature, pressure, and residence time on pyrolysis of pine in an entrained flow reactor. *Energy Fuel* 28, 5144–5157.
- Nizamuddin, S.; Baloch, H.A.; Siddiqui, M.T.H. ; Mubarak, N.M. ; Tunio, M.M. ; Bhutto, A. W. et al., An overview of microwave hydrothermal carbonization and microwave pyrolysis of biomass, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 17 (2018) 813–837.
- Nobre, C., Alves, O., Longo, A., Vilarinho, C., & Gonçalves, M. (2019). Torrefaction and carbonization of refuse derived fuel: Char characterization and evaluation of gaseous and liquid emissions. *Bioresource Technology*, 285 (April), 121325. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121325>
- Nobre, C., Vilarinho, C., Alves, O., Mendes, B., & Gonçalves, M. (2019). Upgrading of refuse derived fuel through torrefaction and carbonization: Evaluation of RDF char fuel properties. *Energy*, 181, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.105>
- Nobre, C., Alves, O., Durão, L., Şen, A., Vilarinho, C., & Gonçalves, M. (2021). Characterization of hydrochar and process water from the hydrothermal carbonization of Refuse Derived Fuel. *Waste Management*, 120, 303–313. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.040>
- NP 4486:2008 – Combustíveis derivados de resíduos. Enquadramento para a produção, classificação e gestão da qualidade.
- Olofinnade, O., Chandra, S., & Chakraborty, P. (2020). Recycling of high impact polystyrene and low-density polyethylene plastic wastes in lightweight based concrete for sustainable construction. *Materials Today: Proceedings*, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.176>
- Oleszczuk, P., Hollert, H., 2011. Comparison of sewage sludge toxicity to plants and invertebrates in three different soils, *Chemosphere*.
- ONU (2018) - visualizado em <https://nacoesunidas.org/humanidade-produz-mais-de-2-bilhoes-de-toneladas-de-lixo-por-ano-diz-onu-em-dia-mundial/>
- Pangom, K., Chuesaard, T., Tamchan, N., Jiwchan, T., Srikongsritong, K., & Park, G. (2018). Comparative assessment for the effects of reactive species on seed germination, growth and metabolisms of vegetables. *Scientia Horticulturae*, 227(August 2017), 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.09.026>
- Pap, S., Boyd, K. G., Taggart, M. A., & Turk Sekulic, M. (2021). Circular economy based landfill leachate treatment with sulphur-doped microporous biochar. *Waste Management*, 124, 160–171. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.037>
- Pereira, R.S., Nascimento, W.M., Vieira, J.V., 2008. Carrot seed germination and vigor in response to temperature and umbel orders. *Sci. Agric.* 65 (2), 145–150.
- PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH, 2020. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>
- Poerschmann, J., Weiner, B., Woszydło, S., Koehler, R., Kopinke, F.D., 2015. Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride). *Chemosphere* 119, 682–689.

- Portaria n° 187-A/2014. Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU 2020), para Portugal Continental. Diário da República n.º 179/2014, 1º Suplemento, Série I de 2014-09-17. Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia. 5004-(2) a 5004-(4).
- Portaria n° 209/2004. Diário da República n.º 53/2004, Série I-B de 2004-03-03. Páginas: 1188 - 1206. <https://data.dre.pt/eli/port/209/2004/03/03/p/dre/pt/html>
- Portaria n.º 241-B/2019, de 31 de julho de 2019, Diário da República n.º 145/2019, 1º Suplemento, Série I de 2019-07-31, (7), 55-(7)-55-(7). Retrieved from <https://data.dre.pt/eli/port/241-B/2019/07/31/p/dre>
- Prawisudha, P., Namioka, T., & Yoshikawa, K. (2012). Coal alternative fuel production from municipal solid wastes employing hydrothermal treatment. *Applied Energy*, *90*(1), 298–304. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.03.021>
- Prins, M. J., Ptasiński, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2006). Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *77*(1), 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002>
- Rafique, M. I., Usman, A. R. A., Ahmad, M., & Al-Wabel, M. I. (2021). Immobilization and mitigation of chromium toxicity in aqueous solutions and tannery waste-contaminated soil using biochar and polymer-modified biochar. *Chemosphere*, *266*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129198>
- Ramos, T.B., Gonçalves, M.C., Martins, J.C., Pereira, L.S. (2016). Características de retenção de água no solo para utilização na rega das culturas. INIAV, I.P.
- Raven, P.; Evert, R.F. & Eichhorn, S.E. 2007. *Biologia Vegetal*. 7ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 830 p.
- Recari, J., Berrueco, C., Puy, N., Alier, S., Bartrolí, J., & Farriol, X. (2017). Torrefaction of a solid recovered fuel (SRF) to improve the fuel properties for gasification processes. *Applied Energy*, *203*, 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.014>
- Regulamento n° 374/2016, publicado em Diário da República n° 71/2016, Série II de 2016-04-12.
- Reza, M.T., Lynam, J.G., Vasquez, V.R., Coronella, C.J. Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood. *Environ Progress Sustain Energy* 2012; 31: 225-34.
- Rehrah, D., Bansode, R. R., Hassan, O., & Ahmedna, M. (2016). Physico-chemical characterization of biochars from solid municipal waste for use in soil amendment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *118*, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.022>
- Rithichai, P., Sampantharat, P., Jirakiattikul, Y., 2009. Coriander (*Coriandrum sativum* L.) seed quality as affected by accelerated aging and subsequent hydropriming. *Asian J. Food Agro-Ind.* (Special Issue), S217–S221.
- Santos, S.M.R., Gonçalves, M.M.B.P, Nobre, C.P. (2018) Produção de carvão a partir de resíduos lipídicos e lenhocelulósicos. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia. Universidade Nova de Lisboa.
- Saqib, N. U., Sharma, H. B., Baroutian, S., Dubey, B., & Sarmah, A. K. (2019). Valorisation of food waste via hydrothermal carbonisation and techno-economic feasibility assessment. *Science of the Total Environment*, *690*, 261–276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.484>
- Sashidhar, P., Kochar, M., Singh, B., Gupta, M., Cahill, D., Adholeya, A., & Dubey, M. (2020). Biochar for delivery of agri-inputs: Current status and future perspectives. *Science of the Total Environment*, *703*, 134892. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134892>

- Sever Akdağ, A., Atımtay, A., & Sanin, F. D. (2016). Comparison of fuel value and combustion characteristics of two different RDF samples. *Waste Management*, 47, 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.037>
- Sharma, H. B., Sarmah, A. K., & Dubey, B. (2020). Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123(May 2019), 109761. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109761>
- Schimmel, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo, PR, 2008
- Shen, Y. (2020). A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy*, 134(August 2019), 105479. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105479>
- Shi, M., Ling, T. C., Gan, B., & Guo, M. Z. (2019). Turning concrete waste powder into carbonated artificial aggregates. *Construction and Building Materials*, 199, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.021>
- Shumal, M., Taghipour Jahromi, A. R., Ferdowsi, A., Mehdi Noorbakhsh Dehkordi, S. M., Moloudian, A., & Dehnavi, A. (2020). Comprehensive analysis of municipal solid waste rejected fractions as a source of Refused Derived Fuel in developing countries (case study of Isfahan- Iran): Environmental Impact and sustainable development. *Renewable Energy*, 146, 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.173>
- Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K. E. C., Nabel, M., Roß-Nickoll, M., & van Dongen, J. T. (2021). Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Science of the Total Environment*, 751, 141607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141607>
- Silpa, K.; Y. Lisa, Bhada-Tata, Perinaz, W. Van, Frank, What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. Urban Development;. Washington, DC: World Bank. © World Bank. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317> License: CC BY 3.0 IGO.
- Silva, R.B., Fragoso, R., Sanches, C., Costa, M., Martins-Dias, S., 2014. Which chlorine ions are currently being quantified as total chlorine on solid alternative fuels? *Fuel Process Technol.* 128, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.003>.
- Singh, R. , Prakash, A., Balagurumurthy, B., Bhaskar, T. in: A.P.B.S.K. Sukumaran (Ed.), *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, Elsevier, Boston, 2015, pp. 269–291.
- Stapf, D., Ciceri, G., & Johansson, I. (2020). Trends and drivers in alternative thermal conversion of waste Trends and drivers in alternative thermal conversion of waste, (September).
- Sun, Z., Fridrich, B., De Santi, A., Elangovan, S., Barta, K., 2018. bright side of lignin depolymerization: toward new platform chemicals. *Chem. Rev.* 118, 614–678. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00588>.
- Thrän, D., Bauschmann, M., Dahmen, N., Erlach, B., Heinbach, K., Hirschl, B., Hennig, C. (2020). Bioenergy beyond the German “Energiewende”—Assessment framework for integrated bioenergy strategies. *Biomass and Bioenergy*, 142(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105769>

- The Navigator Company, <http://www.thenavigatorcompany.com/>, visualizado em 02/12/2020.
- Tiquia, S., 2010. Reduction of compost phytotoxicity during the process of decomposition. *Chemosphere*, 79, 506-512.
- Wang, K.; Qiu, G.; Cao, H.; Jin, R. (2015) Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic polymer microspheres functionalized with amino groups. *Materials*, 8 , pp. 8378-8391.
- Wang, L., Chang, Y., Zhang, X., Yang, F., Li, Y., Yang, X., & Dong, S. (2020). Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and high concentration phenolic wastewater for production of solid biofuel with increased calorific value. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120317. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120317>
- Wang, T., Meng, D., Zhu, J., & Chen, X. (2020). Effects of pelletizing conditions on the structure of rice straw-pellet pyrolysis char. *Fuel*, 264 (December 2019), 116909. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116909>
- Wang, Z., Miao, R., Ning, P., He, L., & Guan, Q. (2021). Journal of Colloid and Interface Science From wastes to functions : A paper mill sludge-based calcium-containing porous biochar adsorbent for phosphorus removal. *Journal of Colloid And Interface Science*, 593, 434–446. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.118>
- Wang, C., Chen, D., Shen, J., Yuan, Q., Fan, F., Wei, W., Wu, J. (2021). Biochar alters soil microbial communities and potential functions 3–4 years after amendment in a double rice cropping system. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 311(644), 107291. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107291>
- Wannapeera, J., Fungtammasan, B., Worasuwanarak, N., 2011. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 92, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.04.010>.
- Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Gao, B. (2020). Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*, 252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>
- Yang, X. Y., Chang, K. H., Kim, Y. J., Zhang, J., & Yoo, G. (2019). Effects of different biochar amendments on carbon loss and leachate characterization from an agricultural soil. *Chemosphere*, 226, 625–635. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.085>
- Ye, S., Zeng, G., Wu, H., Liang, J., Zhang, C., Dai, J., Xiong, W., Song, B., Wu, S., Yu, J., 2019. The effects of activated biochar addition on remediation efficiency of cocomposting with contaminated wetland soil. *Resour. Conserv. Recycl.* 140, 278– 285. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.004>.
- Yuan, H., Wang, Y., Kobayashi, N., Zhao, D., Xing, S., 2015. Study of fuel properties of torrefied municipal solid waste. *Energy Fuels* 29, 4976–4980. <https://doi.org/10.1021/ef502277u>.
- Zayed, A. M., Abdel Wahed, M. S. M., Mohamed, E. A., & Sillanpää, M. (2018). Insights on the role of organic matters of some Egyptian clays in methyl orange adsorption: Isotherm and kinetic studies. *Applied Clay Science*, 166 (September), 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.013>
- Zhan, L., Jiang, L., Zhang, Y., Gao, B., & Xu, Z. (2020). Reduction , detoxification and recycling of solid waste by hydrothermal technology: A review, 390 (October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124651>
- Zhang, B.L. (2012) Biomass briquette technology and engineering. *Science Press*.

- Zhang, X., Zhang, L., & Li, A. (2019). Co-hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and waste polyvinyl chloride for high-quality solid fuel production: Hydrochar properties and its combustion and pyrolysis behaviors. *Bioresource Technology*, 294(June), 122113. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122113>
- Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Chen, Z., & Yoshikawa, K. (2014). Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Applied Energy*, 131, 345–367. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.038>
- Zhao, P.T., Li, T., Yan, W.J., Yuan, L.J., 2018. Dechlorination of PVC wastes by hydrothermal treatment using alkaline additives. *Environ. Technol.* 39 (8), 977–985
- Zhou, H., Long, Y.Q., Meng, A.H., Li, Q.H., Zhang, Y.G., 2015. Thermogravimetric characteristics of typical municipal solid waste fractions during co-pyrolysis. *Waste Manage.* 38, 194–200.
- Zhou, Y., Zhang, Z., Zhang, Y., Wang, Y., Yu, Y., Ji, F., Dong, R. (2016). A comprehensive review on densified solid biofuel industry in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54 (17), 1412–1428. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.096>.

## Capítulo 6 – Anexos

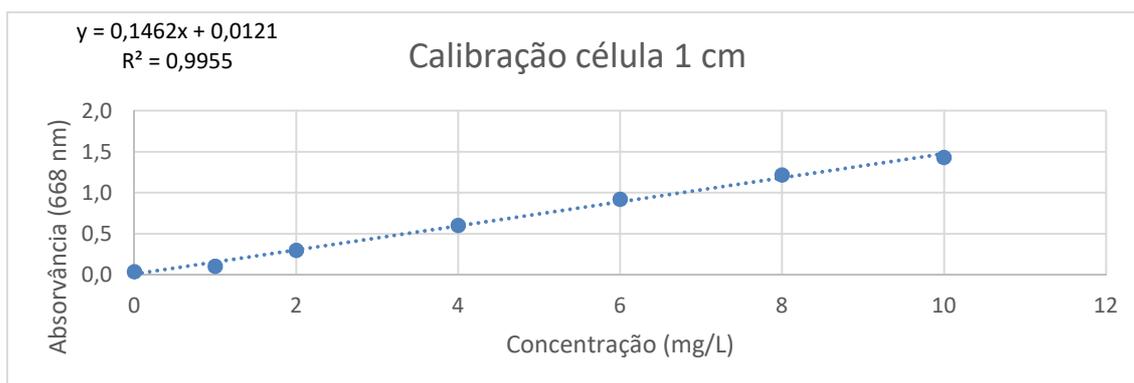
**Anexo 6-1:** Lista Europeia de Resíduos - Resíduos Urbanos e equiparados.

<b>Código</b>	<b>Portaria 209/2004 - Lista Europeia de Resíduos</b>
20	RESÍDUOS URBANOS E EQUIPARADOS (RESÍDUOS DOMÉSTICOS, DO COMÉRCIO, DA INDÚSTRIA E DOS SERVIÇOS), INCLUINDO AS FRAÇÕES RECOLHIDAS SELETIVAMENTE
20 01	Frações recolhidas seletivamente
20 01 02	Vidro
20 01 08	Resíduos biodegradáveis de cozinhas e cantinas
20 01 10	Roupas
20 01 11	Têxteis
20 01 01	Papel e cartão
20 01 13*	Solventes
20 01 14*	Ácidos
20 01 15*	Resíduos alcalinos
20 01 17*	Produtos químicos para fotografia
20 01 19*	Pesticidas
20 01 21*	Lâmpadas fluorescentes e outros resíduos contendo mercúrio
20 01 23*	Equipamento fora de uso contendo clorofluorocarbonetos
20 01 25	Óleos e gorduras alimentares
20 01 26*	Óleos e gorduras, não abrangidos em 20 01 25
20 01 27*	Tintas, produtos adesivos, colas e resinas, contendo substâncias perigosas
20 01 28	Tintas, produtos adesivos, colas e resinas não abrangidos em 20 01 27
20 01 29*	Detergentes contendo substâncias perigosas
20 01 30	Detergentes não abrangidos em 20 01 29
20 01 31*	Medicamentos citotóxicos e citostáticos
20 01 32	Medicamentos não abrangidos em 20 01 31
20 01 33*	Pilhas e acumuladores abrangidos em 16 06 01, 16 06 02 ou 16 06 03 e pilhas e acumuladores, não triados, contendo desses acumuladores ou pilhas
20 01 34	Pilhas e acumuladores, não abrangidos em 20 01 33
20 01 35*	Equipamento elétrico e eletrónico fora de uso, não abrangido em 20 01 21 ou 20 01 23, contendo componentes perigosos (1)
20 01 36	Equipamento elétrico e eletrónico fora de uso, não abrangido em 20 01 21, 20 01 23 ou 20 01 35
20 01 37*	Madeira contendo substâncias perigosas
20 01 38	Madeira não abrangida em 20 01 37
20 01 39	Plásticos
20 01 40	Metais
20 01 41	Resíduos da limpeza de chaminés
20 01 99	Outras frações, sem outras especificações

Código	Portaria 209/2004 - Lista Europeia de Resíduos
20 02	Resíduos de jardins e parques (incluindo cemitérios)
20 02 01	Resíduos biodegradáveis
20 02 02	Terras e pedras
20 02 03	Outros resíduos não biodegradáveis
20 03	Outros resíduos urbanos e equiparados
20 03 01	Misturas de resíduos urbanos e equiparados
20 03 02	Resíduos de mercados
20 03 03	Resíduos da limpeza de ruas
20 03 04	Lamas de fossas sépticas
20 03 06	Resíduos da limpeza de esgotos
20 03 07	Monstros
20 03 99	Resíduos urbanos e equiparados, sem outras especificações

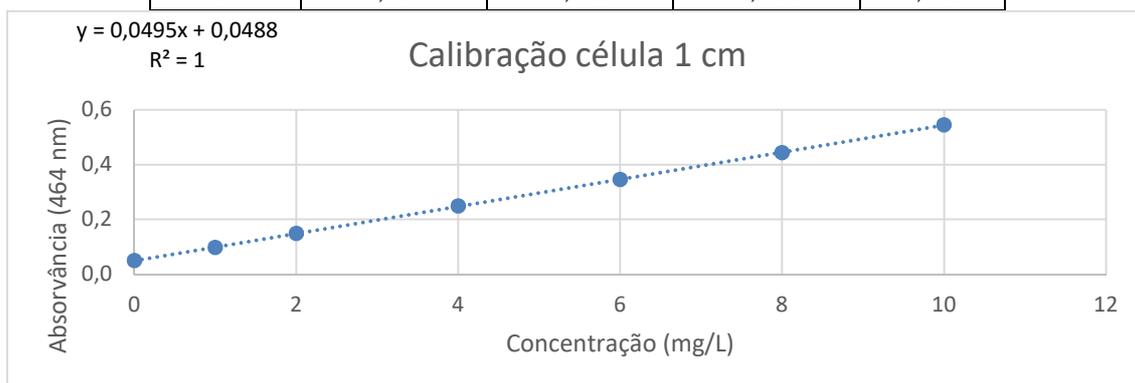
**Anexo 6-2:** Reta de calibração do Azul de Metileno.

Calibração célula 1 cm				
[MB] mg/L	ABS (664 nm)	ABS (664 nm)	ABS (664 nm)	Abs média
0	0,043	0,04	0,04	0,041
1	0,105	0,102	0,105	0,104
2	0,293	0,303	0,304	0,300
4	0,608	0,604	0,599	--*0,604
6	0,922	0,922	0,917	0,920
8	1,217	1,221	1,217	1,218
10	1,424	1,435	1,433	1,431



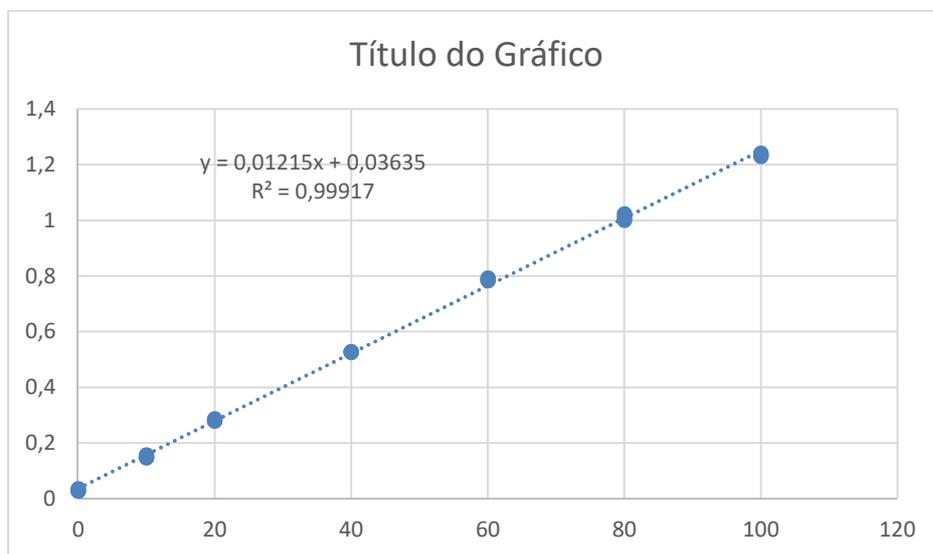
**Anexo 6-3: Reta de Calibração de Alaranjado de Metilo.**

Calibração célula 1 cm				
[MO] mg/L	ABS (464 nm)	ABS (464 nm)	ABS (464 nm)	Abs média
0	0,049	0,048	0,049	0,049
1	0,098	0,098	0,096	0,097
2	0,148	0,148	0,148	0,148
4	0,25	0,248	0,249	0,249
6	0,347	0,345	0,345	0,346
8	0,443	0,443	0,443	0,443
10	0,546	0,544	0,544	0,545



**Anexo 6-4: Reta de Calibração de Análise de Fenólicos (Folin)**

C (mg/L)	Abs (760 nm)
0	0,035
0	0,027
0	0,027
10	0,157
10	0,148
10	0,146
20	0,286
20	0,281
20	0,278
40	0,527
40	0,525
40	0,527
60	0,792
60	0,785
60	0,783
80	1,023
80	1,008
80	1
100	1,234
100	1,241
100	1,23



$y = mx + b$   
 $m = 0,01215$   
 $b = 0,03635$