



**Hortência Sofia  
Martinez Oliveira**

**Valorização de biomassa residual florestal e agrícola  
através do processo de pirólise lenta**





**Hortência Sofia  
Martinez Oliveira**

**Valorização de biomassa residual florestal e agrícola  
através do processo de pirólise lenta**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do Projeto Inpactus – Produtos e Tecnologia inovadores a partir do Eucalipto, Projeto N.º 21874 financiado no Portugal 2020 através do Fundo de Desenvolvimento Regional (FEDER), Compete 2020, nº246/eixo II/2017.



## **o júri**

Presidente

**Professor Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira**

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

Vogais

**Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho**

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

**Professor Doutor Mário Manuel Gonçalves da Costa**

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico da  
Universidade de Lisboa

(Arguente)



## **agradecimentos**

Agradeço ao meu orientador, professor Luís Tarelho, pelos ensinamentos que me transmitiu ao longo da elaboração desta dissertação.

Aos restantes docentes do Departamento de Ambiente e Ordenamento que proporcionam, ao longo do curso, uma formação de qualidade aos alunos.

Aos meus colegas de laboratório, Catarina, Luís, Daniel e Helena, que, ao longo do trabalho experimental, sempre se mostraram disponíveis para me ajudar. E, especialmente, à Mafalda, não só pela amizade, mas também pelos conselhos e recomendações.

A todas as pessoas que, dentro e fora do contexto académico, estiveram presentes, e me ajudaram e motivaram.





## palavras-chave

Acácia; bagaço de azeitona; canas; tojo; temperatura; taxa de aquecimento; *biochar*; rendimento.

## resumo

Atualmente, o processo termoquímico mais utilizado para valorização de biomassa é a combustão. No entanto, nem todas as tipologias de biomassa têm potencial para utilização neste processo, devido ao seu elevado teor de cinzas ou elementos como S, Cl, Ca ou K. Desta forma, torna-se essencial desenvolver processos alternativos que permitam utilizar diversas tipologias de biomassa residual, transformando-as em produtos de valor acrescentado. A pirólise surge, assim, como um processo promissor, uma vez que permite converter a biomassa num carbonizado rico em carbono, numa fase líquida e em gases não condensáveis.

Neste trabalho, 4 tipologias de biomassa residual de origem florestal ou agrícola, nomeadamente a acácia (*Acacia longifolia*), bagaço de azeitona, canas (*Arundo donax*) e tojo (*Ulex minor*), foram sujeitas ao processo de pirólise lenta. Para tal, foi utilizado um reator de leito fixo à escala laboratorial e fizeram-se variar as condições operatórias “temperatura pico” e “taxa de aquecimento” nos valores de 350, 450 e 550 °C e de 2 e 10 °C/min, respetivamente.

Desta forma, foi possível determinar o rendimento de carbonizado, bio-óleo e gases não condensáveis resultantes do processo, para cada tipo de biomassa e condição operatória. Foi, também, caracterizado o carbonizado obtido em termos de análise imediata, elementar e poder calorífico. Os resultados obtidos foram analisados tendo em consideração as características da biomassa utilizada.

A metodologia aplicada permitiu obter valores para o rendimento de carbonizado que variam entre 29,90 e 46,64% m/m bs. O rendimento de bio-óleo obtido varia entre 25,85 e 44,65% m/m bs, e o de gases não condensáveis entre 18,86 e 41,34% m/m bs. Foi possível concluir que, para a mesma taxa de aquecimento, o rendimento de carbonizado aumenta e o de bio-óleo diminui com o aumento da temperatura pico. O mesmo acontece quando mantida a temperatura pico e aumentada a taxa de aquecimento.

Os carbonizados analisados apresentam, todos eles, teores de carbono superiores a 50% m/m bs. As condições operatórias que permitiram obter um menor rendimento de *biochar* foram aquelas para as quais se obteve *biochar* com maior teor de carbono e, portanto, mais estável.

A pirólise de biomassa permitiu obter um carbonizado com um poder calorífico superior à biomassa inicial e que varia entre 26,47 e 29,29 MJ/kg bs.



**keywords**

Acacia; olive pomace; giant reed; gorse; temperature; heating rate; biochar; yield.

**abstract**

Currently, the most widely used thermochemical process for biomass valorization is combustion. However, not all biomass typologies have potential to be used in this process, due to their high ash content or the presence of elements such as S, Cl, Ca, or K. Thus, it is essential to develop alternative processes that allow the use of different types of residual biomass, transforming them into value-added products. Pyrolysis, thus, emerges as a promising process, as it enables the biomass to be converted into a carbon-rich solid, a liquid phase, and non-condensable gases.

In this work, four types of residual biomass of forest or agricultural origin, namely acacia (*Acacia longifolia*), olive pomace, giant reed (*Arundo donax*) and gorse (*Ulex minor*), were subjected to the slow pyrolysis process. For this purpose, a laboratory scale fixed-bed reactor was used and the operating conditions "peak temperature" and "heating rate" were varied in the values of 350, 450 and 550 °C and 2 and 10 °C/min, respectively.

In this way, it was possible to determine the yield of char, bio-oil and non-condensable gases resulting from the process, for each type of biomass and operating conditions. It was also characterized the obtained char in terms of immediate and elemental analysis, and calorific value. The results obtained were analyzed taking into account the characteristics of the used biomass.

The applied methodology allowed to obtain values for the yield of char that vary between 29.90 and 46.64% m/m db. The yield of bio-oil obtained varies between 25.85 and 44.65% m/m db, and non-condensable gases between 18.86 and 41.34% m/m db. It was possible to conclude that, at the same heating rate, the char yield increases, and that of bio-oil decreases, with the peak temperature increasing. The same happens when the peak temperature is maintained and the heating rate is increased.

All the analyzed chars have carbon contents above 50% m/m db. The operative conditions that allowed to obtain a lower yield of biochar were those for which the biochar obtained had a higher carbon content and, therefore, was more stable.

The biomass pyrolysis allowed to obtain chars with a higher calorific value compared to the initial biomass, that varies between 26.47 and 29.29 MJ/kg db.



## Índice

Índice .....	xiii
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas.....	xix
Lista de abreviaturas .....	xx
Nomenclatura.....	xxi
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Motivação e objetivos .....	3
1.3 Estrutura da dissertação.....	4
2 Biomassa.....	5
2.1 Produção de biomassa .....	7
2.1.1 Biomassa florestal residual em Portugal.....	8
2.1.2 Biomassa agrícola residual em Portugal .....	14
2.2 Propriedades das várias tipologias de biomassa .....	16
2.2.1 Análise imediata.....	17
2.2.2 Análise elementar .....	18
2.2.3 Elementos condicionantes do processo de combustão de biomassa.....	19
3 Processos de conversão termoquímica.....	23
3.1 Combustão .....	23
3.2 Gasificação .....	24
3.3 Pirólise.....	25
3.3.1 Pirólise lenta.....	27
3.3.2 Pirólise rápida .....	28
3.3.3 Aplicações de produtos de pirólise de biomassa .....	29
3.3.3.1 Carbonizado.....	29
3.3.3.2 Bio-óleo .....	31
3.3.4 Limitações associadas ao processo de pirólise de biomassa .....	32
4 Materiais e métodos.....	35
4.1 Preparação de amostras.....	35
4.1.1 Análise imediata.....	37
4.1.1.1 Teor de humidade .....	37
4.1.1.2 Teor de cinzas.....	38
4.1.1.3 Matéria volátil .....	38
4.1.1.4 Carbono fixo .....	39
4.1.2 Análise elementar .....	39
4.1.3 Poder calorífico .....	40
4.2 Procedimento experimental.....	41
4.2.1 Descrição da infraestrutura experimental .....	41
4.2.2 Perfil de temperatura do reator.....	44
4.2.3 Calibração do controlador.....	45
4.2.4 Condições operatórias .....	46
4.3 Balanço mássico do processo .....	47
4.3.1 Rendimento de produtos.....	47
4.4 Caracterização do carbonizado obtido .....	48
4.4.1 Análise imediata.....	48
4.4.2 Análise elementar .....	48
4.4.3 Poder calorífico .....	49
4.5 Recolha e análise de gases não condensáveis.....	49
5 Resultados e discussão.....	51
5.1 Caracterização das tipologias de biomassa utilizadas.....	51
5.1.1 Análise imediata.....	51

5.1.2	Análise elementar .....	53
5.1.3	Poder calorífico .....	54
5.2	Operação e calibração do sistema reativo de pirólise .....	55
5.2.1	Perfil de temperatura do reator .....	55
5.2.2	Calibração do rotâmetro.....	56
5.2.3	Calibração do controlador de temperatura do forno tubular .....	57
5.3	Caraterização do processo de pirólise .....	62
5.3.1	Efeito da temperatura pico e taxa de aquecimento no rendimento de produtos .....	63
5.3.1.1	Acácia .....	63
5.3.1.2	Bagaço de azeitona .....	64
5.3.1.3	Canas .....	66
5.3.1.4	Tojo .....	67
5.3.2	Influência do tipo de biomassa no rendimento de produtos .....	67
5.4	Caraterização do carbonizado obtido .....	72
5.4.1	Análise imediata .....	73
5.4.2	Análise elementar.....	76
5.4.3	Poder calorífico.....	79
5.5	Análise de gases não condensáveis .....	80
6	Conclusões e sugestões.....	83
6.1	Conclusões .....	83
6.2	Sugestões e orientações para trabalhos futuros .....	84
	Referências bibliográficas.....	87
	Anexo A – Metodologia de análise imediata da biomassa.....	95
	Anexo B – Rendimento de produtos obtidos no processo de pirólise lenta.....	99
	Anexo C – Análise imediata do carbonizado obtido para cada condição de processo.....	100
	Anexo D – Análise elementar da biomassa e carbonizados.....	101
	Anexo E – Poder calorífico das amostras.....	102

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Peso das diferentes fontes na produção de eletricidade em Portugal em 2017 (APREN, 2018)...	1
Figura 2.1 – Distribuição dos usos do solo em Portugal continental para 2010 (ICNF, 2013).....	8
Figura 2.2 – Distribuição das áreas totais por espécies/grupo de espécies florestais (ICNF, 2013).....	8
Figura 2.3 – Distribuição espacial por regiões NUT II das espécies azinheira, eucalipto, pinheiro bravo, sobreiro e outras espécies (ICNF, 2013). .....	9
Figura 2.4 – Principais localizações de acácia em Portugal Continental em 2010 (Fernandes <i>et al.</i> , 2013). ..	11
Figura 2.5 – Percentagem média da presença das espécies de matos mais comuns em território florestal..	12
Figura 2.6 – Distribuição da espécie tojo em Portugal Continental: <i>Ulex europaeus</i> (a), <i>Ulex micranthus</i> (b) e <i>Ulex minor</i> (c) (UTAD, 2019). .....	13
Figura 2.7 – Análise imediata e PCI das biomassas estudadas por Lopes e Teixeira (2015). .....	17
Figura 2.8 – Teores de S e Cl nas amostras estudadas por Lopes & Teixeira (2015). .....	21
Figura 2.9 – Teores de Ca e K nas cinzas das amostras estudadas por Lopes & Teixeira (2015).....	22
Figura 3.1 – Processos termoquímicos de conversão de biomassa e respetivos produtos (adaptado de Bridgwater, 2012). Nota: As setas que provêm de “gases” encontram-se a tracejado apenas para que não se confundam com aquelas com que se sobrepõem. ....	23
Figura 3.2 – Efeito da taxa de aquecimento (a) e da temperatura pico (b) no rendimento do processo de pirólise lenta (adaptado de Amini <i>et al.</i> , 2019). .....	27
Figura 3.3 – Possíveis aplicações do bio-óleo (adaptado de Bridgwater <i>et al.</i> , 2002).....	32
Figura 4.1 – Locais de recolha das amostras. Acácia (a), Canas (b) e Tojo (c). .....	35
Figura 4.2 – Amostras recolhidas a secar no laboratório. Troncos de acácia com casca (a), Troncos de canas (b), Tojos (c). .....	36
Figura 4.3 – Triturador mecânico utilizado para triturar as amostras de biomassa.....	36
Figura 4.4 – Amostras com dimensões entre 2 e 4 mm utilizadas para o processo de pirólise: Troncos de acácia com casca (a), Bagaço de azeitona (b), Troncos de canas (c), Tojos (d). .....	37
Figura 4.5 – Cadinhos com tampa utilizados na determinação do teor de matéria volátil.....	39
Figura 4.6 – Representação esquemática do reator de pirólise de leito fixo à escala laboratorial. Legenda: (a) controlador de temperatura; (b) ligação à corrente elétrica; (c) <i>data logger</i> testo 176T4; (d) lâ de vidro; (e) tubo de quartzo; (f) termopar; (g) rotâmetro; (h) manómetro; (i) caudalímetro; (j) botija de azoto; (k) forno tubular; (l) saída de bio-óleo; (m) condensadores; (n) caixa térmica com água; (o) exaustão.	41
Figura 4.7 – Interior do forno tubular. (a) Esquema da resistência que envolve o tubo de alumina. (b) Isolamento com lâ de vidro. ....	42
Figura 4.8 – Representação esquemática do tubo de quartzo utilizado. ....	42
Figura 4.9 – Controlador de temperatura utilizado.....	42

Figura 4.10 – Sistema de controlo do caudal de azoto fornecido ao reator (a) e equipamento utilizado para calibrar o caudal de N <sub>2</sub> fornecido (b). .....	43
Figura 4.11 – Saída de gases e bio-óleo do reator. ....	43
Figura 4.12 – Bio-óleo retido no algodão colocado nos condensadores. ....	44
Figura 4.13 – Tubo de quartzo durante o processo de determinação do perfil de temperatura do reator. (a) Termopar fixo utilizado para controlo da temperatura. (b) Termopar móvel utilizado para determinação da temperatura ao longo do reator. ....	44
Figura 4.14 – Exemplo de ensaio com bagaço de azeitona com uma temperatura a atingir de 350 °C a uma taxa de 10 °C/min (P=30, l=333, D=102), no qual é possível verificar um mau controlo da temperatura, existindo a ocorrência de um pico de temperatura de 443 °C.....	46
Figura 4.15 – Montagem experimental para recolha de gases não condensáveis. Legenda: (o) exaustão; (p) rotâmetro; (q) filtro; (r) bomba; (s) válvula de regulação de caudal de gás; (t) condensadores; (u) água líquida em equilíbrio com gelo à pressão atmosférica; (v) saco de recolha de gás. ....	49
Figura 4.16 – Saco de amostragem de gás. ....	50
Figura 5.1 – Teor de cinzas [% m/m bs] das várias amostras utilizadas.....	52
Figura 5.2 – Teor de matéria volátil [% m/m bs] das várias amostras utilizadas. ....	53
Figura 5.3 – Teor de carbono fixo [% m/m bs] das várias amostras utilizadas. ....	53
Figura 5.4 – Composição elementar e cinzas [% m/m bs] dos vários tipos de biomassa. ....	54
Figura 5.5 – Perfil de temperatura do reator a 400 °C.....	56
Figura 5.6 - Perfil de temperatura do reator a 550 °C.....	56
Figura 5.7 – Relação entre o caudal de N <sub>2</sub> lido no rotâmetro e o caudal que efetivamente estava a ser injetado no reator, para uma pressão de 0,5 bar.....	57
Figura 5.8 – Rampa de temperatura de um ensaio com bagaço de azeitona a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=30, l=333, D=102). ....	58
Figura 5.9 – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=30, l=333, D=102).....	58
Figura 5.10 – Rampa de temperatura de um ensaio com bagaço de azeitona a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, l=1911, D=318). ....	59
Figura 5.11 – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, l=1911, D=318).....	59
Figura 5.12 – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 550 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, l=1911, D=318).....	60
Figura 5.13 – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 2 °C/min (P=95, l=1911, D=318).....	60
Figura 5.14 – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 450 °C e taxa de aquecimento de 30 °C/min (P=95, l=1911, D=318).....	60



Figura 5.15 – Rampa de temperatura de um ensaio com canas a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, I=1911, D=318). .....	61
Figura 5.16 – Rampa de temperatura de um ensaio com tojos a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, I=1911, D=318). .....	61
Figura 5.17 – Rampas de temperatura de ensaios com acácia a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=54, I=1306, D=218). Réplicas 1, 2 e 3 em (a), (b) e (c), respetivamente.	62
Figura 5.18 – Rendimento dos produtos de pirólise de acácia [% m/m bs] em função da temperatura pico e taxa de aquecimento. ....	63
Figura 5.19 – Evidências da perda de bio-óleo durante o processo. (a) Comparação entre os condensadores resultantes da recolha de bio-óleo da pirólise de acácia a $T_p=350$ °C e $t_a=2$ °C/min (a <sub>i</sub> ) e $T_p=550$ °C e $t_a=2$ °C/min (a <sub>ii</sub> ). (b) Tubo colocado à saída do último condensador antes e depois dos ensaios. ....	64
Figura 5.20 – Rendimento dos produtos de pirólise de bagaço de azeitona [% m/m bs] em função da temperatura pico e taxa de aquecimento. ....	65
Figura 5.21 – Primeiro condensador da montagem experimental para um ensaio com acácia (a) e um ensaio com bagaço de azeitona (b). ....	65
Figura 5.22 – Rendimento dos produtos de pirólise de canas [% m/m bs] em função da temperatura pico e taxa de aquecimento. ....	66
Figura 5.23 – Rendimento dos produtos de pirólise de tojo [% m/m bs] em função da temperatura pico e taxa de aquecimento. ....	67
Figura 5.24 – Rendimento de carbonizado dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para $t_a=2$ °C/min. ....	68
Figura 5.25 – Relação entre o teor de carbono fixo da biomassa [% m/m bs] e o rendimento de carbonizado obtido, $T_p=350$ °C e $t_a=2$ °C/min. ....	68
Figura 5.26 – Rendimento de carbonizado dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para $t_a=10$ °C/min. ....	69
Figura 5.27 – Rendimento de bio-óleo dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para $t_a=2$ °C/min. ....	70
Figura 5.28 – Rendimento de bio-óleo dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para uma $t_a=10$ °C/min. ....	70
Figura 5.29 – Relação entre o teor de cinzas da biomassa [% m/m bs] e o rendimento de bio-óleo obtido, $T_p=350$ °C e $t_a=2$ °C/min. ....	71
Figura 5.30 – Rendimento de gases dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para $t_a=2$ °C/min. ....	71
Figura 5.31 – Rendimento de gases dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para $t_a=10$ °C/min. ....	72
Figura 5.32 – Relação entre o teor de matéria volátil da biomassa [% m/m bs] e o rendimento de gases obtido, $T_p=350$ °C e $t_a=2$ °C/min. ....	72

Figura 5.33 – Carbonizados obtidos através do processo de pirólise lenta dos vários tipos de biomassa: Acácia (a); Bagaço de azeitona (b); Canas (c) e Tojos (d). .....	73
Figura 5.34 – Teor de matéria volátil [% m/m bs] das amostras de carbonizado obtidas. ....	74
Figura 5.35 – Teor de cinzas [% m/m bs] das amostras de carbonizado obtidas.....	75
Figura 5.36 – Teor de carbono fixo [% m/m bs] das amostras de carbonizado obtidas, determinado por diferença. ....	76
Figura 5.37 – Composição elementar e cinzas [% m/m bs] dos vários tipos de biomassa e respetivo carbonizado.....	77
Figura 5.38 – Teor de carbono [% m/m bs] dos vários tipos de biomassa e respetivos <i>biochar</i> . ....	77
Figura 5.39 – Diagrama de van Krevelen para a biomassa e <i>biochar</i> obtido. ....	78
Figura 5.40 – PCI [MJ/kg bs] para as amostras analisadas em termos de análise elementar. ....	80
Figura 5.41 – Composição [% v/v], à exceção do azoto, dos 3 sacos recolhidos ao longo da evolução da temperatura do processo de pirólise de acácia. ....	81
Figura 5.42 – Composição [% v/v], à exceção do azoto, dos 3 sacos recolhidos ao longo da evolução da temperatura do processo de pirólise de bagaço de azeitona. ....	81

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Principais vantagens e limitações da utilização da biomassa como combustível (adaptado de GTB, 2013 e de Saidur <i>et al.</i> , 2011). .....	6
Tabela 2.2 – Energia potencial estimada da biomassa, por fontes, em Portugal (adaptado de Ferreira <i>et al.</i> , 2009) e correspondência média em massa. ....	7
Tabela 2.3 – Distribuição das várias espécies de árvores em Portugal Continental. Baseada nos dados do 5º Inventário Florestal Nacional (ICNF, 2007). .....	10
Tabela 2.4 – Produção média anual de biomassa pelas principais espécies de árvores em kton. ....	10
Tabela 2.5 – Percentagem de espécies de matos mais comuns segundo os principais povoamentos florestais. Baseada nos dados do 5º Inventário Florestal Nacional (ICNF, 2007). .....	12
Tabela 2.6 – Biomassa florestal residual em Portugal (GTB, 2013). .....	14
Tabela 2.7 – Produção das principais culturas em Portugal Continental em 2017. Baseada nos dados das Estatísticas Agrícolas (INE, 2018). .....	15
Tabela 2.8 – Estimativa da energia potencial contida em resíduos agrícolas em Portugal. Baseada em MADRP (2005). .....	15
Tabela 2.9 – Análise elementar das biomassas estudadas por Lopes & Teixeira (2015). ....	18
Tabela 2.10 – Valores orientadores e faixas de orientação para elementos em combustíveis de biomassa e cinzas para utilização térmica não problemática (adaptado de Loo & Koppejan, 2008). ....	19
Tabela 3.1 – Parâmetros de operação típicos e respetivos produtos dos vários processos de pirólise (adaptado de Jahirul <i>et al.</i> , 2012). ....	26
Tabela 4.1 – Nomenclatura utilizada para fazer referência às condições operatórias variáveis utilizadas. ...	47
Tabela 5.1 – Análise da humidade bruta [% m/m btq] das amostras recolhidas no campo. ....	51
Tabela 5.2 – Análise imediata das amostras de biomassa utilizadas. ....	52
Tabela 5.3 – Análise elementar [% m/m bs] das amostras de biomassa utilizadas. ....	54
Tabela 5.4 – PCS e PCI [MJ/kg bs] dos vários tipos de biomassa utilizados. ....	55
Tabela 5.5 – Temperaturas registadas ao longo do reator para as temperaturas de 400 e 550 °C. ....	55
Tabela 5.6 – Composição dos sacos analisados [%v/v]. ....	80
Tabela B.1 – Rendimento de produtos obtidos [% m/m bs] para cada condição operatória. ....	99
Tabela C.1 - Análise imediata [% m/m bs] dos carbonizados obtidos.....	100
Tabela D.1 – Análise elementar [% m/m bs] das várias tipologias de biomassa e carbonizados obtidos para as condições de $T_p=350\text{ °C}$ e $t_a=2\text{ °C/min}$ , e $T_p=550\text{ °C}$ e $t_a=10\text{ °C/min}$ .....	101
Tabela D.2 – Rácios molares O/C e H/C.....	101
Tabela E.1 – Poder calorífico superior e inferior [MJ/kg bs] da biomassa utilizada e carbonizados obtidos.	102

## Lista de abreviaturas

AMA – Acréscimo Médio Anual

BET – Brunauer, Emmet e Teller

BRF – Biomassa Residual Florestal

EBC – *European Biochar Certificate*

EN – *European Norms*

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

IBI – *International Biochar Initiative*

IFN – Inventário Florestal Nacional

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PID – Proporcional, Integral, Derivativo

PTN – Condições de pressão e temperatura normais

TS – *Technical Specification*

## Índices

btq – Base tal e qual

bs – Base seca

bssc – Base seca sem cinzas

% m/m – Percentagem mássica

% v/v – Percentagem volumétrica

## Nomenclatura

$A_d$	Teor de cinzas em base seca	[% m/m bs]
$C_d$	Teor de carbono fixo em base seca	[% m/m bs]
$L$	Comprimento do tubo de quartzo	[cm]
$L_v$	Calor latente de vaporização da água a 25 °C	[MJ/kg H <sub>2</sub> O]
$m_{bm}$	Massa de biomassa	[g btq]
$m_{char}$	Massa de carbonizado	[g btq]
$m_{boil}$	Massa de bio-óleo	[g btq]
$m_{gas}$	Massa de gás	[g btq]
n.d.	Não detetado (valor inferior ao limite de deteção)	[-]
$M_{ad}$	Teor de humidade em base tal e qual	[% m/m btq]
PCI	Poder calorífico inferior	[MJ/kg <sub>biomassa</sub> bs]
PCS	Poder calorífico superior	[MJ/kg <sub>biomassa</sub> bs]
$Q$	Caudal	[L/min]
$t_a$	Taxa de aquecimento	[°C/min]
$T_p$	Temperatura pico	[°C]
$X_{ash}$	Fração de cinzas	[kg <sub>ash</sub> /kg <sub>biomassa</sub> bs]
$X_C$	Fração de carbono	[kg <sub>C</sub> /kg <sub>biomassa</sub> bs]
$X_H$	Fração de hidrogénio	[kg <sub>H</sub> /kg <sub>biomassa</sub> bs]
$X_N$	Fração de azoto	[kg <sub>N</sub> /kg <sub>biomassa</sub> bs]
$X_S$	Fração de enxofre	[kg <sub>S</sub> /kg <sub>biomassa</sub> bs]
$V_d$	Teor de matéria volátil em base seca	[% m/m bs]
350_2	Condição operatória $T_p=350$ °C e $t_a=2$ °C/min	[-]
350_10	Condição operatória $T_p=350$ °C e $t_a=10$ °C/min	[-]
450_2	Condição operatória $T_p=450$ °C e $t_a=2$ °C/min	[-]
450_10	Condição operatória $T_p=450$ °C e $t_a=10$ °C/min	[-]
550_2	Condição operatória $T_p=550$ °C e $t_a=2$ °C/min	[-]
550_10	Condição operatória $T_p=550$ °C e $t_a=10$ °C/min	[-]
$\eta$	Rendimento	[% m/m bs]
$\sigma$	Desvio-padrão	[%]



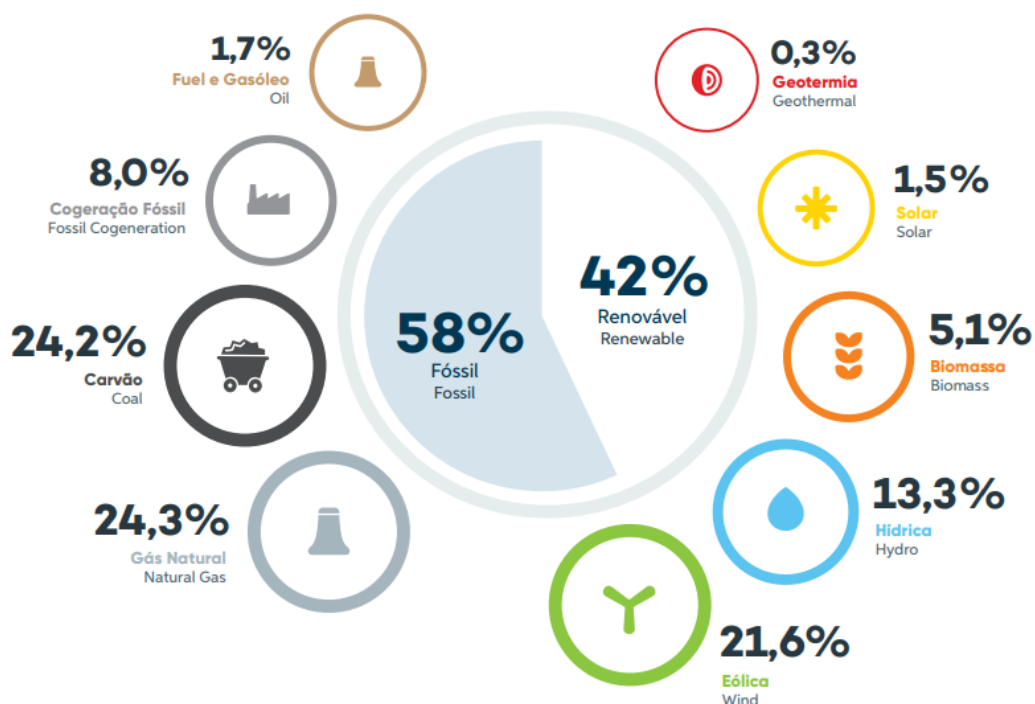
# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento

As necessidades de energia a nível mundial são, atualmente, supridas essencialmente por combustíveis fósseis (petróleo, gás natural, carvão), dos quais as reservas são finitas. De forma a responder à procura crescente de energia e às preocupações ambientais, as energias renováveis surgem, assim, como alternativas promissoras para os recursos fósseis tradicionais (CEC, 2006).

É, assim, necessário desenvolver e utilizar energias renováveis, de forma a controlar eficazmente as emissões de CO<sub>2</sub> mas, também, a melhorar a eficiência energética, sendo que estes elementos são a essência de uma sociedade de baixo carbono (Li *et al.*, 2017a).

Em Portugal, a biomassa é a terceira fonte de energia renovável mais utilizada para a produção de eletricidade (Figura 1.1) – sendo que em primeiro lugar está a energia hídrica e em segundo a eólica – e, desde 2010, existiu um aumento substancial na sua utilização (Ferreira *et al.*, 2017).



**Figura 1.1** – Peso das diferentes fontes na produção de eletricidade em Portugal em 2017 (APREN, 2018).

A energia obtida através da biomassa é considerada renovável e neutra em carbono, uma vez que o dióxido de carbono libertado durante a conversão da biomassa em energia, através de processos como a combustão, gasificação, pirólise, ou digestão anaeróbia, circula pela biosfera e é reabsorvido em reservas equivalentes de biomassa através da fotossíntese (Babu, 2008).

Sendo uma fonte de energia renovável, o uso de biomassa para produzir energia pode ser considerado uma forma de reduzir o impacto da produção de energia no ambiente (McKendry, 2002). Para além disto, dentro das várias fontes de energia renováveis disponíveis, a biomassa é única, na medida em que armazena, efetivamente, energia solar através do processo de fotossíntese, e é a única fonte de energia proveniente do carbono que é renovável (Demirbas, 2001).

Apesar de, em Portugal, a biomassa ser menos utilizada do que a energia hídrica ou eólica, esta tem a vantagem de poder ser armazenada e utilizada apenas quando a procura o justifique (Nunes *et al.*, 2019). No entanto, a composição da biomassa utilizada nas centrais térmicas de Portugal é altamente variável consistindo, principalmente, em biomassa florestal residual derivada de operações florestais e resíduos de madeira provenientes de processos industriais, em particular da indústria de papel e celulose (Nunes *et al.*, 2017).

É possível converter a biomassa em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, conforme o que for mais conveniente (Demirbas, 2001). Ou seja, pode ser convertida em formas úteis de energia através de diferentes processos, sendo que os fatores que influenciam a escolha do processo são: o tipo e quantidade de biomassa disponível; a forma em que a energia é desejada; padrões ambientais; condições económicas; e fatores específicos do projeto. Na maior parte das situações, é a forma na qual a energia é requerida que determina o processo, seguindo-se os tipos e quantidades de biomassa disponíveis (McKendry, 2002).

No entanto, como acontece com qualquer recurso energético, há limitações quanto ao uso e à aplicabilidade da biomassa (McKendry, 2002). No processo de combustão, podem surgir problemas com o seu uso, em particular devido aos elevados níveis de humidade, cinzas, Cl, S, K e Ca que podem estar presentes na biomassa. A heterogeneidade da biomassa residual ou a utilização de misturas de biomassa podem, também, ser limitações, resultando em dificuldades no processo de combustão e na sua eficiência (Nunes *et al.*, 2017).

Apesar disso, a utilização de processos termoquímicos na conversão de biomassa em energia, está ainda muito limitada ao processo de combustão, tornando-se, assim, essencial desenvolver também os outros processos, de forma a que o potencial da biomassa possa ser aumentado (Ferreira *et al.*, 2009). Isto implica o desenvolvimento de processos que convertam a biomassa em biocombustíveis de forma eficiente e sustentável, e que garantam o cumprimento dos padrões de qualidade de combustíveis atuais (Papari & Hawboldt, 2015).

Entre os processos de conversão de biomassa em energia, a pirólise tem vindo, cada vez mais, a despertar interesse (Jahirul *et al.*, 2012). A pirólise consiste num processo através do qual a biomassa é degradada termicamente na ausência de oxigénio, e o seu estudo está a ganhar cada vez mais importância, uma vez que não é apenas um processo independente, mas também, o primeiro passo nos processos de gasificação e combustão (Babu & Chaurasia, 2003).

Este processo é uma forma promissora de produção de fontes alternativas de energia, na medida em que permite obter produtos de interesse nas várias fases: sólida



(carbonizado), líquida (alcatrão e outros orgânicos, como ácido acético, acetona e metanol), e gasosa (gases não condensáveis como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) (Babu & Chaurasia, 2003) e tem vindo a ser utilizado, de forma simplificada, há mais de 5500 anos no sul da Europa e no Médio Oriente, para produção de carvão vegetal (Antal & Gronli, 2003) sendo que, atualmente, é uma tecnologia em desenvolvimento e com grande potencial (Persson & Yang, 2019).

A utilização do processo de pirólise no passado, levou à identificação de algumas limitações, nomeadamente a produção lenta, baixo rendimento energético e poluição excessiva do ar. Desta forma, o desenvolvimento tecnológico tem vindo a ser um fator de elevada importância para minimizar estas limitações, de maneira a que seja possível um investimento lucrativo nesta tecnologia (Jahirul *et al.*, 2012).

Nos últimos anos, tem havido uma crescente investigação na área da conversão termoquímica de biomassa em biocombustíveis e outros compostos de elevado valor acrescentado (bio-óleo, *biochar* e gás) através do processo de pirólise. No entanto, esta tecnologia ainda não está totalmente desenvolvida no que diz respeito às suas aplicações comerciais (Jahirul *et al.*, 2012) e, portanto, é necessário desenvolver conhecimento científico sobre este processo tendo em vista o suporte de uma determinada aplicação.

A criação de produtos de valor acrescentado derivados de biomassa residual, e em particular através do processo de pirólise, é, assim, uma forma de aumentar a sustentabilidade relacionada com este recurso, estando ligada a fatores não só ambientais, mas também, económicos e sociais, gerando novos empregos e contribuindo para uma melhor gestão florestal e de resíduos provenientes de atividades agrícolas.

## 1.2 Motivação e objetivos

A motivação para a realização deste trabalho surge da necessidade de estudar processos que permitam utilizar as tipologias de biomassa residual que, devido à sua composição, apresentam limitações no processo de combustão. Desta forma, o processo de pirólise surge como uma alternativa, mas, apesar da sua relevância, não é ainda muito utilizado a nível industrial e, por isso, deve ser alvo de estudo, de forma a ser desenvolvido e otimizado.

É, portanto, essencial conhecer que tipos de biomassa residual existem no território português, bem como a sua composição físico-química. Assim, será possível determinar aqueles que terão menos interesse de utilização no processo de combustão para a obtenção de energia, e que poderão ser utilizados em processos alternativos, como a pirólise.

Desta forma, o trabalho realizado nesta dissertação surge com três principais objetivos. O primeiro consiste em fazer uma seleção de espécies de biomassa residual que poderão ser relevantes, no âmbito do processo de pirólise, em Portugal Continental. O segundo, em estudar o processo de pirólise lenta das tipologias de biomassa selecionadas para diferentes condições operatórias (temperatura pico e taxa de aquecimento), de forma a perceber quais as condições que maximizam a produção de carbonizado. O terceiro

objetivo, consiste na caracterização e análise físico-química do carbonizado produzido, mais concretamente, análise imediata (humidade, teor de cinzas, teor de voláteis e carbono fixo), elementar (CHNSO), e poder calorífico.

### **1.3 Estrutura da dissertação**

Esta dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos que, de seguida, serão sintetizados.

O capítulo 1 corresponde à introdução, e nele é feito o enquadramento do tema da dissertação, definidos a motivação e objetivos, e apresentada a estrutura do documento.

Já no capítulo 2, é apresentado o estado de arte em relação à biomassa, sendo referidos conceitos relacionados com esta temática e feita uma recolha de informação sobre a disponibilidade de biomassa residual em Portugal. São, também, analisadas as propriedades das principais tipologias de biomassa, tendo como base um estudo anteriormente realizado sobre análises imediata e elementar de várias espécies. Desta forma, é possível identificar algumas tipologias de biomassa residual que poderão ter limitações quando usadas no processo de combustão sendo, portanto, relevantes no âmbito deste trabalho para realização do processo de pirólise lenta.

Torna-se, assim, essencial identificar os processos de conversão termoquímica (combustão, gasificação e pirólise) que poderão ser utilizados para valorização de biomassa residual. No capítulo 3 estes são, então, explicados e é dado especial foco ao processo de pirólise, por ser o processo utilizado na realização deste estudo, e são exploradas as condições operatórias típicas deste processo, e os produtos que podem dele resultar.

A metodologia é apresentada no capítulo 4, servindo para explicar o procedimento experimental utilizado durante este estudo. Inicialmente, é feita uma preparação das amostras a pirolisar e é explicado o procedimento que implica a sua recolha, pré-tratamento e análise imediata e elementar. É, depois, representado o reator utilizado para o processo de pirólise, bem como a forma como o seu controlador foi calibrado para que exista um bom controlo da temperatura no reator (nomeadamente o controlo da taxa de aquecimento desejada e temperatura de pico a um determinado tempo de residência requerido). São, então, definidas as condições operatórias a analisar ao longo do estudo e, posteriormente, definido o processo de cálculo para a caracterização do processo, ou seja, a forma como é calculado o rendimento dos vários produtos e feito o balanço mássico do sistema. Uma vez que o último objetivo do procedimento experimental é a obtenção de carbonizado, é realizada a caracterização do carbonizado obtido para as várias condições operatórias, sendo determinados parâmetros como a análise imediata e elementar, e poder calorífico. Por fim, é apresentada a metodologia de recolha de gases não condensáveis para determinadas condições operatórias.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos e respetiva discussão e, por último, no capítulo 6, as conclusões obtidas tendo por base o capítulo 5.

## 2 Biomassa

Biomassa como madeira, folhas e resíduos de pecuária foi, desde cedo, utilizada no dia a dia das pessoas e considerada um recurso energético essencial para a sua subsistência. Apesar dos combustíveis fósseis terem vindo, desde a revolução industrial, a substituir a utilização de biomassa em áreas urbanas, atualmente esta tem vindo a tornar-se novamente numa opção atrativa para a indústria da energia (Li *et al.*, 2017a).

Segundo a Comissão Europeia (CE, 2004), “a biomassa corresponde à matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos. Inclui, assim, os produtos, subprodutos e resíduos da agricultura, silvicultura e indústrias relacionadas, bem como as frações não fossilizadas e biodegradáveis dos resíduos industriais e municipais. A biomassa inclui ainda os gases e os líquidos recuperados a partir da decomposição de matéria orgânica não fossilizada e biodegradável. Quando queimada para produção de energia, a biomassa é referida como combustível de biomassa”.

A biomassa residual é constituída por materiais que são descartados e que são derivados ou têm a sua origem em biomassa virgem, sendo gerada por atividades de origem antropogénica, mas também, por eventos naturais (Fantini, 2017).

Ferreira *et al.* (2009) demonstraram que em Portugal existe uma quantidade substancial de biomassa derivada de atividades de manutenção florestal que não é valorizada e que, no entanto, apresenta um elevado potencial energético que poderia contribuir significativamente para a produção de bioenergia.

Assim sendo, no âmbito deste trabalho, têm especial relevância a biomassa florestal residual e a agrícola que são definidas pelo Decreto-Lei nº 64/2017 de 12 de junho como:

“Biomassa florestal residual” corresponde à fração biodegradável dos produtos e desperdícios resultantes da instalação, gestão e exploração florestal (cepos, toças, raízes, folhas, ramos e bichadas), do material lenhoso resultante de cortes fitossanitários e de medidas de defesa da floresta contra os incêndios, e do controlo de áreas com invasoras lenhosas, excluindo os sobrantes das indústrias transformadoras da madeira (designadamente cascas, restos, aparas e serradura);

Já a “Biomassa agrícola residual” consiste no material residual da atividade agrícola e da indústria agroalimentar, onde se incluem, nomeadamente, sobrantes das cadeias de valor de cereais (milho, trigo, cevada, girassol, etc.), do arroz, dos pomares, do olival, da vinha, e de outras atividades agroindustriais (desde que resultantes da preparação da matéria-prima) e ainda os provenientes das explorações pecuárias.

Em Portugal, a biomassa é considerada um recurso apto para a conversão termoquímica (GTB, 2013) apresentando algumas vantagens em relação aos combustíveis fósseis, mas também algumas limitações, conforme explorado na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** – Principais vantagens e limitações da utilização da biomassa como combustível (adaptado de GTB, 2013 e de Saidur *et al.*, 2011).

Vantagens	Limitações
<ul style="list-style-type: none"> <li>- A biomassa é considerada uma fonte de energia renovável e permite um balanço de emissões de CO<sub>2</sub> nulo;</li> <li>- Normalmente tem um baixo conteúdo em C, S e N;</li> <li>- Normalmente tem uma concentração alta de matéria volátil, H, Mg, O e P;</li> <li>- Permite a redução da dependência energética do país;</li> <li>- Regularidade da produção e possibilidade de modulação (maior controlo na produção de eletricidade);</li> <li>- Possibilidade de gestão integrada das florestas (se assegurada de forma sustentável), diminuindo o risco de incêndio;</li> <li>- Possibilidade de aproveitamento de resíduos industriais, como lamas biológicas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Apesar de renovável, se não for um recurso bem gerido pode ser colocado em risco;</li> <li>- Normalmente tem valores altos de humidade, Cl, K, Na e Mn;</li> <li>- Menor poder calorífico em comparação com os combustíveis convencionais;</li> <li>- Maior probabilidade de emissão de partículas para a atmosfera;</li> <li>- Inexistência de um sistema de recolha de biomassa residual para valorização;</li> <li>- Necessidade de armazenamento e de operações de recolha e transporte da biomassa;</li> <li>- A pressão sobre o recurso poderá aumentar consideravelmente o seu custo, comprometendo a rentabilidade de projetos que prevejam a sua utilização;</li> <li>- As fontes de biomassa podem ser difusas e não estar disponíveis quando existe uma necessidade de produção de energia.</li> </ul>

Tendo em conta as vantagens associadas à utilização de biomassa, uma possível solução para a redução da dependência energética de Portugal em relação a outros países, é a substituição da utilização de combustíveis fósseis por biomassa residual e, principalmente, biomassa residual florestal e agrícola. Sendo uma fonte de energia versátil, pode ser utilizada no estado puro ou ser processada para a obtenção de biocombustíveis (Nunes *et al.*, 2019).

No entanto, quer a biomassa florestal residual quer a biomassa agrícola são constituídas por uma elevada diversidade de materiais. Desta forma, torna-se essencial saber que materiais são estes e quais as suas principais características, para caracterizar o seu potencial energético. O tipo de biomassa, as suas características físicas e composição química influenciam todo o processo de utilização de biomassa: fornecimento do combustível, sistema de combustão, e emissões sólidas e gasosas. Neste sentido, têm vindo a ser feitos estudos para compreender as características físicas e composição química dos combustíveis de biomassa (Loo & Koppejan, 2008).

Para além disto, é importante ter em consideração que a produção de biomassa residual não corresponde, em quantidade, à biomassa com potencial para aproveitamento em processos termoquímicos. Isto porque, mesmo que a matéria-prima seja gratuita, há necessidade de a recolher, transformar/processar e transportar, o que acarreta custos que podem ser demasiado elevados, não compensando a sua utilização. O transporte é um elemento com custos elevados associados em qualquer processo de produção de energia, sendo esta questão especialmente relevante para a biomassa, devido ao facto de esta ter uma menor densidade energética do que os combustíveis fósseis e, porque muitos locais

onde é recolhida a biomassa são, naturalmente, distantes dos centros populacionais. Para além disto, há, também, a necessidade de existir um local para armazenamento da biomassa e, por vezes, a necessidade de processos de pré-tratamento, como a secagem (Saidur *et al.*, 2011).

## 2.1 Produção de biomassa

A biomassa residual surge de atividades como a manutenção de zonas de matos e floresta, de atividades agrícolas, da recolha de resíduos pelos municípios, do tratamento de águas residuais ou de atividades como a pecuária (Saidur *et al.*, 2011).

As atividades relacionadas com a floresta, são aquelas que produzem uma maior quantidade de biomassa. Mundialmente, as florestas produzem anualmente cerca de 65 mil milhões de toneladas de biomassa em base seca, o que corresponde a cerca de  $1,2 \times 10^{12}$  GJ, isto é, mais de quatro vezes as necessidades primárias de energia a nível mundial (García *et al.*, 2012).

Ferreira *et al.* (2009) estimou que, em Portugal, existe uma produção de biomassa com potencial de produção de energia de cerca de 26 336 GWh/ano e esta pode ser de diversas origens, como discriminado na Tabela 2.2. De forma a perceber como é que este potencial energético se traduz em massa, foi utilizado um valor de PCI médio da biomassa de 17 MJ/kg em base seca (Fantini, 2017) e determinada a quantidade de biomassa proveniente das várias atividades.

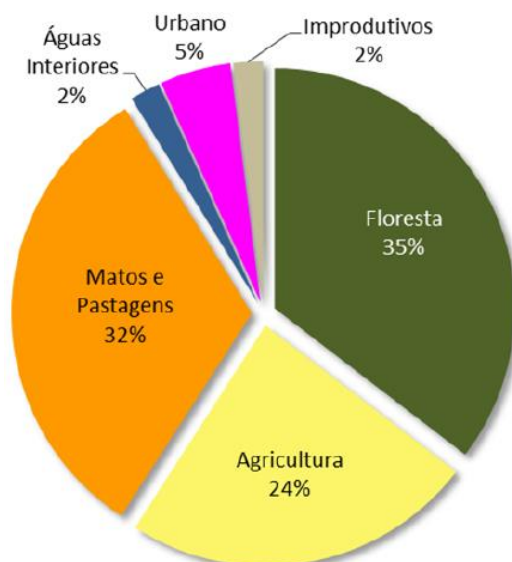
**Tabela 2.2** – Energia potencial estimada da biomassa, por fontes, em Portugal (adaptado de Ferreira *et al.*, 2009) e correspondência média em massa.

Origem da biomassa	Potencial [GWh/ano]	Quantidade [kton/ano]
Pecuária	1 073	227
Floresta	11 573	2 451
Agricultura	3 580	758
ETAR's	628	133
Aterros	1 104	234
Culturas energéticas	8 378	1 774
Total	26 336	5 577

Como é possível verificar na Tabela 2.2, as atividades relacionadas com a floresta e a agricultura são as que têm um maior potencial de produção de biomassa de origem residual em Portugal. A biomassa com origem nas atividades de pecuária é, normalmente, utilizada na produção de biogás. No tratamento de águas residuais existe a produção de lamas biológicas. Já nos aterros, são depositadas elevadas quantidades de biomassa que poderia ser utilizada, alternativamente, para a produção de energia. Para além da biomassa residual, pode também ser utilizada biomassa que foi produzida para esse mesmo efeito através de culturas energéticas (Ferreira *et al.*, 2009).

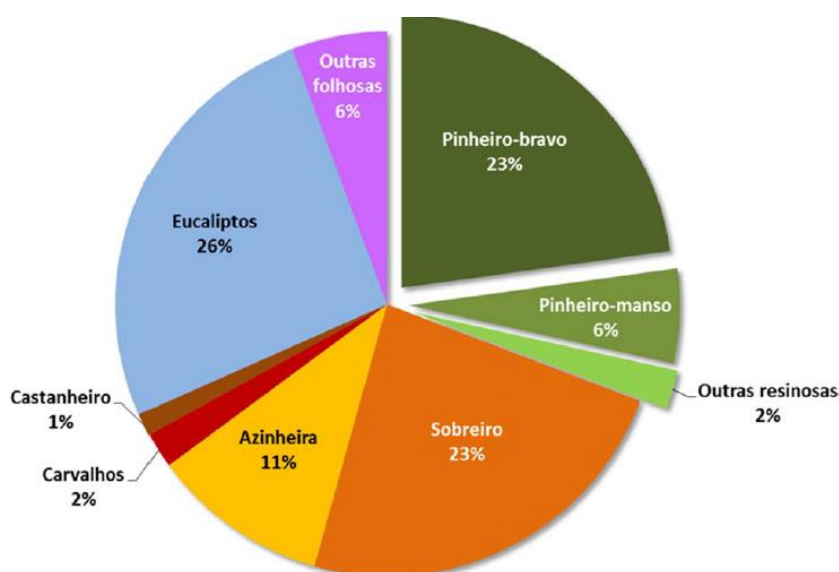
### 2.1.1 Biomassa florestal residual em Portugal

Segundo a Direção-Geral do Território, conforme o 6º Inventário Florestal Nacional correspondente ao ano de 2010, em Portugal, cerca de 35% do território corresponde a florestas, seguindo-se os matos e pastagens com 32% (correspondendo os matos a 52% desta classe) e a agricultura com 24% do território nacional (Figura 2.1).



**Figura 2.1** – Distribuição dos usos do solo em Portugal continental para 2010 (ICNF, 2013).

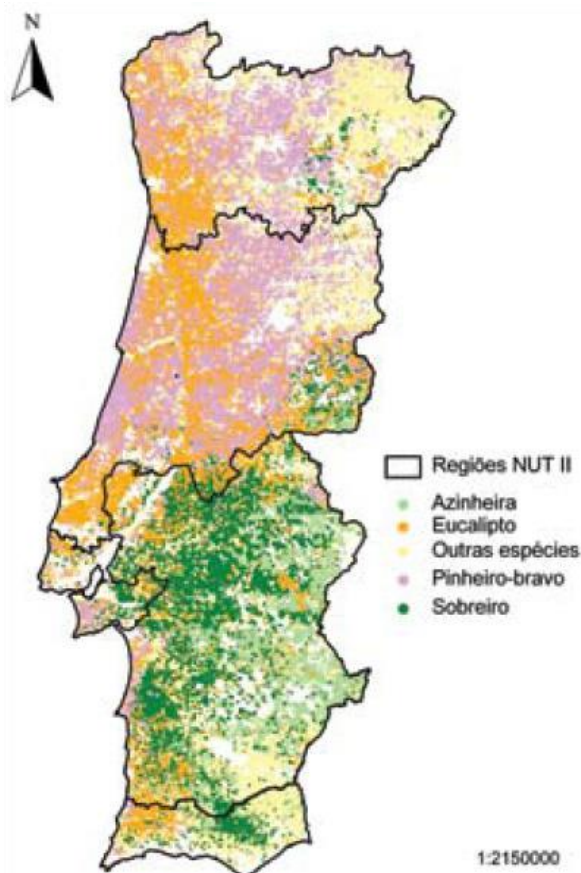
As áreas de floresta incluem as superfícies arborizadas (correspondente aos designados povoamentos florestais) e as superfícies temporariamente desarborizadas (superfícies ardidas, cortadas e em regeneração). A espécie dominante na área ocupada por floresta é o eucalipto, que corresponde a cerca de 812 mil ha (26% da floresta portuguesa), seguindo-se o sobreiro (737 mil ha, 23%) e o pinheiro-bravo (714 mil ha, 23%). A área ocupada por espécies resinosas corresponde a 31% da floresta portuguesa, sendo a restante (69%) ocupada por espécies folhosas (Figura 2.2).



**Figura 2.2** – Distribuição das áreas totais por espécies/grupo de espécies florestais (ICNF, 2013).

Para além da sua disponibilidade, é essencial perceber quais destas espécies têm interesse para as práticas de silvicultura e qual a sua distribuição no território português.

Em Portugal, as espécies de árvores que são alvo deste interesse, e que têm vindo a suprir as necessidades de biomassa florestal são o Eucalipto com cortes de 10 anos (*Eucalyptus globulus*), o Pinheiro Bravo com cortes de 43 anos (*Pinus pinaster*), o Pinheiro Manso com cortes de 43 anos (*Pinus pinea*), a Azinheira (*Quercus ilex*) e o Sobreiro (*Quercus suber*) com cortes de 9 anos (Faias, 2009 e Lopes *et al.*, 2013). A distribuição destas espécies no território português pode ser vista na Figura 2.3.



**Figura 2.3** – Distribuição espacial por regiões NUT II das espécies azinheira, eucalipto, pinheiro bravo, sobreiro e outras espécies (ICNF, 2013).

Tendo em conta os dados fornecidos pelo 5º Inventário Florestal Nacional (ICNF, 2007), é possível verificar como é que esta distribuição se transpõe em termos de área para as várias regiões, bem como a percentagem de cada espécie existente em cada área (Tabela 2.3). Os resultados obtidos confirmam a distribuição demonstrada na Figura 2.3 e indicam que, na região Norte, a espécie dominante é o pinheiro bravo, tal como na região centro. Já na região de Lisboa, Alentejo e Algarve, a espécie que ocupa maior área é o sobreiro.

**Tabela 2.3** – Distribuição das várias espécies de árvores em Portugal Continental. Baseada nos dados do 5º Inventário Florestal Nacional (ICNF, 2007).

Regiões NUT II	Eucalipto		Pinheiro Bravo		Azinheira		Sobreiro		Acácia		Outras	
	ha	%	Há	%	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%
Norte	128209	22,2	259275	44,9	7013	1,2	11935	2,1	401	0,1	170379	29,5
Centro	357805	33,9	544585	51,6	22408	2,1	45221	4,3	2676	0,3	85838	8,1
Lisboa	15551	22,9	15924	23,5	51	0,1	23610	34,8	946	1,4	12659	18,7
Alentejo	212900	15,8	59262	4,4	370192	27,4	601906	44,6	50	0,004	104874	7,8
Algarve	25049	20,6	5973	4,9	13215	10,9	33250	27,3	25	0,02	44166	36,3
Portugal Continental	739514	23,3	885019	27,9	412879	13,0	715922	22,6	4098	0,1	417916	13,2

Considerando que a produção anual de biomassa de cada espécie corresponde ao acréscimo médio anual (AMA) de cada povoamento, é possível determinar qual a produção média anual de biomassa pelas principais espécies de árvores (Tabela 2.4). Considerando os dados do IFN5 (ICNF, 2007), que indicam os valores de acréscimo médio anual de cada povoamento em tonelada por hectare, e a área ocupada pelo respetivo povoamento, é possível determinar qual a produção de biomassa anual aproximada das principais espécies de árvores através da Equação 2.1.

$$\text{Produção anual [ton/ano]} = \text{AMA [ton/ha \cdot ano]} \times \text{área [ha]} \quad (\text{Equação 2.1})$$

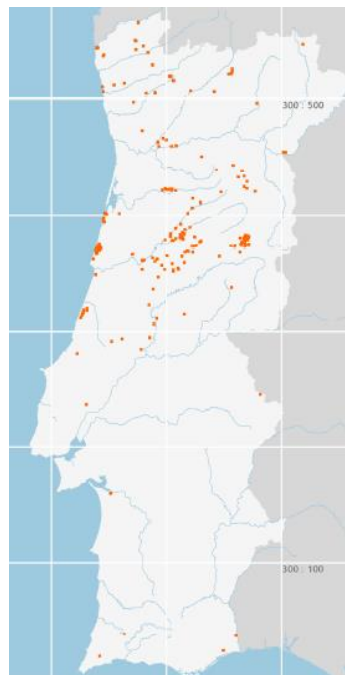
**Tabela 2.4** – Produção média anual de biomassa pelas principais espécies de árvores em kton.

Eucalipto	Pinheiro Bravo	Azinheira	Sobreiro
1221	1187	224	696

A acácia, apesar de ocupar uma menor fração do território, tem elevada importância no contexto da biomassa residual florestal uma vez que é considerada, pelo Decreto-Lei nº 565/99, de 21 de dezembro como uma espécie invasora, sem interesse para a arborização. Como é possível observar na Figura 2.4, os seus principais focos encontram-se essencialmente, pelo norte e centro do país, em especial na faixa litoral, sendo escassas a sul do Tejo.

Atualmente, várias espécies de acácia têm comportamento invasor em Portugal, nomeadamente, *A. dealbata*, *A. longifolia*, *A. melanoxylon*, *A. mearnsii*, *A. saligna*, *A. cyclops*, *A. pycnantha*, *A. retinodes* e, de forma mais limitada, também *A. karro*. Estas espécies encontram-se dispersas no território e promovem prejuízos a nível ambiental e económico em Portugal (Gil, 2017).





**Figura 2.4** – Principais localizações de acácia em Portugal Continental em 2010 (Fernandes *et al.*, 2013).

O sucesso das espécies de acácia como invasoras é atribuído, principalmente, às altas taxas de crescimento destas plantas, à produção de sementes em grande quantidade, e ao facto de terem uma grande longevidade no solo e alta eficiência de dispersão (Marchante *et al.*, 2003).

A metodologia que deve ser utilizada para o controlo de espécies de acácias invasoras deve ser seleccionada de acordo com as características das espécies e da área invadida, origem e fase de crescimento das plantas, recursos disponíveis, etc. Em plantas já desenvolvidas, algumas das metodologias de controlo mais eficazes são o arranque ou o corte (Wilson *et al.*, 2011), dando origem a biomassa residual florestal.

Para além da biomassa residual florestal que é possível obter através da exploração e/ou controlo das várias espécies de árvores é, também, obtida através da manutenção das zonas de matos. Como é possível verificar na Figura 2.1, 32% do território português corresponde a matos e pastagens, que inclui diversas espécies arbustivas.

Não existe uma definição exata para arbustos, uma vez que as características, apresentadas por diversos especialistas de botânica, variam muito. No entanto, de uma forma geral e consensual, a biomassa arbustiva, designada vulgarmente por mato, é caracterizada por plantas lenhosas, cuja altura é menor que cinco ou seis metros (menor porte em relação às árvores) e, normalmente, apresenta ramos desde junto ao solo (Silva, 2009).

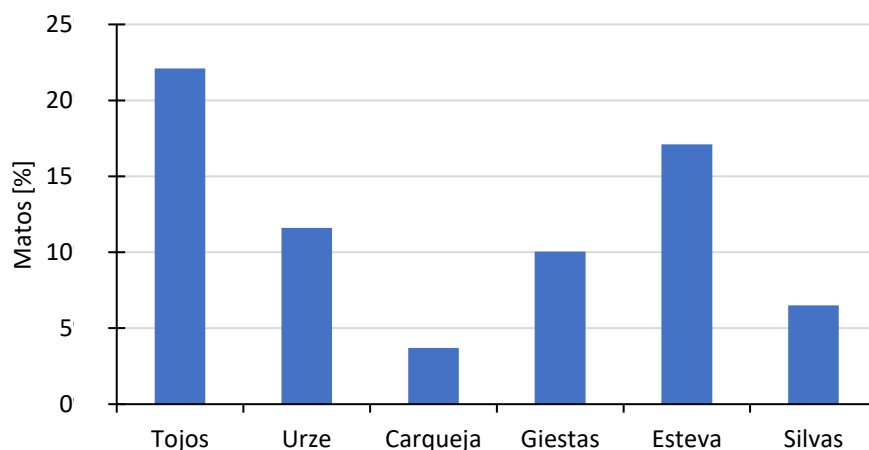
De forma geral, as espécies arbustivas mais comuns em Portugal são as espécies de tojo (*Ulex europaeus*, *Ulex micranthus* e *Ulex minor*), as urzes (diversas espécies da família Ericaceae), a carqueja (*Pterospartum tridentatum*), as giestas (diversas espécies da ordem *Cytisus* e *Genista*), as estevas (*Cistus ladanifer* e *Cistus populifolius*) e as silvas (diversas espécies da ordem *Rubus*) (Silva, 2009). Através dos dados fornecidos no 5º Inventário Florestal Nacional, foi possível verificar qual a percentagem destas principais espécies de

matos de acordo com os principais povoamentos florestais (Tabela 2.5). É notável, desta forma, que o tojo é a espécie que aparece com maior frequência na maioria dos povoamentos.

**Tabela 2.5** – Percentagem de espécies de matos mais comuns segundo os principais povoamentos florestais. Baseada nos dados do 5º Inventário Florestal Nacional (ICNF, 2007).

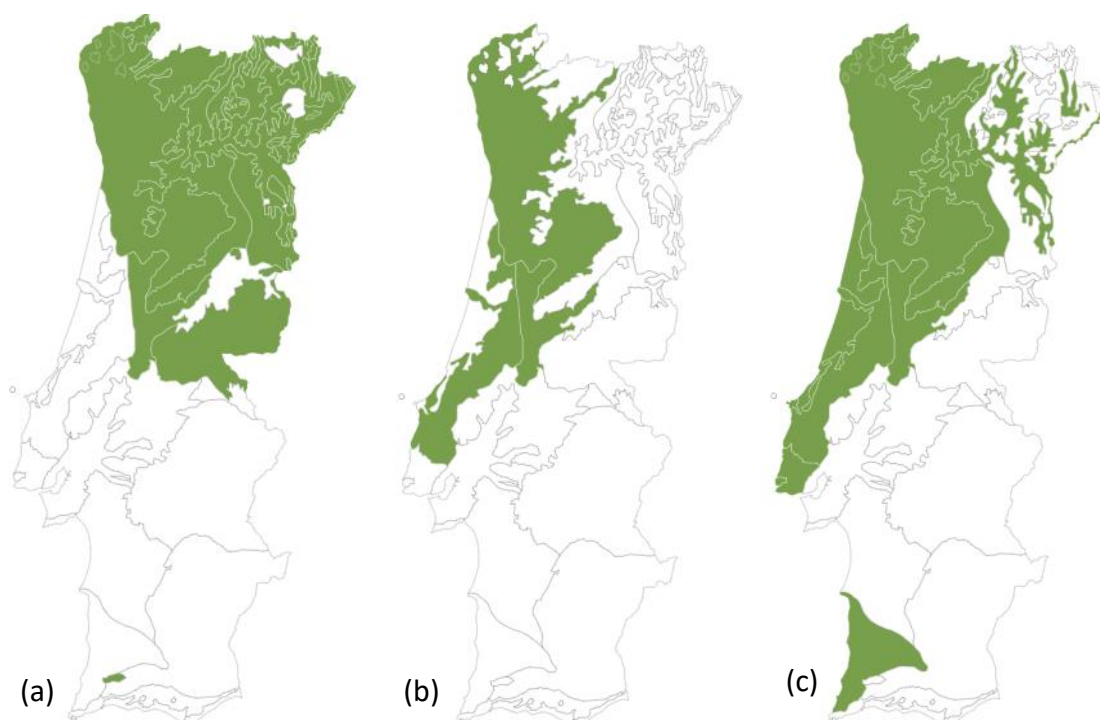
		Povoamento				Média
		Pinheiro bravo	Eucalipto	Sobreiro	Azinheira	
Matos	Tojo	36,6	31,6	15,0	5,2	22,1
	Urze	16,0	17,4	6,0	7,0	11,6
	Carqueja	6,2	7,2	1,2	0,2	3,7
	Giesta	10,4	3,6	17,2	9,0	10,1
	Esteva	13,8	14,6	21,6	18,4	17,1
	Silva	5,4	6,2	5,8	8,6	6,5

O tojo é, assim, a espécie que, em média, está presente na maioria dos povoamentos florestais, como é possível verificar através da Figura 2.5.



**Figura 2.5** – Percentagem média da presença das espécies de matos mais comuns em território florestal.

O tojo está presente numa larga extensão de Portugal Continental (Figura 2.6) sendo predominante, essencialmente, na zona norte e litoral. É considerado uma espécie invasora nos Açores e na Madeira, introduzida a partir de Portugal Continental onde é nativa (Invasoras, 2016).



**Figura 2.6** – Distribuição da espécie tojo em Portugal Continental: *Ulex europaeus* (a), *Ulex micranthus* (b) e *Ulex minor* (c) (UTAD, 2019).

Embora legalmente não seja considerada invasora em Portugal, revela, no entanto, comportamento invasor em algumas localizações. Desta forma, tem impactos nos ecossistemas, uma vez que forma manchas densas que impedem o desenvolvimento de outras espécies, diminuindo, assim, a diversidade de espécies devido à competição, provocando, também, impactos a nível económico, uma vez que implica custos elevados em aplicação de medidas de controlo. As metodologias utilizadas para o controlo do tojo, incluem controlo físico-químico (as plantas adultas são cortadas e as touças tratadas com glifosato), controlo químico (pulverização com herbicidas) ou utilização de fogo controlado, que remove os arbustos, mas estimula a germinação das sementes (Invasoras, 2016). O controlo físico desta espécie, poderá, assim, originar biomassa residual com possível potencial de aproveitamento energético.

De forma sintetizada, a Tabela 2.6 mostra as quantidades de biomassa florestal existentes em Portugal de acordo com o tipo de resíduo e faz a distinção entre os valores de biomassa residual florestal que são produzidos e a sua disponibilidade efetiva. Assim, é possível concluir que, em Portugal, a quantidade de biomassa florestal residual disponível é de aproximadamente 2,0 milhões de toneladas por ano, excluindo resíduos da indústria madeireira.

A discrepância entre os valores de biomassa florestal produzida e disponível deve-se ao facto de apenas uma parte diminuta destes resíduos ser economicamente viável para a produção de energia. Além disso, para garantir a sustentabilidade da exploração florestal, recomenda-se que parte dos resíduos seja reintegrada em solos florestais (Ferreira *et al.*, 2017).

**Tabela 2.6** – Biomassa florestal residual em Portugal (GTB, 2013).

Resíduos	Produção [Mton/ano]	Disponibilidade potencial [Mton/ano]
Matos (incultos)	4,0	-
Matos (sob-coberto)	1,0	0,6
Produção de lenhas	0,5	-
Ramos e bicadas	1,0	1,0
Biomassa proveniente de áreas ardidas	-	0,4
<b>Total</b>	<b>6,5</b>	<b>2,0</b>

Existe, portanto, em Portugal, um diferencial entre a disponibilidade potencial e a disponibilidade efetiva de resíduos nas florestas. Dadas as difíceis condições orográficas de grande parte do território, a reduzida rede viária da área florestal, os elevados custos de extração e de transporte dos resíduos florestais, tem-se consciência de que em muitas situações só uma pequena porção destes resíduos terá viabilidade económica para ser aproveitada para produção de energia (DGFF, 2010).

Em Portugal, as práticas de gestão florestal para a prevenção de incêndios têm-se mostrado insuficientes, na medida em que, entre outros aspetos, existe falta de limpeza e recolha de resíduos florestais e matos (Gomes, 2006). Desta forma, a recolha e valorização de biomassa residual florestal poderá ser uma medida auxiliar da prevenção de incêndios florestais.

### 2.1.2 Biomassa agrícola residual em Portugal

Outra fonte importante de biomassa é o setor agrícola, no qual os resíduos do desbaste de vinha, indústria vitivinícola, olivicultura, poda de pomares de árvores de fruto, resíduos de azeitona remanescentes da produção de azeite, etc., podem ter um considerável interesse de exploração. Portugal tem um elevado potencial no que diz respeito à disponibilidade deste tipo de biomassa e que poderia ser utilizado na produção de energia (Viana *et al.*, 2010).

A biomassa residual agrícola provém, essencialmente, de subprodutos da produção agrícola e da indústria agroalimentar como a vinha, horticultura, produção de azeite, frutos secos, cereais, etc. Palhas de cereais, caroço e bagaço de azeitona resultante de extração de azeite, resíduos sólidos gerados durante a poda de oliveiras e vinhas (folhas e pequenos galhos) ou casca de frutos secos, são alguns exemplos desta biomassa. Alguns destes resíduos são já utilizados para a produção de calor por combustão direta, mas não existem registos de tal uso, o que dificulta a sua contabilização (Ferreira *et al.*, 2017).

Não existem, portanto, fontes oficiais que disponibilizem informação sobre a disponibilidade de biomassa residual agrícola em Portugal. No entanto, os dados

disponíveis permitem uma avaliação das áreas de produção agrícola por espécie ou cultura, sem dados sobre as quantidades de subprodutos e resíduos orgânicos possíveis de ser utilizados para produção de energia (Tabela 2.7). Através da Tabela 2.7, é possível verificar que as principais culturas produzidas em Portugal são as culturas hortícolas, cereais para grão e olival. No entanto, em termos de área agrícola, as principais são o olival, seguindo-se as culturas hortícolas e os cereais para grão.

**Tabela 2.7** – Produção das principais culturas em Portugal Continental em 2017. Baseada nos dados das Estatísticas Agrícolas (INE, 2018).

	Área [ha]	Produção [ton]
Cereais para grão	236 551	1 240 202
Leguminosas para grão	5 380	3 903
Batata	23 735	515 030
Principais oleaginosas	13 460	20 814
Culturas hortícolas	54 241	2 593 206
Principais frutos frescos	43 939	630 349
Frutos pequenos de baga	3 055	29 149
Principais frutos subtropicais	3 744	53 641
Citrinos	20 506	374 413
Principais frutos de casca rija	74 655	54 905
Olival	358 886	876 215
Vinha	178 844	28 302

Existem, no entanto, valores sobre o potencial energético dos resíduos agrícolas em Portugal, no documento do Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas (MADRP, 2005). Estes valores, que tiveram como fonte NUTEK (1993), estão discriminados na Tabela 2.8.

**Tabela 2.8** – Estimativa da energia potencial contida em resíduos agrícolas em Portugal. Baseada em MADRP (2005).

	Energia [pJ]	Potência [GWh]
Palhas de cereais	5,4	1,50
Bagaço de azeitona	0,6	0,17
Resíduos de podas de vinha, fruteiras e oliveira	8,5	2,36
Resíduos de amêndoa e da vinificação	1,8	0,50
<b>Total</b>	<b>16,3</b>	<b>4,53</b>

Os valores presentes na Tabela 2.8 correspondem ao potencial energético da biomassa residual agrícola em Portugal, mas, de forma geral, as palhas de cereais têm como aproveitamento principal a alimentação animal e os resíduos das mesmas são, normalmente, objeto de queima para aquecimento doméstico. A utilização das lenhas de poda é contabilizada como fonte de energia renovável, embora tenha um peso reduzido se comparada com as lenhas de origem florestal (MADRP, 2005).

A produção de azeitona, para além de ocupar a maior área (Tabela 2.7) em Portugal tem, também, um volume de produção bastante significativo. O seu cultivo, associado à produção de azeite resulta, assim, na produção de biomassa residual. Da produção de azeite resulta o bagaço de azeitona, que pode ser considerado como um combustível alternativo em unidades de combustão (Martín-Lara *et al.*, 2019).

Os resíduos resultantes da produção de azeitona e azeite podem, no entanto, ter também relevância noutros processos. Martín-Lara *et al.* (2019) referem que o bagaço de azeitona, ou resíduos similares, podem ser usados de forma eficiente como adsorventes para a remoção de contaminantes em soluções aquosas. El-Sheikh *et al.* (2011) estudaram, para além disso, a sua modificação através do processo de pirólise lenta de forma a melhorar as suas propriedades como adsorvente através da produção de carbonizado.

## 2.2 Propriedades das várias tipologias de biomassa

As propriedades e a qualidade da biomassa como combustível variam de forma significativa dependendo, principalmente, do tipo de biomassa e das tecnologias de pré-tratamento aplicadas (Loo & Koppejan, 2008). Estas propriedades são a base para escolher uma tecnologia apropriada para obter energia. Dependendo destas, um combustível de biomassa pode ser excluído como uma opção para um determinado processo por razões técnicas ou ambientais. As características da biomassa são influenciadas pela sua origem, resultando numa ampla variedade de propriedades de combustível (García *et al.*, 2012).

Desta forma, torna-se essencial caracterizar as várias tipologias de biomassa disponíveis para, assim, concluir se estas têm ou não potencial de uso como combustível ou qual o processo mais adequado para a sua utilização.

No âmbito do projeto “*BiomAshtech - Ash Impacts during thermo-chemical conversion of biomass*”, Lopes & Teixeira (2015) efetuaram o estudo de diversos tipos de biomassa (lenhosa, frutícola e herbácea) com potencial para utilização como biocombustíveis sólidos. Tendo em conta a relevância deste estudo, pelo facto de serem analisadas as várias tipologias de biomassa residual com maior disponibilidade em Portugal, serão considerados os valores por eles obtidos para a realização do presente documento. As amostras estudadas, dentro das tipologias indicadas foram:

- Biomassa Lenhosa: Pinheiro triturado; Casca de pinheiro; Agulhas de pinheiro; Pinhas; Tronco de eucalipto; Casca de eucalipto; Folhas de eucalipto; Tronco e cascas de eucalipto; Resíduos florestais 1; Resíduos florestais 2; Resíduos florestais 3; Resíduos florestais 4; Acácias com mais de 10 mm; Acácias com menos de 10 mm; Tojo com mais de 5 mm; Tojo com menos de 5 mm; e Giesta.
- Biomassa Frutícola: Casca de avelã; Casca de pinhão; Casca de amêndoa; Casca e miolo de amêndoa; Bagaço de azeitona; e Caroço de azeitona.
- Biomassa Herbácea: Canas (topo); Canas (tronco); e Casca de arroz.

### 2.2.1 Análise imediata

A análise imediata é o método mais utilizado para caracterização de biocombustíveis e é definido como a determinação de humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo em amostras de biomassa (García *et al.*, 2012).

Lopes & Teixeira (2015) fizeram esta caracterização utilizando normas europeias (EN) ou normas técnicas (TS) de Biocombustíveis Sólidos, e consideraram que a humidade original de cada amostra não é conhecida, por terem sofrido moagem e secagem natural prévia antes da entrega para o estudo. As amostras de biomassa foram secas a 40 °C e moídas abaixo de 1 mm ou 0,25 mm para caracterização físico-química.

A humidade das espécies vegetais é muito variável consoante a altura da colheita, ou a espécie e fração em estudo, mas, no entanto, podem apontar-se intervalos comuns de 10-60% de humidade natural (Lopes & Teixeira, 2015). Os valores obtidos para os vários parâmetros analisados para as diferentes amostras, bem como o seu poder calorífico inferior (PCI) estão representados na Figura 2.7.

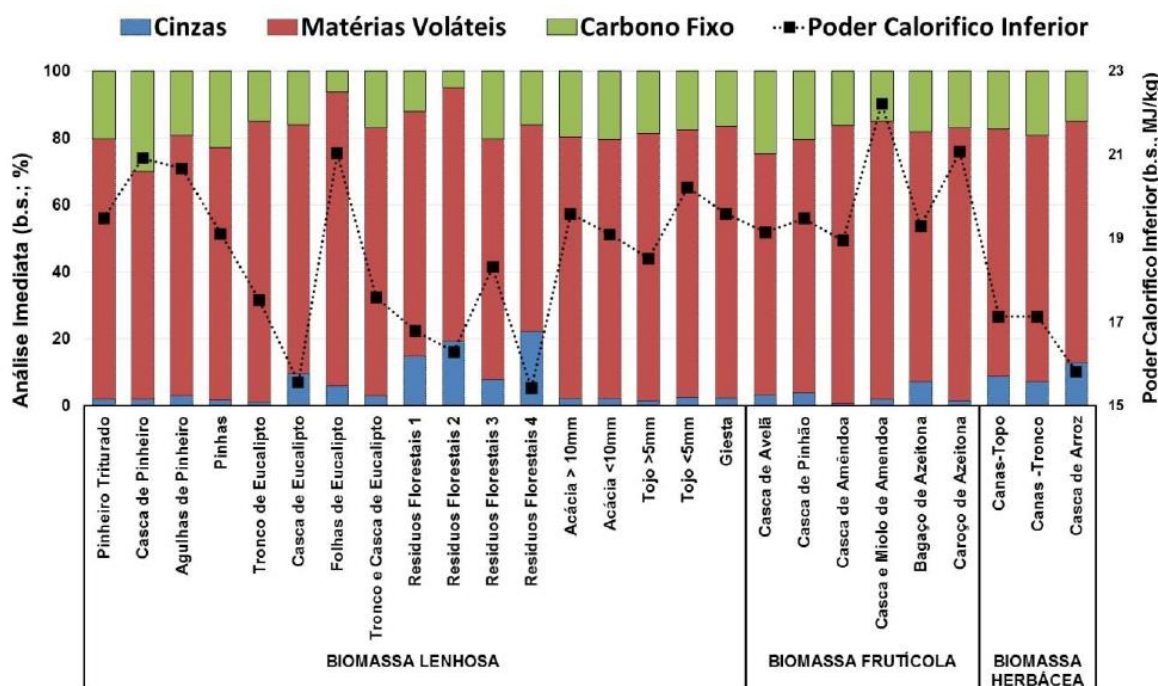


Figura 2.7 – Análise imediata e PCI das biomassas estudadas por Lopes e Teixeira (2015).

Para além da análise imediata, foram determinados os poderes caloríficos inferiores para as várias amostras, tendo sido encontrados valores que variam entre 15,6 e 22,2 MJ/kg bs, valores considerados típicos para a biomassa de origem vegetal. Em relação à análise imediata das biomassas analisadas, foram encontrados valores de matéria volátil entre 68 e 88% bs, carbono fixo entre 5 a 30% bs e cinzas entre 0,5 e 19% bs, valores, mais uma vez, comuns para biomassa de origem vegetal.

Existe, no entanto, uma grande variabilidade nos valores obtidos consoante o tipo de amostra. Como é possível verificar, das várias tipologias de biomassa analisadas, os resíduos florestais são aqueles que apresentam um maior teor de cinzas, seguindo-se a

biomassa herbácea (que inclui canas e casca de arroz). Em relação à biomassa frutícola, o bagaço de azeitona é aquele que apresenta um maior teor de cinzas.

### 2.2.2 Análise elementar

Os elementos mais importantes e que devem fazer parte da análise elementar da biomassa são usualmente o carbono, o oxigénio e o hidrogénio (Salgueiro, 2014). É, no entanto, pertinente analisar os valores de azoto, enxofre e cloro (Patel & Gami, 2012).

Para as amostras de biomassa anteriormente referidas, Lopes & Teixeira (2015) fizeram uma análise da composição elementar, sendo os resultados discriminados na Tabela 2.9.

**Tabela 2.9** – Análise elementar das biomassas estudadas por Lopes & Teixeira (2015).

Amostras			C	H	O	N	S	Cl
			(b.s.. %)	(b.s.. %)	(b.s.. %)	(b.s.. %)	(b.s.. %)	(b.s.. %)
Biomassa Lenhosa	Pinheiro	Triturado	52.12	6.17	39.48	0.33	0.03	0.03
		Casca	64.24	3.68	29.82	0.30	0.04	0.03
		Agulhas	53.10	6.50	36.50	0.80	0.09	0.03
		Pinhas	51.13	5.44	41.43	0.26	0.02	0.05
	Eucalipto	Tronco	48.18	6.16	44.63	<0.2	0.03	0.06
		Casca	44.36	5.43	40.32	0.23	0.03	0.20
		Folhas	53.19	6.42	33.12	1.18	0.02	0.16
		Tronco e Casca	48.18	6.16	44.63	<0,2	0.03	0.05
	Resíduos Florestais	Mistura 1	45.26	5.37	33.60	0.75	0.056	0.12
		Mistura 2	43.81	5.10	30.54	0.88	0.086	0.26
		Mistura 3	45.26	5.37	33.60	0.75	0.06	0.12
		Mistura 4	43.81	5.10	30.54	0.88	0.09	0.26
	Acácia	>10mm	50.17	6.30	40.07	1.08	0.06	0.15
		<10mm	50.62	6.32	39.66	1.04	0.06	0.14
Tojo	>5mm	50.23	6.31	41.25	0.65	0.06	0.11	
	<5mm	51.69	6.67	37.01	1.74	0.14	0.23	
Giesta		51.04	6.39	38.25	1.78	0.06	0.09	
Biomassa Fruticola	Avelã	Casca	52.46	5.68	37.64	0.92	0.05	0.04
		Pinhão	52.54	6.24	36.44	0.80	0.07	0.13
	Amêndoa	Casca	50.36	6.17	42.55	<0.2	0.008	0.009
		Casca e Miolo	55.01	6.82	34.67	1.39	0.056	0.011
	Azeitona	Bagaço	50.99	6.45	33.39	1.51	0.124	0.310
		Caroço	55.05	6.82	36.09	0.58	0.026	0.050
Biomassa Herbácea	Canas	Topo	45.58	5.92	36.87	1.82	0.31	0.57
		Tronco	46.53	6.01	38.70	0.68	0.16	0.74
	Arroz	Casca	43.13	5.37	37.91	0.48	0.06	0.08

A análise foi feita em base seca e todas as biomassas analisadas apresentam teores de carbono entre 43 e 64%, hidrogénio entre 3,7 e 6,8% e oxigénio de 30 a 45%, valores dentro dos níveis comuns para biomassa de origem vegetal. A variabilidade é influenciada pelo teor de cinzas cujo aumento contribui para a diminuição das concentrações de C, H e O.

Os teores de azoto variam entre valores menores do que 0,2 até 1,8%, sendo relativamente baixos, tais como os teores de enxofre que variam de 0,01 a 0,31%. Os teores de cloro apresentam uma maior variabilidade, estando numa gama de 0,01 a 0,74%.



### 2.2.3 Elementos condicionantes do processo de combustão de biomassa

Para os vários elementos constituintes da biomassa, podem ser determinados valores de orientação e faixas de orientação para uma utilização térmica não problemática. A Tabela 2.10 resume os valores orientadores e faixas de orientação para concentrações de elementos relevantes para o processo de combustão, em combustíveis de biomassa e cinzas deles resultantes. Os combustíveis de biomassa dentro das faixas de concentração de orientação dadas, podem ser usados em instalações de combustão sem problemas. Para combustíveis com composições fora das faixas dadas, devem ser considerados requisitos tecnológicos adicionais, de forma a que não ocorram problemas durante o processo (Loo & Koppejan, 2008).

**Tabela 2.10** – Valores orientadores e faixas de orientação para elementos em combustíveis de biomassa e cinzas para utilização térmica não problemática (adaptado de Loo & Koppejan, 2008).

Elemento	Concentração guia no combustível [% bs]	Parâmetro limitante	Combustíveis típicos com valores fora da gama
N	< 0,6	Emissões de NOx	Palha, cereais, erva, bagaço de azeitona
	< 2,5	Emissões de NOx	Madeira residual, placas de fibra
Cl	< 0,1	Corrosão	Palha, cereais, erva, madeira residual, bagaço de azeitona
	< 0,1	Emissões de HCl	Palha, cereais, erva, madeira residual, bagaço de azeitona
	< 0,3	Emissões de PCDD/F	Palha, cereais, madeira residual
S	< 0,1	Corrosão	Palha, cereais, erva, bagaço de azeitona
	< 0,2	Emissões de SOx	Erva, feno, madeira residual
Ca	15-35	Ponto de fusão das cinzas	Palha, cereais, erva, bagaço de azeitona
K	< 7,0	Ponto de fusão das cinzas, deposições, corrosão	Palha, cereais, erva, bagaço de azeitona
	-	Formação de aerossol	Palha, cereais, erva, bagaço de azeitona
Zn	< 0,08	Reciclagem de cinzas, utilização de cinzas	Casca de árvores, lascas de madeira, serrim, resíduos de madeira
	-	Emissão de partículas	Casca de árvores, lascas de madeira, serrim, resíduos de madeira

Elemento	Concentração guia no combustível [% bs]	Parâmetro limitante	Combustíveis típicos com valores fora da gama
Cd	< 0,0005	Reciclagem de cinzas, utilização de cinzas	Casca de árvores, lascas de madeira, serrim, resíduos de madeira
	-	Emissão de partículas	Casca de árvores, lascas de madeira, serrim, resíduos de madeira

A corrosão é definida com a deterioração das propriedades intrínsecas de um material devido à reação com o ambiente envolvente. No processo de combustão, a corrosão pode ser causada diretamente por espécies em fase gasosa, por depósitos, ou por uma combinação de ambos. Estas espécies são consideradas uma questão importante que pode afetar o *design*, tempo de vida e operação de caldeiras, aumentar o seu custo operacional, diminuir a sua eficiência, aumentar as emissões de dióxido de carbono, afetar o comportamento do processo de combustão com temperaturas de combustão mais altas, aumentar óxidos de azoto e monóxido de carbono, bem como reduzir a transferência de calor (Saidur *et al.*, 2011).

As principais contribuições para incrustações, formação de depósitos, e corrosão provêm da composição em cinza da biomassa, bem como dos teores de enxofre e cloro que facilitam a mobilidade de muitos compostos inorgânicos, em particular compostos alcalinos incluindo potássio e sódio, formando silicatos alcalinos a baixas temperaturas (inferiores a 700 °C) proporcionando, assim, uma superfície que favorece a deposição. O sódio e o potássio diminuem o ponto de fusão da cinza e, portanto, podem aumentar a deposição de cinzas e incrustação nas tubagens da caldeira (Saidur *et al.*, 2011).

Segundo Loo & Koppejan (2008), e como é possível verificar na Tabela 2.10, é recomendável que os teores de Cl e S na biomassa sejam inferiores a 0,1%, podendo concentrações superiores levar à corrosão dos equipamentos, bem como à emissão de poluentes como o HCl.

Lopes & Teixeira (2015) analisaram as frações mássicas de Cl e S nas amostras de biomassa referidas, tendo encontrado diversas amostras em que estes valores se encontram fora do limite recomendado. Os resultados obtidos estão representados na Figura 2.8.

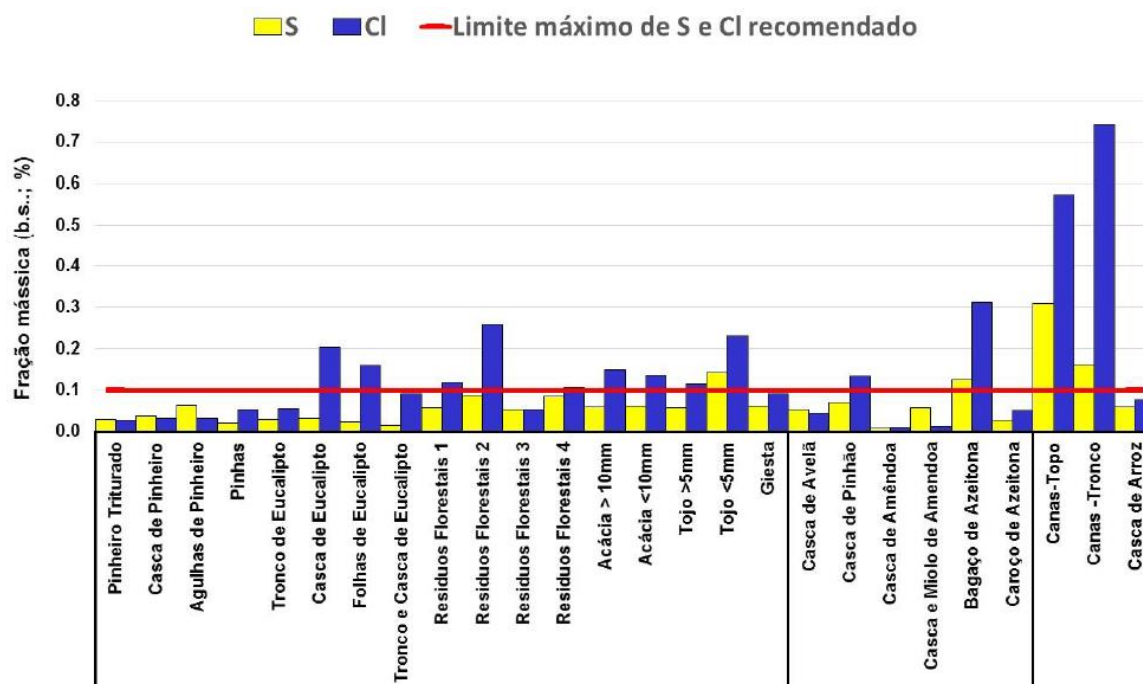


Figura 2.8 – Teores de S e Cl nas amostras estudadas por Lopes & Teixeira (2015).

Como é possível verificar na Figura 2.8, existem várias tipologias de biomassa cujo teor de Cl está acima do limite recomendado de 0,1% bs. É possível, desde logo, identificar as canas, cujo tronco pode ter teores de Cl de cerca de 0,74% e o topo de 0,57%. De seguida, destaca-se o bagaço de azeitona cujo teor em Cl determinado corresponde a 0,31% e, também, o tojo com dimensões inferiores a 5 mm com um teor de 0,23%. A acácia que, como já referido, é uma espécie cuja biomassa residual obtida pode ter um elevado potencial, apresenta também teores de Cl superiores ao limite recomendado.

Relativamente ao teor de S, cujo limite recomendado é, também, 0,1% bs, é possível verificar que as canas (topo seguido do tronco) são, mais uma vez, aquelas que apresentam um teor mais elevado, de 0,31 e 0,16% respetivamente. Por sua vez, também o tojo com dimensões inferiores a 5 mm e o bagaço de azeitona excedem o limite recomendado com teores de 0,14 e 0,12%.

Estas tipologias poderão, assim, ao serem utilizadas no processo de combustão, criar problemas no sistema, nomeadamente a sua corrosão e, também, emissão de poluentes gasosos.

Lopes & Teixeira (2015) analisaram, também, as frações mássicas de Ca e K nas cinzas resultantes das amostras de biomassa referidas. Os resultados obtidos estão esquematizados na Figura 2.9.

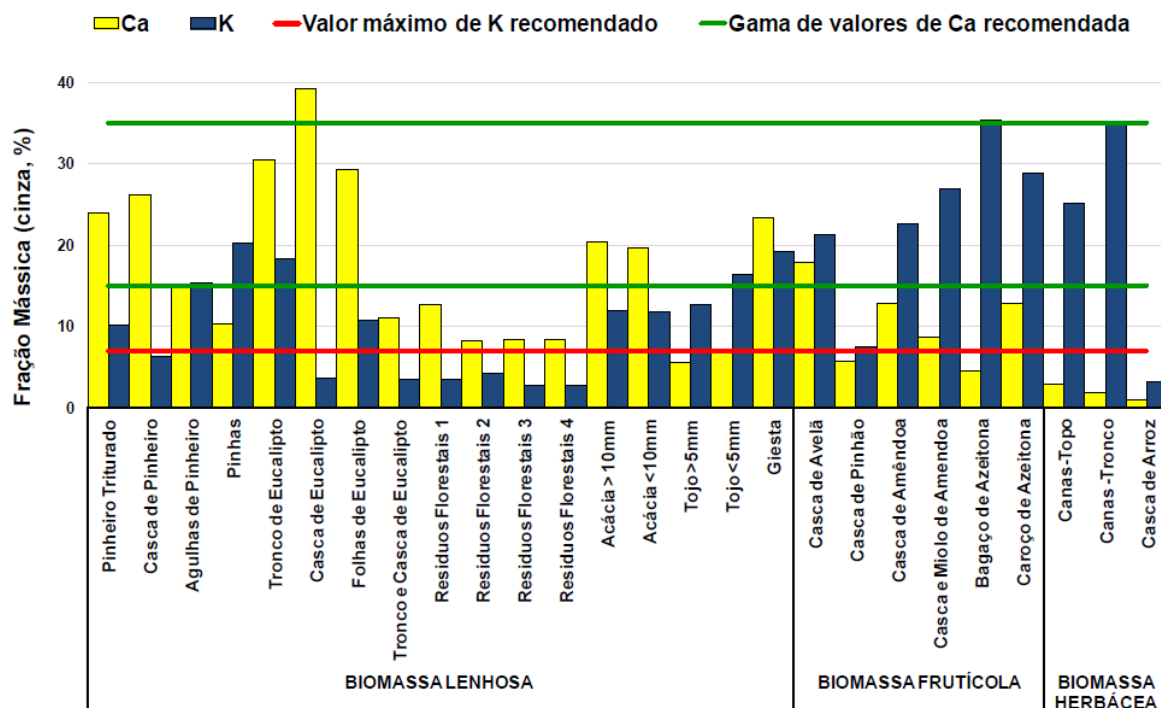


Figura 2.9 – Teores de Ca e K nas cinzas das amostras estudadas por Lopes & Teixeira (2015).

Como referido anteriormente, a presença destes elementos numa gama fora da recomendável, afeta o ponto de fusão das cinzas, provocando deposições e corrosão do material das caldeiras.

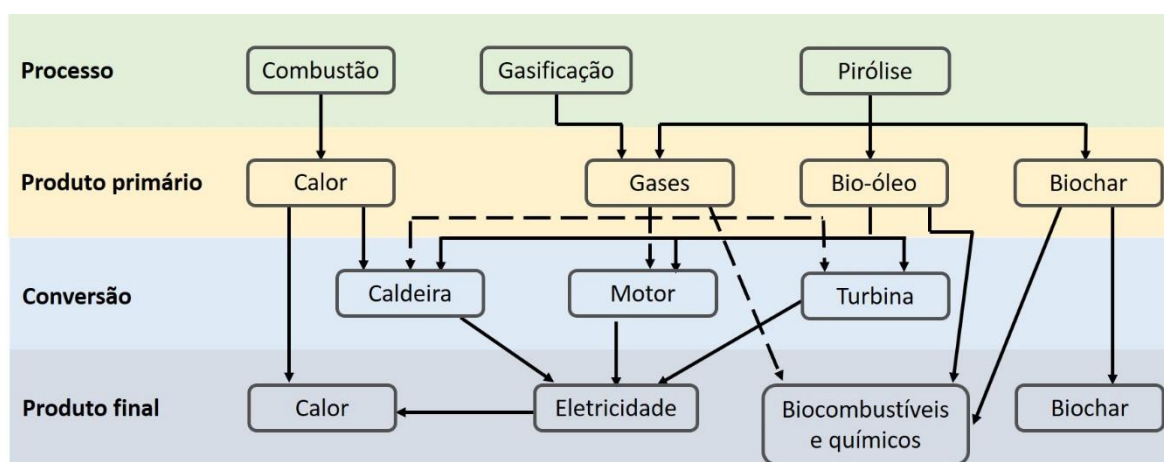
Os materiais já identificados por terem frações mássicas de S e Cl fora da gama recomendada apresentam, como é possível verificar, também teores de K e Ca fora da gama recomendada para estes compostos. As canas, bagaço de azeitona e os tojos apresentaram, todos eles, cinzas com valores de K superiores a 7% e de Ca inferiores a 15%. Relativamente à acácia, apesar das suas cinzas apresentarem teores de Ca entre 15 e 35%, têm, também, teores de K superiores a 7%.

Desta forma, as tipologias de biomassa identificadas, e que poderão ser problemáticas quando utilizadas no processo de combustão, poderão ter interesse de utilização em outros processos de conversão termoquímica, nomeadamente no de pirólise, que será investigado ao longo desta dissertação.

### 3 Processos de conversão termoquímica

Os processos termoquímicos são responsáveis por converter a biomassa em combustíveis com um maior poder calorífico (Phillips *et al.*, 1990). Dentro das tecnologias de conversão termoquímica é possível identificar três processos: a combustão direta, a gasificação e a pirólise.

A Figura 3.1 esquematiza, de forma simplificada, os três processos termoquímicos referidos, indicando os processos imediatos envolvidos e os produtos finais possíveis de obter através de cada um deles. Cada um dos processos é, em seguida, explicado, sendo que a pirólise o é de forma mais detalhada, por ser o processo utilizado no procedimento experimental desta dissertação.



**Figura 3.1** – Processos termoquímicos de conversão de biomassa e respetivos produtos (adaptado de Bridgwater, 2012). Nota: As setas que provêm de “gases” encontram-se a tracejado apenas para que não se confundam com aquelas com que se sobrepõem.

#### 3.1 Combustão

A combustão de biomassa e materiais relacionados é amplamente utilizada comercialmente para obtenção de calor e energia. Este processo está comercialmente disponível e apresenta um risco mínimo para os investidores (Bridgwater, 2003). É a principal forma de obtenção de bioenergia, sendo responsável por cerca de 90% da contribuição para bioenergia a nível global (Loo & Koppejan, 2008).

A combustão é, portanto, usada para converter a energia química armazenada na biomassa em calor, energia mecânica ou eletricidade, através da utilização de diversos equipamentos de processo, como fogões, fornos, caldeiras, turbinas a vapor, turbogeradores, etc. (Ferreira *et al.*, 2009). Este processo é o mais convencional e tradicional na história da atividade industrial, e caracteriza-se pela queima da biomassa a altas temperaturas (800-1000 °C, dependendo do teor de humidade da biomassa) na presença de um agente oxidante (oxigénio ou ar) em excesso em relação à necessidade estequiométrica, de forma a serem garantidas condições ótimas para a combustão completa do biocombustível (Netto, 2008).

Este processo consiste num conjunto de fases sequenciais, que são a secagem, pirólise, gasificação e por fim, a combustão completa (Silva, 2009).

O aquecimento e secagem correspondem à fase em que o combustível é aquecido (<100 °C) e em que a água passa ao estado de vapor (100-150 °C). Em seguida, ocorre a pirólise ou decomposição pirolítica, que ocorre entre os 150-230 °C, na ausência de oxigénio. Estas duas fases são endotérmicas. Depois, surgem reações exotérmicas e que requerem a presença de oxigénio. Dá-se, então, a gasificação do combustível seco, ou seja, ocorre a decomposição térmica do combustível, que começa perto do ponto de ignição, próximo dos 230 °C. A gasificação ocorre, principalmente, na grelha de combustão até aos 500 °C. Já a gasificação do carvão sólido, ocorre sob influência do CO<sub>2</sub>, água e oxigénio, e é gerado monóxido de carbono combustível. Esta fase, que ocorre entre os 500-700 °C, liberta raios de calor que tomam a forma de chama visível. Por último, ocorre a oxidação dos gases combustíveis, a fase final da combustão, que consiste na oxidação de todos os gases combustíveis resultantes dos processos anteriores e que ocorre entre os 700-1400 °C (Netto, 2008).

De forma resumida, a biomassa é queimada diretamente na presença de ar para converter energia química armazenada na biomassa em calor, energia mecânica, eletricidade, etc. É possível queimar qualquer tipo de biomassa, mas, na prática, a combustão é viável apenas para biomassas com humidade até 50% (Goyal *et al.*, 2006). Biomassas com teores de humidade superiores exigem a passagem por um processo de pré-secagem (McKendry, 2002).

As emissões e o manuseamento das cinzas provenientes do processo de combustão continuam a ser as principais limitações deste processo. No entanto, a combustão está amplamente disponível comercialmente e há muitos exemplos de trabalhos bem-sucedidos em toda a América do Norte e Europa, e que utilizam, frequentemente, resíduos florestais, agrícolas e industriais (Bridgwater, 2003).

### **3.2 Gasificação**

A gasificação é, geralmente, definida como a conversão de um material sólido à base de carbono num produto gasoso combustível através do fornecimento de um agente de gasificação a altas temperaturas, normalmente na faixa dos 800 a 900 °C, de forma a que a produção de gás seja otimizada (Twidell, 1998). Permite, portanto, converter materiais carbonáceos em H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, na presença de um agente de gasificação, como o ar ou oxigénio, em quantidades inferiores às estequiométricas (Dai *et al.*, 2015). A gasificação com ar permite obter um gás com um baixo poder calorífico (entre 4 a 7 MJ/Nm<sup>3</sup> bs), enquanto que a gasificação com oxigénio produz um gás com um poder calorífico mais elevado (entre 10 a 18 MJ/Nm<sup>3</sup> bs) (Loo & Koppejan, 2008).

Para além do gás produzido, durante este processo são, também, geradas pequenas quantidades de carbonizado e compostos condensáveis (Dai *et al.*, 2015). Este gás, antes de poder ser utilizado, tem de ser sujeito a uma remoção de contaminantes (alcatrões, partículas de carbonizado, cinzas e compostos alcalinos) (Loo & Koppejan, 2008), levando assim à produção de gás de síntese.

A gasificação ocorre em vários passos sequenciais: secagem para evaporar a humidade da biomassa; pirólise para obtenção de gás, alcatrões ou óleos vaporizados, e um resíduo de carvão sólido; e gasificação, ou oxidação parcial do carvão sólido e alcatrões e gases de pirólise (Bridgwater, 2003). A composição química da biomassa, a configuração do reator, a temperatura de gasificação e a utilização de catalisadores, são aspetos chave para que o processo ocorra com uma alta eficiência energética e de gasificação (Watson *et al.*, 2018).

### 3.3 Pirólise

A pirólise difere da gasificação e da combustão pelas condições de processo e pelo tipo de reações que ocorrem, já que, enquanto que nestes dois processos as reações são, tipicamente, exotérmicas, na pirólise são endotérmicas, o que significa que é necessário fornecer energia ao sistema (Costa, 2006).

Este processo pode ser definido como a decomposição térmica do combustível na ausência de um agente oxidante fornecido externamente (Loo & Koppejan, 2008) e permite a extração de produtos sólidos, líquidos e gasosos (McKendry, 2002).

A pirólise resulta, assim, na formação de três principais produtos: carbonizado (*biochar*), matéria volátil que pode ser condensada para uma fase líquida (bio-óleo), e os restantes gases que são chamados de gases “não condensáveis”, como o CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> (Manyà *et al.*, 2018). A proporção relativa dos diferentes produtos obtidos depende da composição elementar e imediata da mistura inicial e das condições experimentais em que ocorrem as reações (Miranda, 2009). O processo de pirólise é sempre, também, o primeiro passo nos processos de combustão e gasificação, seguido da oxidação total ou parcial dos produtos primários (Bridgwater, 2003).

A degradação térmica da biomassa na ausência de um agente oxidante permite, assim, que os compostos voláteis da matéria-prima carbonosa sólida sejam vaporizados em reações primárias por aquecimento, deixando um resíduo constituído por carvão e cinzas (Bridgwater *et al.*, 2002).

Existem vários fatores que influenciam o rendimento dos produtos, como a temperatura atingida, a taxa de aquecimento, tempo de reação, a pressão ou o tamanho das partículas sujeitas ao processo de pirólise. O fator temperatura de reação é aquele que mais influencia o rendimento dos produtos. A taxa de aquecimento é outro fator que pode condicionar os resultados em processos termoquímicos, podendo alterar a quantidade e o tipo dos produtos finais. Segundo a informação reportada por vários autores. O tempo de residência a que os resíduos estão sujeitos à ação da temperatura é, também, um fator fundamental nos processos de degradação térmica e tem influência no tipo e sequência das reações que ocorrem e, conseqüentemente, nos rendimentos e composição dos produtos. A pressão é outra variável que condiciona os rendimentos e composição dos produtos, a qual depende ainda de diferentes fatores como tipo de reator ou as condições experimentais (entre outros). O tamanho de partícula tem, também, influência na formação dos produtos, uma vez que, em processos termoquímicos, o perfil de temperaturas ao longo do diâmetro da partícula pode influenciar o processo. O tamanho

de partícula afeta, assim, a estabilidade do material na medida em que, grandes gradientes de temperatura na partícula, atuam como barreiras térmicas (Miranda, 2009).

Manyà *et al.* (2018) concluiu que a temperatura pico do processo de pirólise é o fator que mais influencia a estabilidade potencial do carbonizado formado (i.e., o potencial de retenção de carbono). Dhanavath *et al.* (2019) analisaram os parâmetros “temperatura pico”, “tempo de retenção” e “caudal de N<sub>2</sub>” e concluíram que a temperatura é, também, o parâmetro com maior influência na otimização da produção de bio-óleo.

Dependendo da taxa de aquecimento e do tempo de residência (ou temperatura pico), a pirólise pode ser do tipo lenta (convencional) ou rápida. O tipo de pirólise que é utilizado, é escolhido consoante o objetivo é maximizar a produção de carbonizado ou de óleo (Kan *et al.*, 2016). Como é possível verificar na Tabela 3.1, menores temperaturas de pico do processo e tempo de residência longo, favorecem a produção de carbonizado. Já a alta temperatura e o tempo de residência também longo aumentam a conversão de biomassa em gás, e temperatura elevada e tempo de permanência de voláteis curto são ótimos para a produção de líquidos (Bridgwater, 2003). No entanto, os valores identificados na tabela são apenas valores médios, definidos pelo autor. De facto, os termos “pirólise lenta” e “pirólise rápida” são, de certa forma, arbitrários e não têm associados um tempo de reação ou taxa de aquecimento específicos (Mohan *et al.*, 2006).

**Tabela 3.1** – Parâmetros de operação típicos e respetivos produtos dos vários processos de pirólise (adaptado de Jahirul *et al.*, 2012).

Processo de pirólise	Tempo de residência [s]	Taxa de aquecimento	Temperatura pico [°C]	Produtos [% bs]		
				Óleo	Carbonizado	Gás
Lenta	450-550	2-30 °C/min	350-600	30	35	35
Rápida	0,5-10	Até 1000 °C/s	>700	50	20	30

As dimensões da biomassa utilizada podem, também, ser relevantes no rendimento do processo, já que partículas de biomassa mais finas oferecem uma menor resistência ao escape de gases condensáveis, que, portanto, escapam com relativa facilidade antes de sofrerem reações secundárias, resultando num maior rendimento de líquido. Já as partículas maiores, facilitam reações secundárias devido à maior resistência que oferecem ao escape do produto de pirólise primária (Ferreira *et al.*, 2017).

Uma das vantagens da pirólise de biomassa é facto de esta permitir converter a biomassa, que é rica em carbono, em produtos mais estáveis (Krull *et al.*, 2009). Para além de o carbonizado produzido ser constituído por uma matriz rica em carbono, este contém quase todos os compostos inorgânicos presentes na biomassa que alimenta o processo, bem como uma quantidade significativa de subprodutos formados e que ficam retidos na sua estrutura porosa (Czajczynska *et al.*, 2017). Desta forma, permite a utilização de tipos de biomassa que não têm interesse para o processo de combustão, já que não ocorre deposição das cinzas nos equipamentos, que ficam incorporadas no carbonizado.

A complexidade do processo de pirólise de biomassa surge da heterogeneidade da biomassa, não só entre as várias tipologias de biomassa, mas também, dos seus



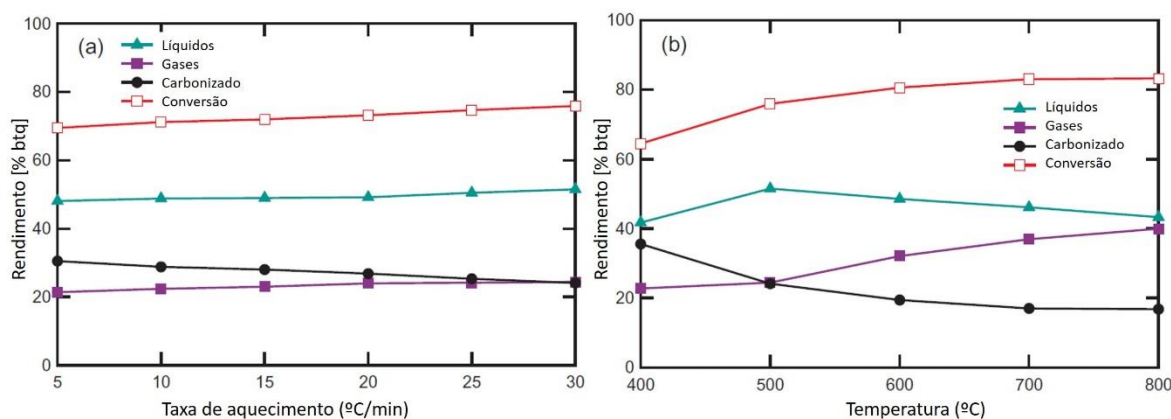
componentes, o que leva a que a decomposição destes envolva diferentes mecanismos e taxas de reação, que também dependem, em parte, das condições de processo e da tipologia do reator utilizado (Ken *et al.*, 2016).

### 3.3.1 Pirólise lenta

A pirólise lenta, ou convencional, tem vindo a ser utilizada há milhares de anos, servindo, essencialmente, para a produção de carvão vegetal (Mohan *et al.*, 2006). As condições utilizadas neste processo favorecem a formação de carbonizado e a redução da quantidade relativa de bio-óleo produzido (Kan *et al.*, 2016). No processo de pirólise lenta, usualmente são utilizados reatores de leito fixo, que têm o objetivo de maximizar a produção de carbonizado (Heidari *et al.*, 2014).

Apesar de o processo de pirólise lenta ser relativamente simples, o rendimento e propriedades dos produtos obtidos (incluindo os do carbonizado) podem ser amplamente afetados pelas condições de operação (temperatura de pico, tempo de residência, pressão e tamanho de partícula). Além disso, a natureza da biomassa também desempenha um papel fundamental na determinação do rendimento e das propriedades do carbonizado produzido (Manyà *et al.*, 2018)

Amini *et al.* (2019) estudaram os efeitos da temperatura pico e da taxa de aquecimento em resíduos de pinheiro, tendo sido obtidos os resultados representados na Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Efeito da taxa de aquecimento (a) e da temperatura pico (b) no rendimento do processo de pirólise lenta (adaptado de Amini *et al.*, 2019).

Para o primeiro estudo, cujos resultados estão apresentados na Figura 3.2a (variação da taxa de aquecimento) foi utilizada uma temperatura pico de 500 °C. É possível verificar que, de forma geral, o rendimento de conversão aumenta, tal como o rendimento de líquidos e gases obtidos. Pelo contrário, o aumento da taxa de aquecimento provoca uma diminuição no rendimento de carbonizado obtido, que diminui de 30,5 para 24,1% btq. Os resultados deste estudo mostram, assim, que as variações na taxa de aquecimento provocam uma variação pouco significativa no rendimento de líquidos obtidos no processo de pirólise desta tipologia de biomassa, mas um maior impacto no rendimento de carbonizado.

No segundo estudo (Figura 3.2b) foi analisado o efeito da temperatura pico no processo de pirólise. É possível verificar que a taxa de conversão da biomassa aumenta com o aumento da temperatura, devido ao facto de aumentar a energia disponível para quebrar as ligações da biomassa. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 30 °C/min e foi possível verificar que o rendimento da fase líquida não sofreu uma alteração significativa com o aumento da temperatura, no entanto, o rendimento do carbonizado diminuiu e o de gases não condensáveis aumentou.

Por outro lado, Dhanavath *et al.* (2019) fizeram um estudo semelhante, utilizando resíduos de sementes da planta *Azadirachta indica*, e concluíram que o rendimento máximo de líquidos de 52,1% é obtido para uma temperatura pico de 512,5 °C, utilizando um tempo de retenção de 60 minutos e um caudal de N<sub>2</sub> de 0,5 L/min. Por outro lado, o rendimento de carbonizado obtido foi inversamente proporcional à temperatura. Desta forma, o rendimento máximo de 42,92% foi obtido a 450 °C para um tempo de retenção de 30 minutos e um caudal de N<sub>2</sub> de 0,3 L/min.

Tendo em conta os estudos analisados, como é possível verificar, a produção de carbonizado é, de forma geral, favorecida pela utilização de taxas de aquecimento e temperaturas pico mais baixas, o que explica a preferência pela pirólise lenta em situações em que o objetivo é maximizar a quantidade de carbonizado obtido.

### 3.3.2 Pirólise rápida

Na pirólise rápida, a decomposição da biomassa ocorre muito rapidamente e gera, principalmente, vapores e aerossóis, e algum carbonizado e gás. Os vapores e aerossóis são condensados e formam um líquido homogéneo com uma cor castanha escura e que tem um poder calorífico de cerca de metade do valor do óleo combustível convencional. Um alto rendimento de líquido é obtido com a maioria dos tipos de biomassa que contêm um elevado teor cinzas (Bridgwater, 2012). Para que o processo de pirólise rápida ocorra com um elevado rendimento, é essencial que a biomassa seja exposta, rapidamente, a elevadas temperaturas, sendo minimizada a sua exposição a temperaturas mais baixas e que favorecem a formação de carbonizado. Uma forma de atingir este objetivo é através da utilização de partículas pequenas, de forma a que não existam diferenças significativas entre a temperatura da sua superfície e o seu interior (Bridgwater, 2003).

O processo de pirólise rápida tem vindo a ser estudado com recurso a diferentes tecnologias, diferentes configurações dos reatores, de forma a que sejam melhoradas as condições de operação (Bridgwater & Peacocke, 2000). Desta forma, a tecnologia mais utilizada consiste em reatores de leito fluidizado, principalmente borbulhantes, mas também circulantes e transportados (Bridgwater *et al.*, 2002).

Segundo Mohan *et al.* (2006), o processo de pirólise rápida de biomassa tem potencial para contribuir para as necessidades mundiais de combustíveis líquidos e, também, para a produção de produtos químicos.

### 3.3.3 Aplicações de produtos de pirólise de biomassa

O processo de pirólise leva, assim, à formação de uma gama de produtos sólidos, líquidos e gasosos (Sharma *et al.*, 2015). De forma geral, o gás pode ser usado internamente para fornecer calor ao processo, recirculado como um gás inerte de transporte ou exportado, por exemplo, para secagem da alimentação do processo. O carbonizado obtido pode ser vendido ou usado internamente para fornecer calor para o processo. Já o líquido, é uma mistura homogênea de compostos orgânicos e água numa única fase com as propriedades de combustível, podendo, por isso, ser utilizado como combustível líquido (Bridgwater *et al.*, 2002).

Consoante as tipologias de biomassa e condições utilizadas no processo de pirólise, este pode ter como objetivo a obtenção de carbonizado (*biochar*) ou da fase líquida (*bio-óleo*) e estes produtos podem ter várias aplicações, exploradas nos pontos seguintes.

#### 3.3.3.1 Carbonizado

O carbonizado produzido durante a decomposição termoquímica da biomassa permite, não só, que exista uma redução da quantidade de carbono emitido para a atmosfera, mas é, também, um substituto do carvão ativado e outros materiais constituídos por carbono, menos danoso para o ambiente (Cha *et al.*, 2016).

Este é, portanto, um produto sólido rico em carbono resultante da estabilização térmica de matéria orgânica, e difere de outros produtos sólidos resultantes de processos de conversão termoquímica, uma vez que o seu principal objetivo é o armazenamento de carbono a longo prazo. Devido a esta função e, frequentemente, a uma combinação de várias funções (como, por exemplo, a sua utilização para melhoria da qualidade do solo) os requisitos em relação a este carbonizado, para que este seja considerado *biochar*, são diferentes dos outros usos de resíduos sólidos carbonáceos. Desta forma, é necessário assegurar que o *biochar* produzido a partir de uma determinada matéria-prima tem um efeito positivo no ambiente como, por exemplo, auxiliar o crescimento de plantas, ser estruturador do solo, ser utilizado no tratamento de águas residuais, etc. (Masek *et al.*, 2013).

O carbonizado produzido no processo de pirólise pode, portanto, ser usado como combustível, para melhorar a qualidade do solo ou como carvão ativado em aplicações industriais (Sharma *et al.*, 2015) e as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas dependem do tipo de alimentação e das condições de operação do processo (Kan *et al.*, 2016).

As propriedades da superfície do *biochar*, incluindo a área de superfície, densidade, estrutura de poros e distribuição, são características importantes, pois influenciam as funções essenciais para a sua capacidade de retenção de água, nutrientes e atividade microbiana (Jien, 2019).

Demirbas (2004) analisou as características de *biochar* proveniente de processos de pirólise de diversas tipologias de biomassa a diferentes taxas de aquecimento e temperaturas pico, tendo obtido valores para o teor de carbono entre 53 a 96% e valores

de PCS entre 20 e 36 MJ/kg. O elevado poder calorífico do *biochar*, em comparação com a biomassa, torna-o atrativo, também, como possível substituto do carvão como combustível (Kan *et al.*, 2016).

De facto, a matriz de carbono estável que compõe o *biochar*, tem propriedades de elevado interesse. Por ser um material poroso pode reter, por exemplo, água, ar, metais e produtos químicos orgânicos. Possui, também, propriedades térmicas e elétricas únicas que estão em estudo (Schmidt & Wilson, 2014). Desta forma, pode ter um número considerável de usos diferentes, para além da retenção de carbono anteriormente referida.

Schmidt & Wilson (2014), elaboraram um artigo denominado “Os 55 usos do *biochar*”, onde são explicadas as possíveis utilizações deste produto do processo de pirólise. De forma geral, são exploradas possíveis utilizações na atividade pecuária, a utilização enquanto condicionador do solo, no setor da construção de edifícios, na descontaminação, na produção de biogás, no tratamento de águas residuais, no tratamento de água para consumo, em outros usos industriais (como a produção de energia, utilização em cosmética ou em tintas), na indústria farmacêutica, na produção de têxteis, no bem-estar (utilização para enchimento de cobertores ou almofadas), como escudo contra a radiação eletromagnética, ou na conservação de alimentos.

No entanto, para além da sua utilização como fonte energética, as possíveis utilizações mais estudadas consistem na aplicação no solo e na utilização para tratamento de águas residuais.

Quando o *biochar* é incorporado no solo, a sua contribuição para a natureza física do sistema pode ser significativa, com efeitos na estrutura do solo, porosidade, consistência e inclinação através da alteração da densidade do solo, mudança de agregados, distribuição do tamanho dos poros, etc. (Jien, 2019).

Estudos indicam algumas vantagens da aplicação do *biochar* no solo, como o estudo de Jien *et al.* (2015), no qual foi feita uma experiência de curta duração (70 dias) para avaliar os efeitos da aplicação de *biochar* na decomposição de um composto adicionado em três solos rurais com diferentes valores de pH e textura. Jien *et al.* (2015) concluíram que um potencial benefício da aplicação de *biochar* é o facto de este diminuir a mineralização do carbono presente no composto adicionado e, assim, aumentar a eficiência do composto aplicado no solo. Concluíram que a aplicação conjunta de composto e *biochar* é mais eficiente na retenção de carbono.

El-Naggar *et al.* (2018) verificaram, com base em revisão de literatura, que a aplicação de *biochar* em solos com baixa fertilidade é uma boa prática para uma melhor gestão do solo, uma vez que pode contribuir para a sua reabilitação. No entanto, o impacto da aplicação de *biochar* depende das condições experimentais, ou seja, das características do *biochar* e as condições do solo.

Para além dos seus benefícios para o solo, o *biochar* é, também, conhecido por ser um adsorvente eficaz e com capacidade de remover contaminantes da água (Li *et al.*, 2018).

Gwenzi *et al.* (2017) sugerem a utilização de *biochar* no tratamento de água para consumo, afirmando que a sua utilização no solo, particularmente em hortas, após este ter sido utilizado no tratamento de água potável poderia ser uma forma de melhorar os meios

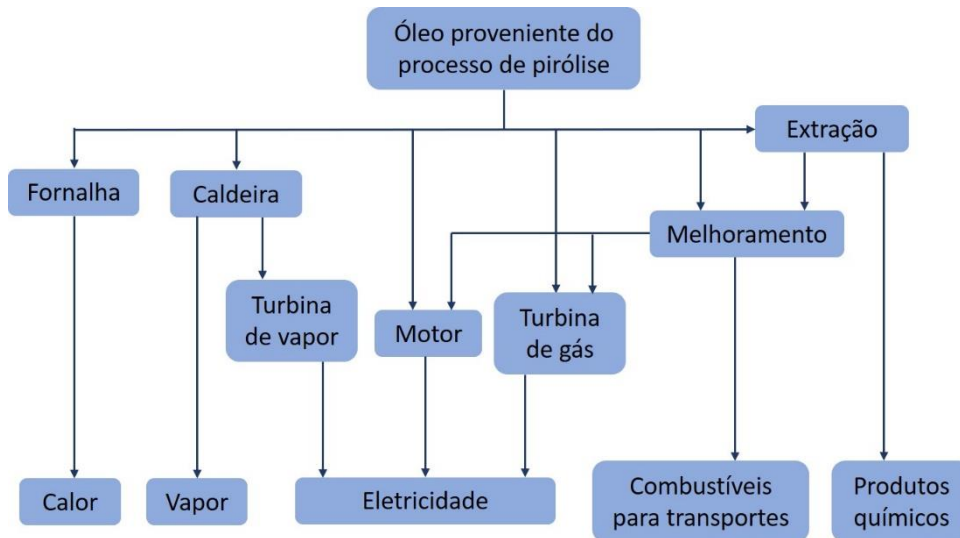
de subsistência, especialmente em países menos desenvolvidos, e aumentar a segurança alimentar. Desta forma, a sua utilização, neste contexto, permitiria uma mudança do tradicional ciclo de vida linear da água para um ciclo de vida circular. Identificam, também, um conjunto de vantagens da utilização do *biochar* no tratamento de água para consumo comparativamente aos métodos de baixo custo atualmente existentes, sendo elas: (1) o *biochar* é um adsorvente de origem renovável e de baixo custo, obtido a partir de biomateriais podendo, por isso, ser utilizado em comunidades com um baixo grau de desenvolvimento; (2) os métodos atualmente existentes removem, predominantemente, elementos patogénicos, mas o *biochar* remove contaminantes químicos, biológicos e físicos; (3) a utilização de *biochar* permite que as propriedades da água sejam mantidas, enquanto que outros métodos podem gerar novos produtos ou aumentar a concentração de alguns contaminantes. Desta forma, a capacidade do *biochar* para adsorver contaminantes, associada ao facto de as suas matérias-primas serem de fonte renovável, tornam o *biochar* um adsorvente ideal para sistemas descentralizados de tratamento doméstico de água.

Abdelhadi *et al.* (2017) fizeram um estudo que consistia na produção de *biochar* através de bagaço de azeitona a 350 e 450 °C, tendo sido obtido um rendimento de obtenção de *biochar* entre 24 e 35%. Referem que a utilização de carvão ativado comercial para adsorção de metais pesados na água é eficaz, mas que é dispendioso, sendo que o *biochar* produzido pode ser uma alternativa viável e barata.

No entanto, a investigação e pesquisa sobre as aplicações do *biochar* estão ainda numa fase inicial sendo, por isso, necessários estudos adicionais para que, no futuro, este possa ser produzido e utilizado em grande escala (Li *et al.*, 2018).

### 3.3.3.2 Bio-óleo

Os produtos gasosos da pirólise consistem em aerossóis, vapores e gases não condensáveis. Estes requerem um rápido arrefecimento para minimizar as reações secundárias e condensarem, formando um produto líquido (Bridgwater, 2003). Este produto líquido tem a vantagem de ser mais facilmente transportado e armazenado do que a biomassa e, portanto, de forma mais económica (Brammer *et al.*, 2006). Tem, também, potencial para fornecer uma série de produtos químicos valiosos que podem ter um valor superior ao dos combustíveis (Jahirul *et al.*, 2012). Os possíveis usos do bio-óleo estão esquematizados na Figura 3.3 e consistem, essencialmente, na sua utilização para produção de calor, vapor ou eletricidade e, também, combustíveis que poderão ser utilizados no setor de transportes ou para extração de produtos químicos.



**Figura 3.3** – Possíveis aplicações do bio-óleo (adaptado de Bridgwater *et al.*, 2002).

O bio-óleo é um líquido castanho escuro e tem uma composição elementar semelhante à composição da biomassa utilizada no processo de pirólise. É composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados e uma proporção considerável de água que provém, tanto do teor de humidade da biomassa de alimentação, como é um produto das reações que ocorrem durante o processo (Bridgwater *et al.*, 2002).

O poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo encontra-se, tipicamente, numa gama entre 15 e 20 MJ/kg, o que representa apenas entre 40 a 50% do PCS dos combustíveis derivados de petróleo, que têm valores numa gama de 42 a 45 MJ/kg (Demirbas, 2007). Isto está relacionado com o elevado conteúdo em oxigénio do bio-óleo que, normalmente, varia entre 35 a 40% em base seca. Para além disto, uma característica típica do bio-óleo é o facto de ter um baixo pH (entre 2 a 3,7), devido à presença de ácidos carboxílicos (Kan *et al.*, 2016).

O potencial do bio-óleo tem vindo a ser cada vez mais reconhecido, tendo havido um crescimento significativo em investigação com o objetivo de melhorar as suas propriedades, especialmente para a produção de biocombustíveis ou aplicações específicas (Bridgwater, 2012).

### 3.3.4 Limitações associadas ao processo de pirólise de biomassa

Para além das limitações da utilização de biomassa em processos termoquímicos já referidas, e comuns aos vários processos, a pirólise de biomassa apresenta algumas limitações específicas. Uma delas é o facto de existir uma grande variabilidade no tipo de matéria-prima disponível, ou seja, para que um processo de pirólise seja economicamente rentável a nível industrial, é necessário que a tecnologia utilizada seja capaz de operar com matérias-primas muito diferentes, desde resíduos florestais até materiais provenientes da indústria (Sadegh-Vaziri & Babler, 2018) ou que exista uma disponibilidade contínua e garantida de um determinado tipo de matéria-prima, como acontece, por exemplo, com os resíduos da indústria de produção de papel.

Em relação aos produtos obtidos, estes têm, também, características variáveis consoante a tipologia de biomassa utilizada. Por exemplo, diferentes tipos de biomassa podem produzir *biochar* com propriedades contrastantes, mesmo sob condições semelhantes de pirólise, e de forma semelhante, a mesma matéria-prima produz diferentes *biochar* sob diferentes condições de pirólise (Gwenzi *et al.*, 2017).

O teor de humidade da biomassa pode, também, ser uma limitação no processo de pirólise. Se este for alto, durante o processo vai ser libertada uma grande quantidade de vapor de água e, conseqüentemente, o bio-óleo terá um elevado teor de humidade, o que reduzirá o seu poder calorífico. Desta forma, diversas tipologias de biomassa poderão ter de ser submetidas a um processo de secagem para reduzir o teor de humidade antes da pirólise ser realizada. Em geral, um processo adequado de pirólise precisa de um teor de humidade entre 5 a 15% em massa (Jahirul *et al.*, 2012).



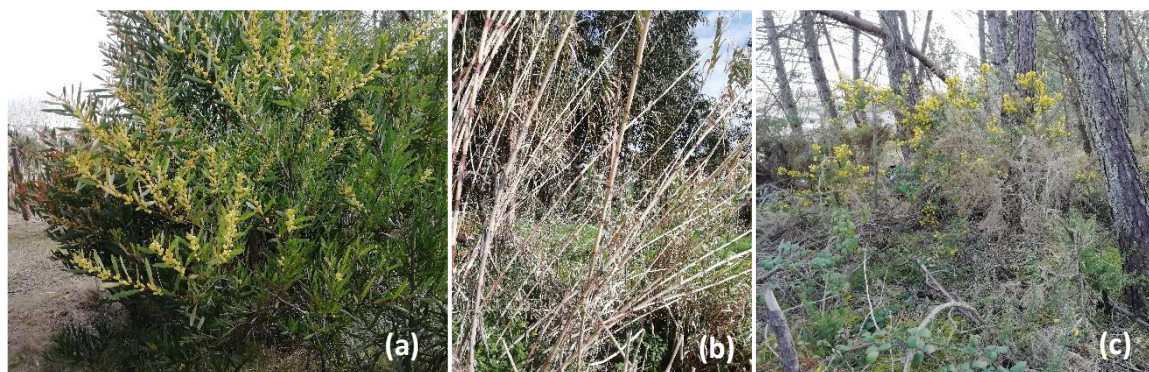


## 4 Materiais e métodos

### 4.1 Preparação de amostras

Tendo em conta a análise de disponibilidade de biomassa residual em Portugal Continental anteriormente realizada, bem como a recolha de informação sobre as propriedades físico-químicas de vários tipos de biomassa, foram selecionadas diferentes tipologias a utilizar para a realização deste trabalho, nomeadamente acácia (*Acacia longifolia*), bagaço de azeitona, canas (*Arundo donax*) e tojo (*Ulex minor*).

O bagaço de azeitona utilizado é proveniente de uma indústria portuguesa de produção de azeite. Em relação às restantes tipologias, estas foram recolhidas no concelho de Aveiro, mais propriamente na freguesia de Oiã, numa zona rural e com uma extensão de território de matos elevada, no dia 2 de março de 2019. As amostras foram recolhidas nos locais demonstrados na Figura 4.1, havendo o cuidado de selecionar ramificações de diferentes diâmetros (menores de 3 cm), de maneira a obter uma amostra representativa do processo de limpeza das várias espécies.



**Figura 4.1** – Locais de recolha das amostras. Acácia (a), Canas (b) e Tojo (c).

Para que as amostras de biomassa recolhidas sejam utilizadas no processo de pirólise, é necessário que passem por um processo de pré-tratamento, de forma a diminuir o seu teor de humidade. O teor de humidade é uma variável limitante na pirólise, tendo em conta que a água é libertada durante o processo, aumentando o teor de humidade presente na fase líquida produzida e, conseqüentemente, diminuindo o seu poder calorífico.

Desta forma, as amostras de biomassa recolhidas foram colocadas num espaço seco à temperatura ambiente durante uma semana, diminuindo, assim, o seu teor de humidade (Figura 4.2).



**Figura 4.2** – Amostras recolhidas a secar no laboratório. Troncos de acácia com casca (a), Troncos de canas (b), Tojos (c).

Para perceber qual o teor de humidade das amostras recolhidas antes da secagem no laboratório, ou seja, o teor de humidade bruto, foram feitas análises de teor de humidade antes do período de secagem. Esta análise segue o procedimento estabelecido pela norma europeia *CEN/TS 14774-3:2004 – Solid biofuels* descrita no Anexo A.1. e o teor de humidade é dado pela seguinte equação:

$$M_{ad\ bruto} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde,

$m_1$  – massa, em gramas, da caixa vazia;

$m_2$  – massa, em gramas, da caixa com a respetiva amostra antes da secagem na estufa;

$m_3$  – massa, em gramas, da caixa com a respetiva amostra após secagem na estufa;

$M_{ad\ bruto}$  – percentagem de humidade bruta em base tal e qual.

Após permanecerem à temperatura ambiente no laboratório, durante uma semana, as amostras de biomassa foram, então, trituradas com um auxílio de um triturador mecânico (Figura 4.3) e peneiradas, para ser utilizada biomassa com dimensões entre 2 e 4 mm sendo, assim, possível a sua utilização no processo de pirólise, dadas as dimensões do reator. As amostras trituradas e peneiradas foram deixadas, mais uma vez, a secar ao ar durante uma semana.



**Figura 4.3** – Triturador mecânico utilizado para triturar as amostras de biomassa.

#### 4.1.1 Análise imediata

Para as amostras obtidas após secagem ao ar, trituração, peneiração e nova secagem ao ar (Figura 4.4) foi, então, feita a análise imediata que consiste na determinação do teor de humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo por diferença.



**Figura 4.4** – Amostras com dimensões entre 2 e 4 mm utilizadas para o processo de pirólise: Troncos de acácia com casca (a), Bagaço de azeitona (b), Troncos de canas (c), Tojos (d).

##### 4.1.1.1 Teor de humidade

A determinação do teor de humidade das várias amostras de biomassa foi feita através do procedimento estabelecido pela norma europeia *CEN/TS 14774-3:2004 – Solid biofuels* descrita no Anexo A.1. Para tal, foram preparadas 3 réplicas de cada amostra com massa semelhante (cerca de 10 g) entre elas. Estas foram colocadas na estufa a 105 °C até atingirem uma massa constante, o que demorou cerca de 3 horas. A massa obtida foi, então, utilizada para a determinação do teor de humidade ( $M_{ad}$ ) de cada amostra que, em base tal e qual, é dado, em percentagem, pela seguinte equação:

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde,

$m_1$  – massa, em gramas, da caixa vazia;

$m_2$  – massa, em gramas, da caixa com a respetiva amostra antes da secagem na estufa;

$m_3$  – massa, em gramas, da caixa com a respetiva amostra após secagem na estufa;

$M_{ad}$  – percentagem de humidade em base tal e qual.

Tendo em conta o valor obtido para cada réplica, foi feita a média para determinar o teor de humidade de cada tipologia de biomassa utilizada.

#### 4.1.1.2 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi feita através do procedimento estabelecido pela norma europeia *CEN/TS 14775:2004 – Solid biofuels* descrita no Anexo A.2. Para tal, foram preparadas 3 réplicas de cada amostra com massa semelhante (cerca de 4 g) entre elas. Estas foram colocadas na mufla à temperatura ambiente que foi gradualmente aquecida (5 °C/min) até atingir 250 °C. Esta temperatura foi mantida durante um período de 60 minutos e, de seguida, foi novamente aquecida de forma gradual até aos 550 °C (5 °C/min). Esta temperatura foi mantida durante 120 minutos. A massa obtida após este procedimento foi, então, utilizada para a determinação do teor de cinzas ( $A_d$ ) de cada amostra que, em base seca, é dado, em percentagem, pela expressão seguinte:

$$A_d = \frac{(m_6 - m_4)}{(m_5 - m_4)} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde,

$m_4$  – massa, em gramas, do cadinho vazio;

$m_5$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva amostra;

$m_6$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva quantidade de cinzas;

$A_d$  – teor de cinzas, em percentagem, em base seca.

Tendo em conta o valor obtido para cada réplica, foi feita a média para determinar o teor de cinzas de cada tipologia de biomassa utilizada.

#### 4.1.1.3 Matéria volátil

A determinação da matéria volátil foi feita através do procedimento estabelecido pela norma europeia *CEN/TS 15148:2005 – Solid biofuels* descrita no Anexo A.3. Para tal, foram preparadas 3 réplicas de cada amostra com massa semelhante (cerca de 2 g) entre elas. Estas foram colocadas na mufla a 900 °C, num suporte, durante 7 minutos em cadinhos com tampa, específicos para a determinação de matéria volátil (Figura 4.5).



**Figura 4.5** – Cadinhos com tampa utilizados na determinação do teor de matéria volátil.

A massa obtida após este procedimento foi, então, utilizada para a determinação do teor de matéria volátil ( $V_d$ ) de cada amostra que, em base seca, é dado, em percentagem, pela expressão seguinte:

$$V_d = \left( \frac{100(m_9 - m_8)}{(m_8 - m_7)} - M_{ad} \right) \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde,

$m_7$  – massa, em gramas, do cadinho vazio;

$m_8$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva amostra;

$m_9$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva quantidade de cinzas;

$V_d$  – percentagem de matéria volátil em base seca.

Tendo em conta o valor obtido para cada réplica, foi feita a média para determinar o a matéria volátil de cada tipologia de biomassa utilizada.

#### 4.1.1.4 Carbono fixo

Em relação ao teor em carbono fixo ( $C_d$ ), este é determinado através da diferença, em base seca, entre 100% e a soma dos teores de cinza ( $A_d$ ) e matéria volátil ( $V_d$ ), como é possível observar na seguinte equação:

$$C_d = 100 - (A_d + V_d) \quad (\text{Equação 4.5})$$

Onde,

$A_d$  – percentagem de cinzas em base seca;

$V_d$  – percentagem de matéria volátil em base seca;

$C_d$  – percentagem de carbono fixo em base seca.

#### 4.1.2 Análise elementar

Após concluída a análise imediata das amostras de biomassa, foi necessário, também, determinar a sua análise elementar, que consiste numa análise em que é determinada a composição em termos de frações mássicas de diferentes elementos químicos. Em termos

de análise elementar, a biomassa é maioritariamente composta por C, H e O e contém, também, frações mais pequenas de N e S (Peduzzi *et al.*, 2016).

A análise elementar das amostras de biomassa foi efetuada pelo Centro de Investigação CIEPQPF da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, utilizando um Modelo EA1108 de *Fisons Instruments*, e foram determinados os teores de C, H, N e S em bs. O teor de O foi determinado, de seguida, por diferença.

#### 4.1.3 Poder calorífico

A determinação do poder calorífico pode ser feita, experimentalmente, através de uma bomba calorífica ou com recurso a expressões de cálculo, com base na análise imediata ou elementar. Desta forma, utilizando os resultados de análise elementar das várias tipologias de biomassa, é possível determinar o PCS de cada uma delas através da Equação 4.6 (Channiwala & Parikh, 2002).

$$PCS = 34,91 \cdot X_C + 117,83 \cdot X_H + 10,05 \cdot X_S - 10,34 \cdot X_O - 1,51 \cdot X_N - 2,11 \cdot X_{ash} \quad (\text{Equação 4.6})$$

Onde,

- PCS – poder calorífico superior, em MJ/kg biomassa bs;
- $X_C$  – fração mássica de carbono, em kg carbono/kg biomassa bs;
- $X_H$  – fração mássica de hidrogénio, em kg hidrogénio/kg biomassa bs;
- $X_S$  – fração mássica de enxofre, em kg enxofre/kg biomassa bs;
- $X_O$  – fração mássica de oxigénio, em kg oxigénio/kg biomassa bs;
- $X_N$  – fração mássica de azoto, em kg azoto/kg biomassa bs;
- $X_{ash}$  – fração mássica de cinzas, em kg carbono/kg biomassa bs.

Tendo como base os valores obtidos para o PCS é, assim, possível determinar o PCI. A relação entre ambos é estabelecida por Loo & Koppejan (2008) através da Equação 4.7.

$$PCI = PCS - L_v \cdot X_H \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \quad (\text{Equação 4.7})$$

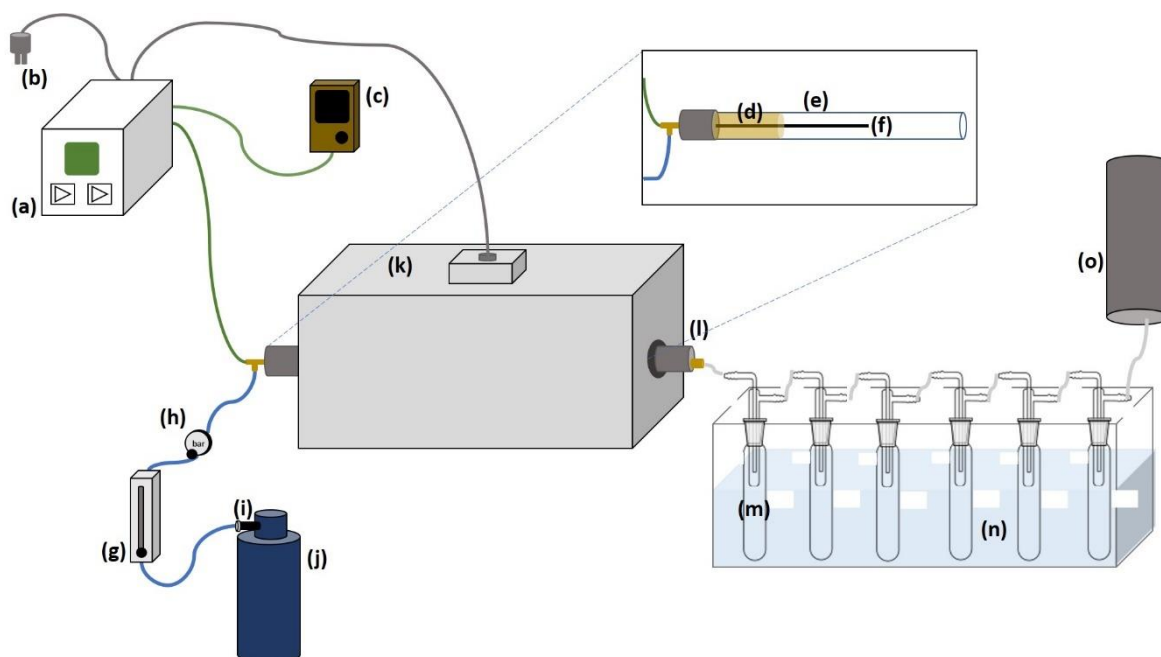
Onde,

- PCI – poder calorífico inferior, em MJ/kg biomassa bs;
- $L_v$  – calor latente de vaporização da água a 25 °C = 2,444, em MJ/kg H<sub>2</sub>O;
- $X_H$  – fração mássica de hidrogénio, em kg hidrogénio/kg biomassa bs;
- $M_{H_2O}/M_{H_2}$  – rácio da massa molar de H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> = 8,936.

## 4.2 Procedimento experimental

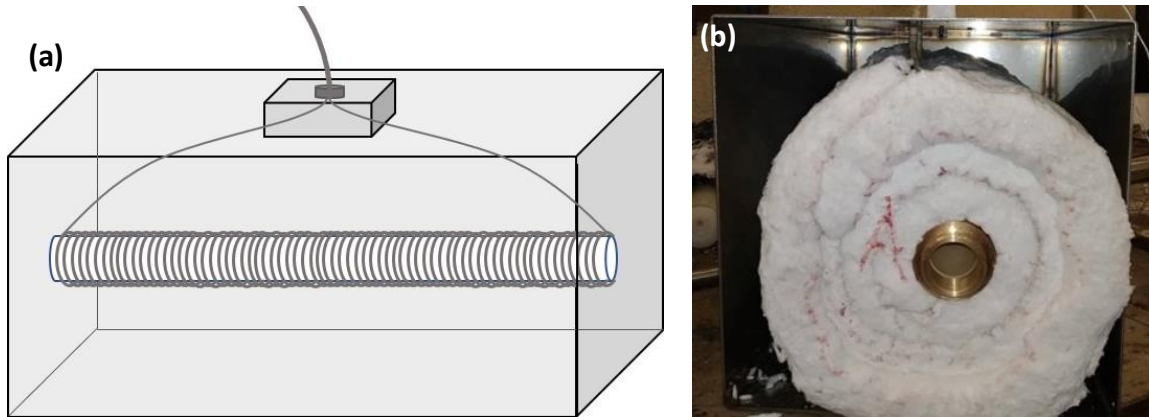
### 4.2.1 Descrição da infraestrutura experimental

Para a realização do trabalho experimental proposto, foi montada uma infraestrutura no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, que corresponde a um reator de leito fixo à escala laboratorial. Este reator tem como função pirolisar pequenas quantidades de biomassa, sendo possível controlar a temperatura a atingir pelo reator, a taxa de aquecimento e o caudal de  $N_2$  que é fornecido. Este encontra-se esquematizado na Figura 4.6.



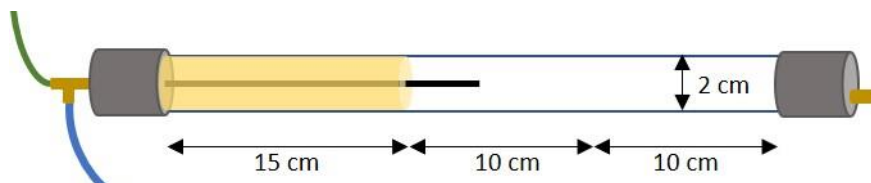
**Figura 4.6** – Representação esquemática do reator de pirólise de leito fixo à escala laboratorial. Legenda: (a) controlador de temperatura; (b) ligação à corrente elétrica; (c) *data logger* testo 176T4; (d) lâ de cerâmica; (e) tubo de quartzo; (f) termopar; (g) rotâmetro; (h) manómetro; (i) caudalímetro; (j) botija de azoto; (k) forno tubular; (l) saída de bio-óleo; (m) condensadores; (n) caixa térmica com água; (o) exaustão.

O forno utilizado (Figura 4.6k e Figura 4.7), e que permite o aquecimento do reator, consiste num tubo de alumina enrolado numa resistência elétrica. Este sistema encontra-se revestido por lâ de cerâmica, de forma a que sejam minimizadas as perdas de calor por condução e convecção e a temperatura no interior do reator se mantenha no valor pretendido.



**Figura 4.7** – Interior do forno tubular. (a) Esquema da resistência que envolve o tubo de alumina. (b) Isolamento com lã de cerâmica.

No forno tubular é, assim, possível, colocar o reator, que corresponde a um tubo de quartzo (Figura 4.6e e Figura 4.8) com 2 cm de diâmetro interno e 35 cm de comprimento, e que funciona como sistema de alimentação, uma vez que é nele que a biomassa é inserida. Uma vez que a temperatura ao longo do reator não é constante, é necessário perceber qual o seu perfil de temperatura de forma a selecionar a extensão do tubo em que a biomassa pode ser colocada e que, neste caso, corresponde a cerca de 10 cm.



**Figura 4.8** – Representação esquemática do tubo de quartzo utilizado.

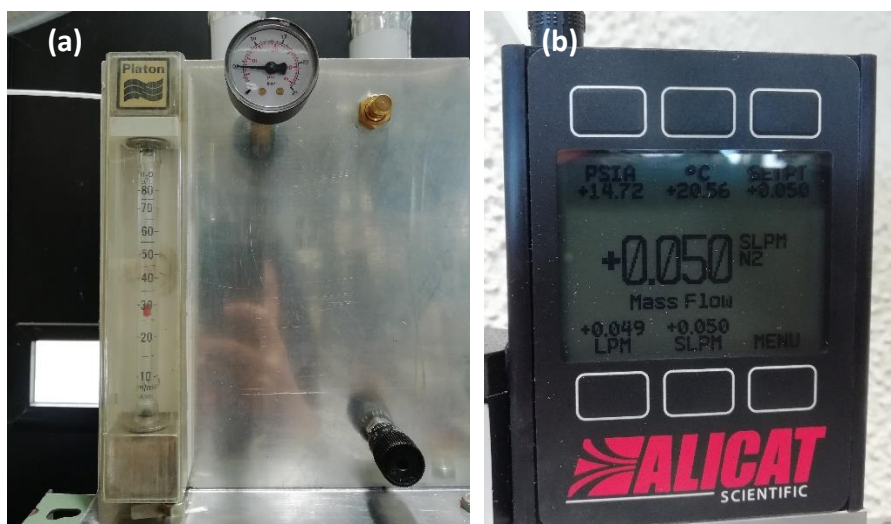
No tubo de quartzo está inserido um termopar que permite monitorizar a temperatura no reator (Figura 4.6f). Este termopar permite alimentar o controlador de temperatura (Figura 4.6a), de forma a este regular a potência fornecida ao forno e, dessa maneira, a temperatura e taxa de aquecimento. Por sua vez, o controlador está ligado a um *data logger* que regista a evolução da temperatura ao longo do tempo (Figura 4.6c) sendo possível depois recolher os dados de evolução de temperatura através do *software testo – Comfort Software Basic 5.0*. O controlador de temperatura utilizado é da marca *Eurotherm*, modelo 3216, como é possível observar na Figura 4.9.



**Figura 4.9** – Controlador de temperatura utilizado.



Para que o processo ocorra na ausência de um agente oxidante, é fornecido ao reator um gás inerte, neste caso o azoto, a uma taxa controlada de 0,250 L/min (PTN, que corresponde à temperatura de 273,15 K e pressão de 101,325 kPa) que passa pela amostra permitindo que, no interior do tubo de quartzo, a atmosfera seja inerte. Para controlar o caudal de azoto, foi instalado um rotâmetro, manómetro, e respetivas válvulas (Figura 4.6g e h e Figura 4.10a). O rotâmetro utilizado foi calibrado utilizando-se, para tal, um controlador de fluxo mássico (Figura 4.10b). Para tal, foi fixada uma pressão de 0,5 bar e fez-se variar o caudal no rotâmetro, registando, para cada valor, o caudal correspondente registado pelo equipamento mais exato.



**Figura 4.10** – Sistema de controlo do caudal de azoto fornecido ao reator (a) e equipamento utilizado para calibrar o caudal de N<sub>2</sub> fornecido (b).

O azoto passa, então, pela amostra arrastando os produtos gasosos de pirólise até à saída do reator (Figura 4.6l e Figura 4.11). Em seguida, estes gases passam por um sistema de condensação que é composto por 6 condensadores (Figura 4.6m) mergulhados em água líqüida em equilíbrio com o gelo à pressão atmosférica. Desta forma, os gases condensam dando origem a um líquido que fica retido nos condensadores e, aqueles que não são condensáveis, são libertados através do sistema de exaustão (Figura 4.6o). Nos 3 últimos condensadores foi colocado algodão para promover a condensação de macromoléculas que, até então, estejam na fase gasosa (Figura 4.12).



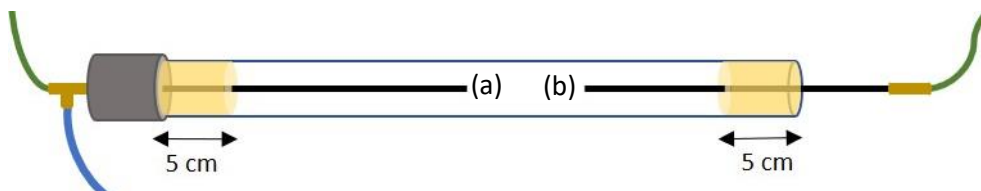
**Figura 4.11** – Saída de gases e bio-óleo do reator.



**Figura 4.12** – Bio-óleo retido no algodão colocado nos condensadores.

#### 4.2.2 Perfil de temperatura do reator

Para determinar o perfil de temperatura do reator, foi inserido nele o tubo de quartzo utilizado para os ensaios experimentais com o respetivo termopar e lã de cerâmica, numa extensão de 5 cm a partir de cada extremidade do tubo (Figura 4.13). Este termopar (Figura 4.13a), estando ligado ao controlador, permite controlar a temperatura dentro do reator para que a energia fornecida seja a necessária para atingir a temperatura estabelecida.



**Figura 4.13** – Tubo de quartzo durante o processo de determinação do perfil de temperatura do reator. (a) Termopar fixo utilizado para controlo da temperatura. (b) Termopar móvel utilizado para determinação da temperatura ao longo do reator.

Na extremidade que corresponde à saída do reator, foi colocado outro termopar (Figura 4.13b), que foi sendo movido ao longo do reator, de forma a registar a temperatura que se encontra em cada ponto.

Foi estabelecido o perfil de temperatura utilizando as temperaturas de 400 e 550 °C, e os resultados obtidos permitiram determinar a extensão do tubo de quartzo na qual pode ser colocada a biomassa, sendo a parte inicial do tubo, em que a temperatura é mais baixa do que o estabelecido, preenchida com lã de cerâmica, e a parte final do tubo deixada livre para libertação dos gases e líquidos resultantes do processo.

### 4.2.3 Calibração do controlador

Para que o controlador utilizado seja capaz de manter a temperatura de acordo com as necessidades do processo, ou seja, aumentar a temperatura a uma determinada taxa até um dado valor e, depois, manter essa temperatura (temperatura de pico) durante o tempo pretendido, é necessário que este seja calibrado para o forno ao qual está alocado e para o material que está a ser utilizado. Esta tarefa é um processo que requer uma quantidade significativa de ensaios por tentativa erro, de forma a obter uma rampa de aquecimento uniforme e um bom controlo da temperatura pico desejada. Neste caso, devido às limitações de tempo, foram feitos apenas alguns ensaios, que levaram à obtenção de um valor para cada variável PID e à confirmação de que estes são adequados para as taxas de aquecimento e temperaturas pico desejadas.

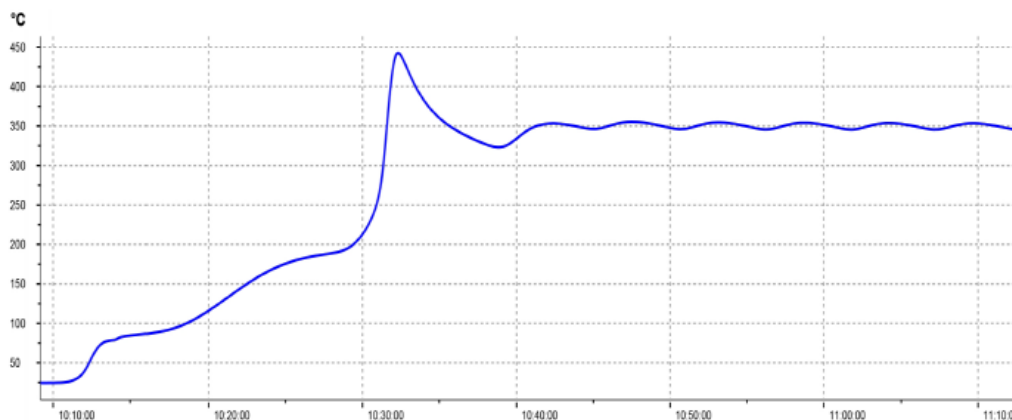
PID significa “proporcional, integral, derivativo” e estes três termos descrevem os elementos básicos de um controlador PID, sendo que cada um desses elementos executa uma tarefa diferente e tem um efeito diferente no funcionamento do sistema (Wescott, 2000).

Segundo o manual de utilizador do *Eurotherm 3216* (Eurotherm, 2004), o controlador PID consiste no seguinte conjunto de parâmetros:

- *Proportional Band*: O termo proporcional, em unidades definidas ou percentagem, que gera um *output* que é proporcional à amplitude do erro de sinal;
- *Integral Time*: Remove as compensações que controlam a estabilidade da rampa, aumentando ou diminuindo o *output* em proporção à amplitude e duração do sinal de erro;
- *Derivative Time*: Determina com que intensidade o controlador reage à taxa de variação do valor medido. É usado para prevenir picos positivos ou negativos em relação à temperatura desejada, permitindo restaurá-la rapidamente caso exista uma alteração no meio envolvente.

Desta forma, é necessário fazer um *tuning* do equipamento, ou seja, a determinação dos valores de PID. No processo de *tuning*, as características do controlador (parâmetros PID) são ajustadas com as do processo a ser controlado, de forma a que seja obtido um bom controlo. Um bom controlo implica:

- Uma “linha reta” estável de controlo da temperatura alvo;
- A não existência de picos de temperatura mais alta ou mais baixa do que a temperatura a atingir (exemplo na Figura 4.14);
- Uma resposta rápida a desvios causados por perturbações externas, sendo o valor da temperatura rapidamente restaurado.



**Figura 4.14** – Exemplo de ensaio com bagaço de azeitona com uma temperatura a atingir de 350 °C a uma taxa de 10 °C/min ( $P=30$ ,  $I=333$ ,  $D=102$ ), no qual é possível verificar um mau controlo da temperatura, existindo a ocorrência de um pico de temperatura de 443 °C.

Desta forma, para atender a estes requisitos, foi feito um *tuning* a 350 °C com carbonizado do bagaço de azeitona, de forma obter valores para PID. De seguida, foram feitos ensaios utilizando os valores de PID obtidos, e avaliado o comportamento da temperatura. Sendo verificado que estes valores não cumpriam os requisitos de um bom controlo, foi feito um novo *tuning* e, novamente, feitos ensaios para verificar a aplicabilidade dos valores PID obtidos. Este procedimento foi repetido até serem obtidos valores de PID que permitiam um bom controlo, utilizando os diferentes tipos de biomassa.

#### 4.2.4 Condições operatórias

De forma a que seja possível verificar qual a influência da temperatura pico, bem como da taxa de aquecimento, no rendimento de produtos do processo, foi estabelecido um conjunto de condições operatórias que foi testado para as várias amostras:

- Taxa de aquecimento ( $t_a$ ) de 2 °C/min e de 10 °C/min;
- Temperatura de pico ( $T_p$ ) de 350, 450 e 550 °C;
- Após ser atingida a temperatura definida (temperatura pico), a amostra permaneceu a esta temperatura durante 30 minutos;
- O caudal de  $N_2$  foi mantido constante ao longo dos ensaios e consistia em 0,250 L/min (PTN).

Para cada amostra, em cada uma das condições, foram realizadas 3 réplicas de ensaio. A nomenclatura utilizada para referir as condições operatórias variáveis encontra-se esquematizada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Nomenclatura utilizada para fazer referência às condições operatórias variáveis utilizadas.

Temperatura [°C]	Taxa [°C/min]	Nomenclatura
350	2	350_2
350	10	350_10
450	2	450_2
450	10	450_10
550	2	550_2
550	10	550_10

### 4.3 Balanço mássico do processo

Para cada tipologia de biomassa, foi registada a massa utilizada em cada ensaio. Tendo em conta o volume de reator disponível, foi possível pirolisar diferentes massas, consoante a tipologia de biomassa utilizada e que foram, aproximadamente:

Acácia ≈ 4 g

Bagaço de azeitona ≈ 15 g

Canas ≈ 3,5 g

Tojo ≈ 5 g

Foi, também, contabilizada, para cada ensaio, a massa de carbonizado obtido e a de óleo retido nos condensadores.

O balanço mássico do processo consiste na determinação da quantidade, em massa, dos vários produtos obtidos, tendo em conta a massa de biomassa sujeita ao processo de pirólise. Desta forma, o balanço mássico do processo é dado pela seguinte equação:

$$m_{bm} = m_{char} + m_{boil} + m_{gas} \quad (\text{Equação 4.8})$$

Onde,

$m_{bm}$  – massa, em gramas, da biomassa inserida no reator;

$m_{char}$  – massa, em gramas, do carbonizado obtido;

$m_{boil}$  – massa, em gramas, do bio-óleo obtido;

$m_{gas}$  – massa, em gramas, do gás.

Assim, sendo determinadas, através de pesagem, as massas de biomassa, de carbonizado e de bio-óleo obtidas, é possível determinar, por diferença, a quantidade de gases não condensáveis em condições PTN que terão sido libertados e, de seguida, calcular o rendimento de cada um dos produtos.

#### 4.3.1 Rendimento de produtos

Tendo em conta a massa de produtos obtida, e a massa de biomassa colocada no reator, é possível determinar o rendimento dos vários produtos, que é dado, em percentagem, pelas seguintes equações:

$$\eta_{char} = \frac{m_{char}}{m_{bm}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.9})$$

$$\eta_{boil} = \frac{m_{boil}}{m_{bm}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.10})$$

$$\eta_{gas} = \frac{m_{gas}}{m_{bm}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.11})$$

Onde,

$\eta_{char}$  – rendimento, em percentagem, do carbonizado obtido;

$\eta_{boil}$  – rendimento, em percentagem, do bio-óleo obtido;

$\eta_{gas}$  – rendimento, em percentagem, do gás.

Para determinar o rendimento de produtos em base seca foi considerado que o teor de humidade libertado durante o processo de pirólise se encontra na fase líquida, ou seja, no bio-óleo. Desta forma, o rendimento de produtos em base seca é dado pelas seguintes equações:

$$\eta_{char\ bs} = \frac{m_{char}}{m_{bm\ bs}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.12})$$

$$\eta_{boil\ bs} = \frac{m_{boil} - (m_{bm\ btq} - m_{bm\ bs})}{m_{bm\ bs}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.13})$$

$$\eta_{gas\ bs} = \frac{m_{gas}}{m_{bm\ bs}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.14})$$

## 4.4 Caracterização do carbonizado obtido

### 4.4.1 Análise imediata

A análise imediata do carbonizado obtido para cada uma das amostras de biomassa, em cada condição definida, consistiu na determinação, em base seca, do teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo, tendo por base os procedimentos estabelecidos nas normas europeias, também utilizados para a biomassa e que foram já expostos no capítulo 4.1.1. Não foi determinado o teor de humidade, uma vez que este se mostrou variável consoante as condições a que o carbonizado estava exposto.

### 4.4.2 Análise elementar

Tendo em consideração o rendimento de carbonizado obtido para cada tipo de biomassa, foram selecionadas as condições em que houve um menor e um maior

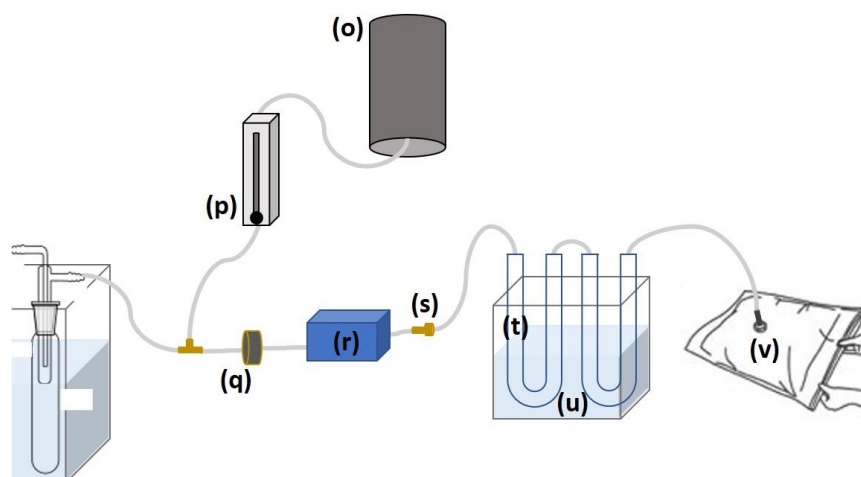
rendimento, e estas amostras foram sujeitas a análise elementar. Esta seguiu, também, a mesma metodologia que a utilizada para a análise elementar dos vários tipos de biomassa (capítulo 4.1.2).

#### 4.4.3 Poder calorífico

A determinação do poder calorífico superior e inferior das amostras de carbonizado obtidas seguiu a mesma metodologia utilizada para as amostras de biomassa e encontra-se descrita no capítulo 4.1.3.

#### 4.5 Recolha e análise de gases não condensáveis

Para fazer a amostragem de gases não condensáveis resultantes do processo de pirólise, estes foram encaminhados para um sistema de recolha que se encontra esquematizado na Figura 4.15.



**Figura 4.15** – Montagem experimental para recolha de gases não condensáveis. Legenda: (o) exaustão; (p) rotâmetro; (q) filtro; (r) bomba; (s) válvula de regulação de caudal de gás; (t) condensadores; (u) água líquida em equilíbrio com gelo à pressão atmosférica; (v) saco de recolha de gás.

Este sistema é composto por um filtro (Figura 4.15q) que retém os alcatrões que não foram anteriormente capturados pelo sistema de condensação. De seguida, foi colocada uma bomba (Figura 4.15r) para auxiliar a passagem do gás através da tubagem, compensando as perdas de carga causadas pelo filtro. Para impedir a entrada de ar no sistema, a seguir à bomba foi colocada uma válvula de agulha fina (Figura 4.15s), bem como um rotâmetro antes do filtro (Figura 4.15p) garantindo, assim, a saída de gás em excesso para a atmosfera e permitindo a existência de uma pressão da tubagem superior à pressão atmosférica. Por último, foram colocados dois condensadores em U (Figura 4.15t) em água em equilíbrio com gelo à pressão atmosférica, garantindo a condensação de alcatrões que possam chegar a esta fase, caso exista uma saturação do filtro. Para fazer a recolha do gás, foram utilizados sacos de amostragem de 1 L (Figura 4.15v e Figura 4.16), tendo sido

utilizados três para cada ensaio, sendo o critério utilizado para fazer a sua troca, o momento em que estes já se encontravam cheios.



**Figura 4.16** – Saco de amostragem de gás.

Utilizando este procedimento, foi feita a recolha de gases do processo de pirólise de duas tipologias de biomassa, a acácia e o bagaço de azeitona. Foi utilizada a temperatura de 450 °C, por ser o valor intermédio das temperaturas utilizadas, a uma taxa de 10 °C/min, uma vez que, utilizando uma taxa de 2 °C/min, o tempo de reação seria muito elevado e os gases ficariam muito diluídos em azoto.

Os sacos foram, posteriormente, analisados num cromatógrafo permitindo, assim, determinar a concentração de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> presente em cada saco.



## 5 Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do procedimento experimental referido no capítulo 4 e feita uma análise e discussão dos mesmos, tendo como base os conhecimentos adquiridos ao longo da revisão bibliográfica exposta nos capítulos 2 e 3.

### 5.1 Caracterização das tipologias de biomassa utilizadas

A caracterização da biomassa utilizada permite saber quais os seus constituintes e, assim, obter informação que poderá ser útil na previsão do seu comportamento durante o processo de pirólise, e como é que esse comportamento poderá afetar o rendimento dos produtos obtidos.

#### 5.1.1 Análise imediata

Para as amostras recolhidas em campo, nomeadamente a acácia, as canas e os tojos, foi determinada, inicialmente a humidade bruta, ou seja, a humidade antes do processo de secagem ao ar. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** – Análise da humidade bruta [% m/m btq] das amostras recolhidas no campo.

Amostra	Humidade [% m/m btq]
Acácia – troncos com casca	49,06
Acácia – folhas	51,57
Canas	55,29
Tojo	20,91

Como é possível verificar, todas as amostras têm teores de humidade elevados e desadequados para utilização no processo de pirólise. Os tojos são aqueles que apresentam um menor teor de humidade (cerca de 21% m/m) e as canas o maior (cerca de 55% m/m). Estes resultados servem, no entanto, apenas como termo de comparação entre o teor de humidade das amostras recolhidas antes e após secagem, já que estes valores podem ser muito variáveis, ou seja, podem ser influenciados pela época em que são recolhidas as amostras e pelas condições meteorológicas.

Após o período de secagem ao ar e trituração, foi feita, mais uma vez, a determinação do teor de humidade das amostras e, também, dos restantes parâmetros relativos à análise imediata. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 5.2. Este procedimento estendeu-se, também, ao bagaço de azeitona e, para a acácia, foram apenas utilizados os troncos com casca, já que estes serão a amostra a ser utilizada.

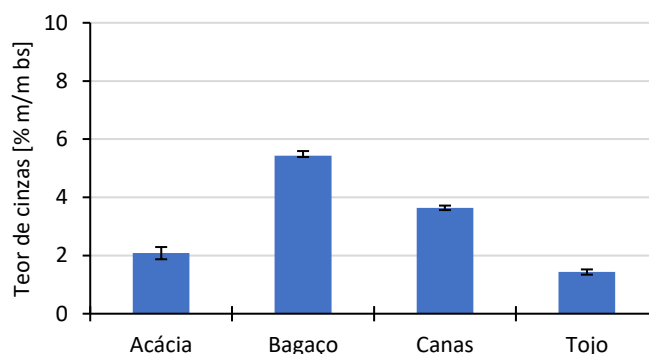
**Tabela 5.2** – Análise imediata das amostras de biomassa utilizadas.

	Humidade		Cinzas		Matéria volátil		Carbono fixo <sup>a</sup> [% m/m bs]
	% m/m btq	$\sigma$	% m/m bs	$\sigma$	% m/m bs	$\sigma$	
Acácia	10,94	0,06	2,08	0,21	85,41	0,60	12,51
Bagaço azeitona	9,08	0,06	5,44	0,05	74,76	0,04	19,80
Canas	10,34	0,10	3,64	0,08	86,97	0,82	9,39
Tojos	10,90	0,06	1,43	0,09	81,67	0,57	16,90

<sup>a</sup> valor determinado por diferença.

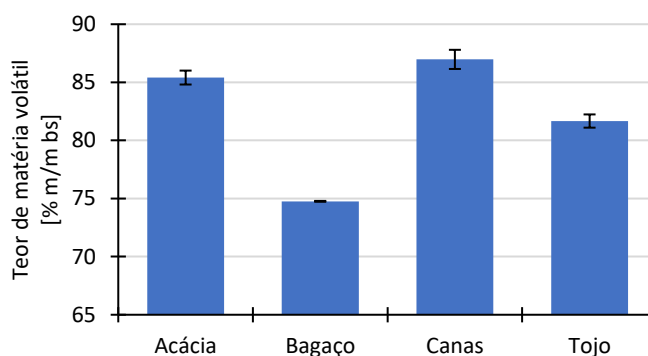
Após determinação do teor de humidade das amostras, foi possível verificar que existiu uma diminuição significativa em relação à humidade das amostras após recolha. É, assim, possível concluir que estas têm um teor de humidade que permite a sua utilização no processo de pirólise e que é importante que exista um pré-tratamento das amostras antes da sua utilização, caso contrário o seu teor de humidade seria muito elevado.

Em relação ao teor de cinzas, foi possível obter valores entre 1,43 e 5,44% m/m bs, sendo possível verificar (Figura 5.1) que a amostra que apresenta um teor de cinzas mais elevado é o bagaço de azeitona. Por outro lado, o tojo foi aquele que continha um menor teor de cinzas.



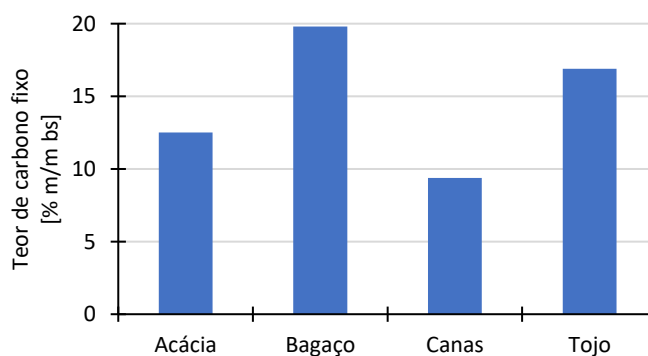
**Figura 5.1** – Teor de cinzas [% m/m bs] das várias amostras utilizadas.

Em relação ao teor de matéria volátil, foram obtidos valores que variam entre 74,76 e 86,97% m/m bs (Figura 5.2). O bagaço de azeitona é o tipo de biomassa que apresenta um menor teor de matéria volátil e o mais elevado corresponde às canas. Estes valores encontram-se numa gama de valores típicos para a biomassa que, segundo Yang *et al.* (2005) variam entre 65 e 85% m/m bs.



**Figura 5.2** – Teor de matéria volátil [% m/m bs] das várias amostras utilizadas.

Foi, também, determinado o teor de carbono fixo por diferença, e foram obtidos valores que variam entre 9,39 e 19,80% m/m bs. Os resultados encontram esquematizados na Figura 5.3.



**Figura 5.3** – Teor de carbono fixo [% m/m bs] das várias amostras utilizadas.

Tendo em conta o teor de carbono fixo de cada uma das amostras, é possível fazer uma previsão dos rendimentos das várias espécies no processo de pirólise. O bagaço de azeitona é aquele que apresenta um maior teor de carbono fixo e, portanto, deverá ser aquele para o qual, de forma geral, o rendimento de carbonizado obtido será mais elevado. Seguindo este princípio, em seguida deverá surgir o tojo, a acácia e, com o menor rendimento, as canas.

### 5.1.2 Análise elementar

Os resultados obtidos para a análise elementar das várias amostras encontram-se sintetizados na Tabela 5.3 e os respetivos desvios padrão na Tabela D.1 do Anexo D. O teor, em massa, de S é, para todas as amostras, menor ou igual a 100 ppm e, portanto, não foi possível determinar a concentração de S através do equipamento utilizado.

**Tabela 5.3** – Análise elementar [% m/m bs] das amostras de biomassa utilizadas.

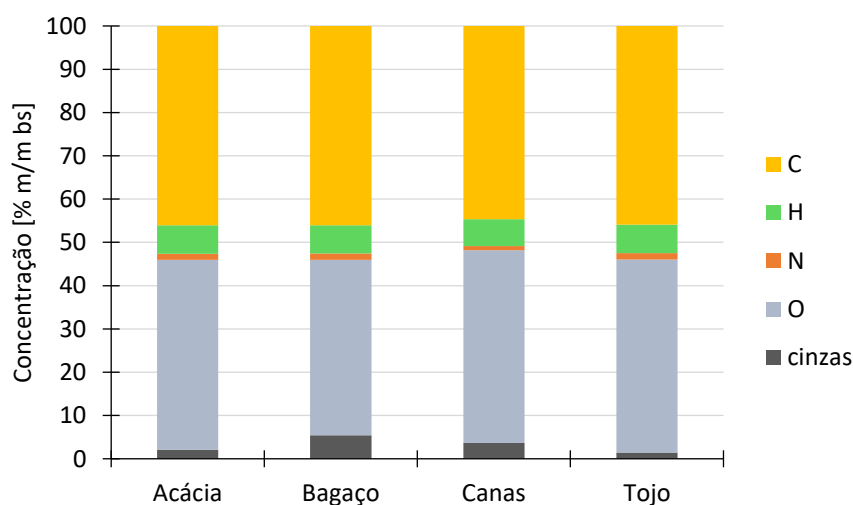
	C [% m/m bs]	H [% m/m bs]	N [% m/m bs]	S [% m/m bs]	O <sup>a</sup> [% m/m bs]
Acácia	46,029	6,623	1,387	n.d.	43,879
Bagaço	46,040	6,497	1,503	n.d.	40,525
Canas	44,635	6,191	0,957	n.d.	44,577
Tojo	45,874	6,634	1,448	n.d.	44,611

<sup>a</sup> valor determinado por diferença.

n.d. não detetado.

É possível, assim, verificar que, relativamente ao teor em carbono, os valores obtidos variam entre 44,635 e 46,040% m/m bs, sendo que as canas são o tipo de biomassa que tem um menor teor de carbono e o bagaço de azeitona, o mais elevado.

A concentração de hidrogénio não varia de forma muito significativa entre espécies (0,44% m/m ou menos). Por outro lado, o teor de azoto varia entre 0,9570% m/m bs para as canas e 1,448% m/m bs para o bagaço de azeitona. O teor de oxigénio, determinado por diferença, é influenciado por estes valores e, também, pelo teor de cinzas. Desta forma, varia entre 40,525 (bagaço de azeitona) e 44,611% m/m bs (tojo). Estes resultados estão esquematizados na Figura 5.4.


**Figura 5.4** – Composição elementar e cinzas [% m/m bs] dos vários tipos de biomassa.

### 5.1.3 Poder calorífico

Tendo como base a análise elementar dos vários tipos de biomassa, foi possível determinar os seus PCS e PCI, valores indicados na Tabela 5.4.

Os valores obtidos para o PCS variam entre 18,18 e 19,40 MJ/kg bs, estando, por isso, dentro da gama de valores típicos para a biomassa, que se situa entre 18 e 22 MJ/kg bs (Loo & Koppejan, 2008).

**Tabela 5.4** – PCS e PCI [MJ/kg bs] dos vários tipos de biomassa utilizados.

	PCS [MJ/kg bs]	PCI [MJ/kg bs]
Acácia	19,27	17,82
Bagaço	19,40	17,98
Canas	18,18	16,82
Tojo	19,17	17,72

Como é possível verificar, as canas são a tipologia de biomassa que apresenta um menor poder calorífico, influenciado pelo facto de estas apresentarem o menor teor de carbono e hidrogénio. Por outro lado, o bagaço de azeitona é aquele que apresenta um maior poder calorífico.

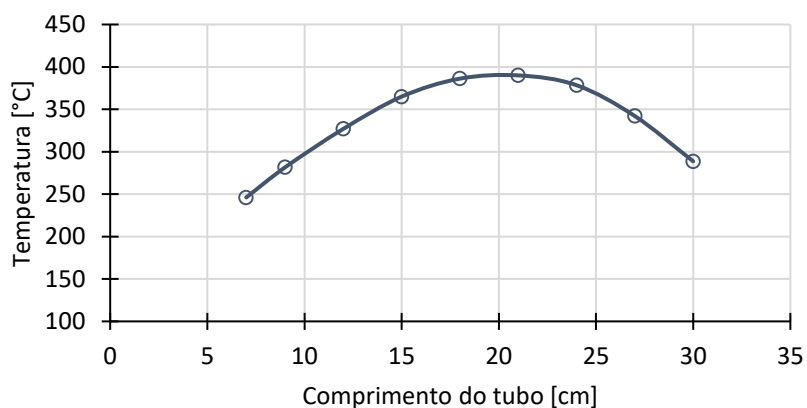
## 5.2 Operação e calibração do sistema reativo de pirólise

### 5.2.1 Perfil de temperatura do reator

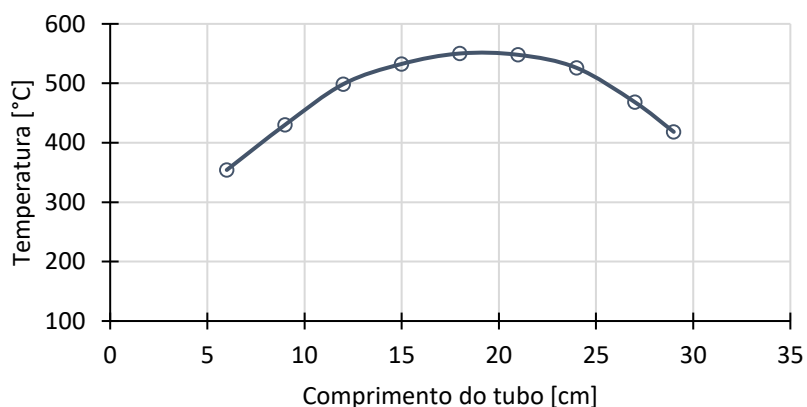
A leitura da temperatura ao longo do reator permitiu obter os resultados que se encontram na Tabela 5.5. Através dos resultados obtidos, é possível traçar o perfil de temperatura do reator para 400 °C (Figura 5.5) e 550 °C (Figura 5.6).

**Tabela 5.5** – Temperaturas registadas ao longo do reator para as temperaturas de 400 e 550 °C.

400 °C		550 °C	
L [cm]	T [°C]	L [cm]	T [°C]
7	246,1	6	354,2
9	281,6	9	430,2
12	327,0	12	498,7
15	365,0	15	532,6
18	386,2	18	550,2
21	390,0	21	547,9
24	378,4	24	526,0
27	342,0	27	468,2
30	288,7	29	418,3



**Figura 5.5** – Perfil de temperatura do reator a 400 °C.

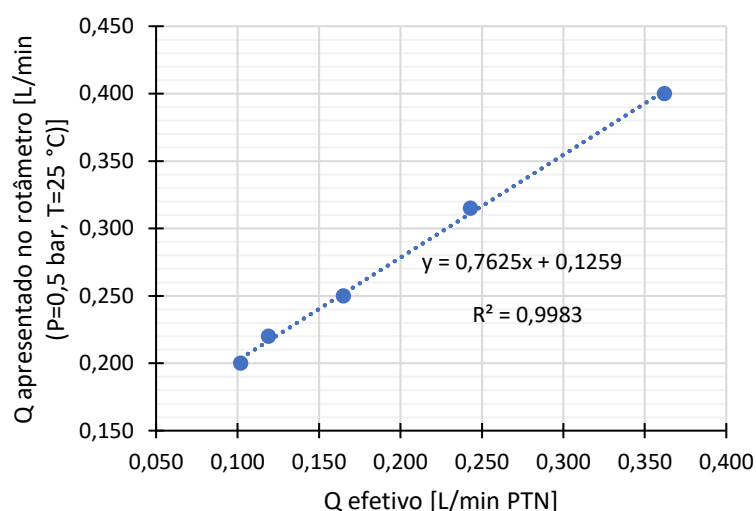


**Figura 5.6** - Perfil de temperatura do reator a 550 °C.

Tendo em conta os resultados obtidos, é possível verificar que o local, no reator, onde a temperatura se mantém próxima da desejada, se encontra, de forma geral, entre os 15 e os 24 cm. Assim, foi considerado que os primeiros 15 cm de comprimento do reator deveriam ser preenchidos com lã de vidro, os 10 cm seguintes ser utilizados para pirólise da biomassa, e os últimos 10 cm deixados livres (Figura 4.8), por não ser atingida a temperatura pretendida.

### 5.2.2 Calibração do rotâmetro

Após fixada uma pressão de 0,5 bar no caudalímetro, o caudal de azoto foi variado e os resultados obtidos para o valor apresentado no rotâmetro em função do caudal que é injetado no reator são apresentados na Figura 5.7.



**Figura 5.7** – Relação entre o caudal de N<sub>2</sub> lido no rotâmetro e o caudal que efetivamente estava a ser injetado no reator, para uma pressão de 0,5 bar.

Desta forma, o caudal de azoto que deve ser indicado no rotâmetro é dado pela equação:

$$Q_{rotâmetro} = 0,7625 \times Q_{azoto} + 0,1259 \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde,

$Q_{rotâmetro}$  – Caudal, em L/min, que deve ser indicado no rotâmetro, à temperatura ambiente (25 °C) e pressão 0,5 bar;

$Q_{azoto}$  – Caudal de azoto, em L/min, que é injetado no reator, em condições PTN.

Assim, uma vez que o caudal que se pretende injetar no reator é de 0,250 L/min (PTN), o caudal que deve ser indicado no rotâmetro, para uma pressão de 0,5 bar é de 0,316 L/min, valor dado por:

$$Q_{rotâmetro} = 0,7625 \times 0,250 + 0,1259 = 0,316 \text{ L/min(PTN)}$$

### 5.2.3 Calibração do controlador de temperatura do forno tubular

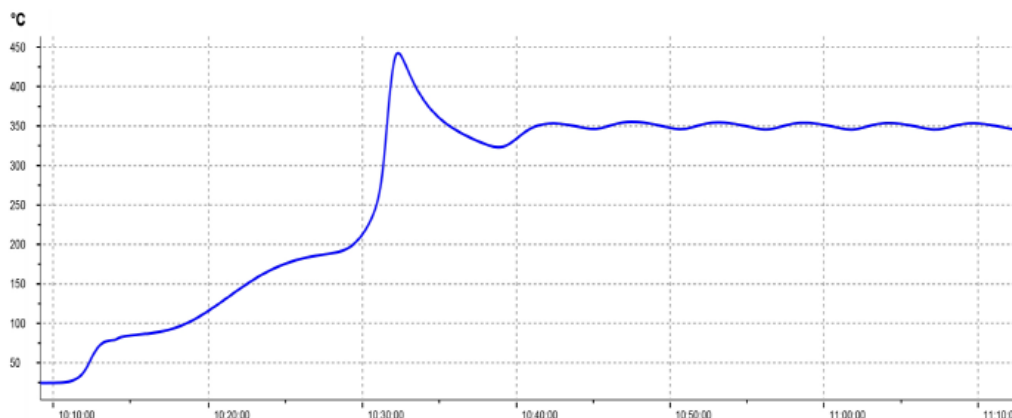
O primeiro *tuning*, feito com carbonizado de bagaço de azeitona para 350 °C, permitiu obter os seguintes valores de PID:

P=30

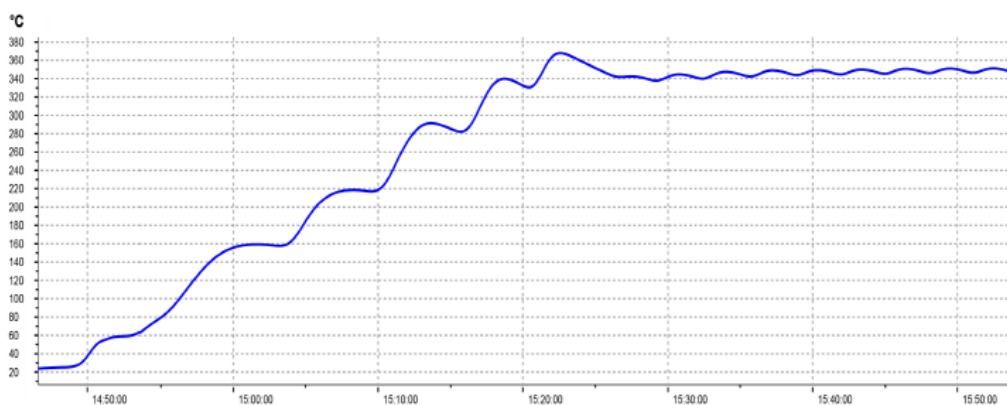
I=611

D=102

Utilizando estes valores de PID, foram feitos dois ensaios para a temperatura de 350 °C a uma taxa de 10 °C/min, um utilizando bagaço de azeitona e outro utilizando acácia. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.8 e Figura 5.9, respetivamente.



**Figura 5.8** – Rampa de temperatura de um ensaio com bagaço de azeitona a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=30, I=333, D=102).



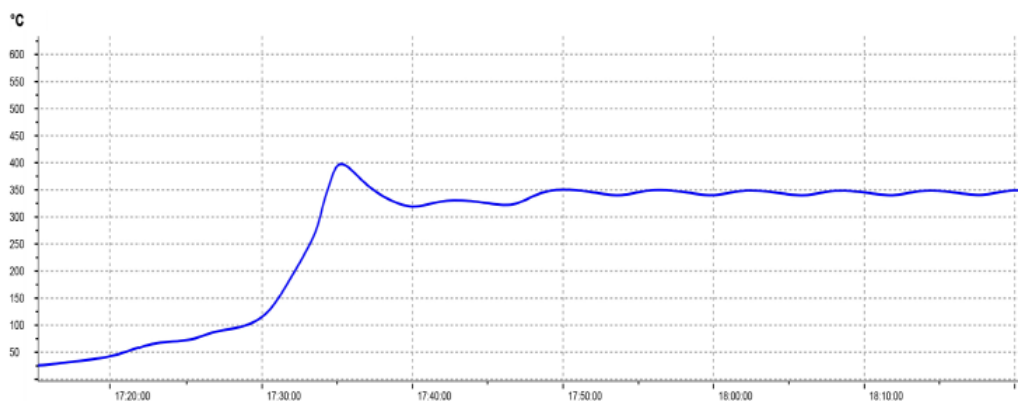
**Figura 5.9** – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=30, I=333, D=102).

Como é possível verificar, em ambos os ensaios, existe um pico de temperatura antes de esta ser controlada a 350 °C, sendo este mais evidente no ensaio com o bagaço de azeitona. Isto revela que não está a existir um bom controlo da temperatura e, por isso, os valores de PID utilizados não são os mais adequados. No ensaio com o bagaço de azeitona, a temperatura é controlada de forma estável até cerca dos 200 °C, existindo, a partir daí, uma subida de temperatura abrupta. Por esta razão, foi feito um novo *tuning*, com carbonizado de bagaço de azeitona, desta vez para a temperatura de 200 °C e foram obtidos os seguintes valores de PID:

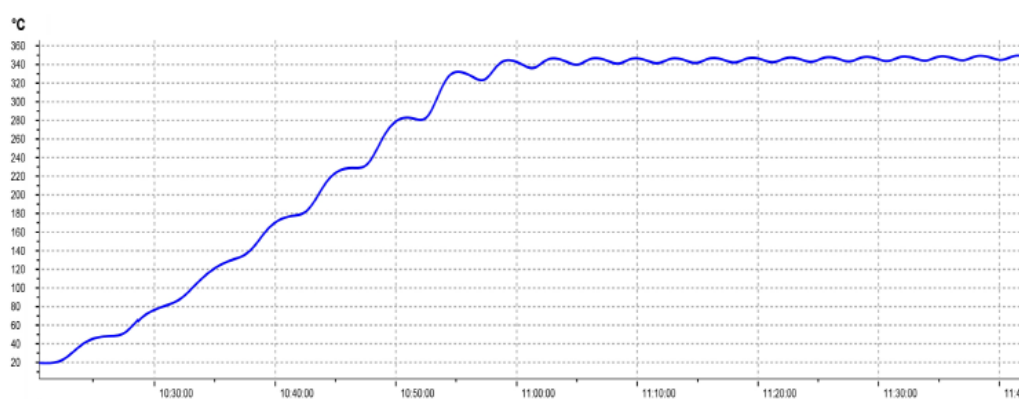
P=95  
I=1911  
D=318

Em seguida, foram feitos novos ensaios utilizando bagaço de azeitona e acácia, novamente a uma taxa de 10 °C/min até 350 °C, de forma a serem comparados os resultados com os obtidos anteriormente para os valores P=30, I=333 e D=102. A evolução da temperatura obtida encontra-se, para o bagaço de azeitona, na Figura 5.10 e, para a acácia, na Figura 5.11.





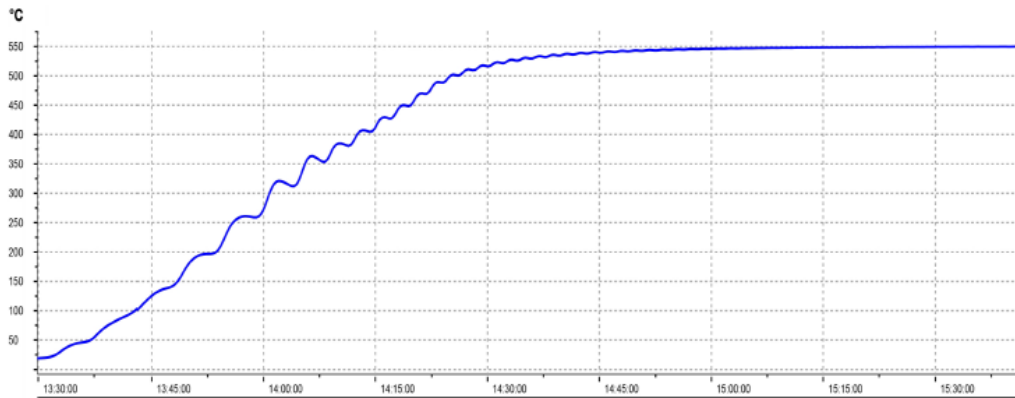
**Figura 5.10** – Rampa de temperatura de um ensaio com bagaço de azeitona a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, I=1911, D=318).



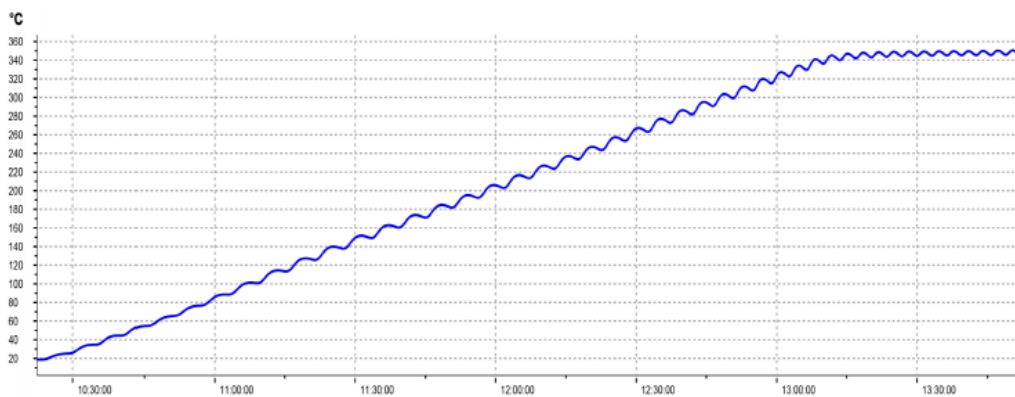
**Figura 5.11** – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, I=1911, D=318).

Utilizando estes valores de PID, é possível verificar que a temperatura é melhor controlada do que anteriormente, não existindo um pico de temperatura para a acácia. Existe, ainda que menos acentuado, para o bagaço de azeitona, no entanto isto pode ser uma consequência das características do material.

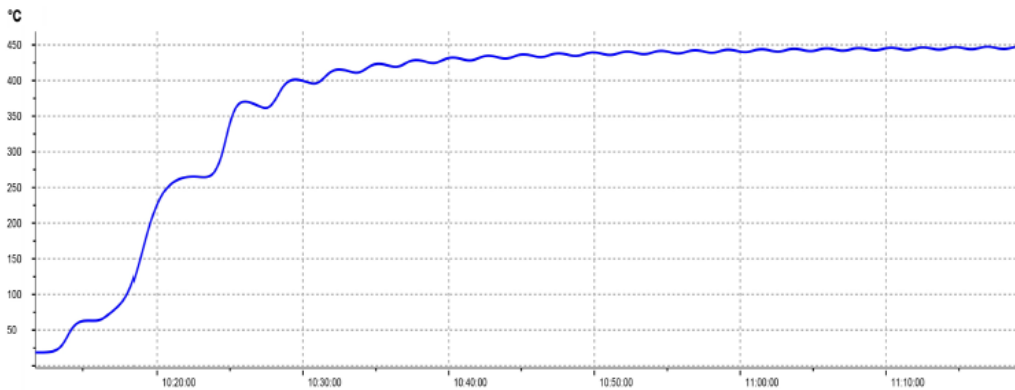
Uma vez que a acácia apresentou um comportamento mais uniforme quando sujeita ao processo de pirólise, esta foi utilizada para novos ensaios, de forma a ser possível verificar se estes valores de PID se adequam, também, a diferentes temperaturas e taxas de aquecimento. Assim, foram analisadas 3 novas condições: temperatura de 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 5.12), temperatura de 350 °C e taxa de 2 °C/min (Figura 5.13) e temperatura de 450 °C a 30 °C/min (Figura 5.14).



**Figura 5.12** – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 550 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, I=1911, D=318).

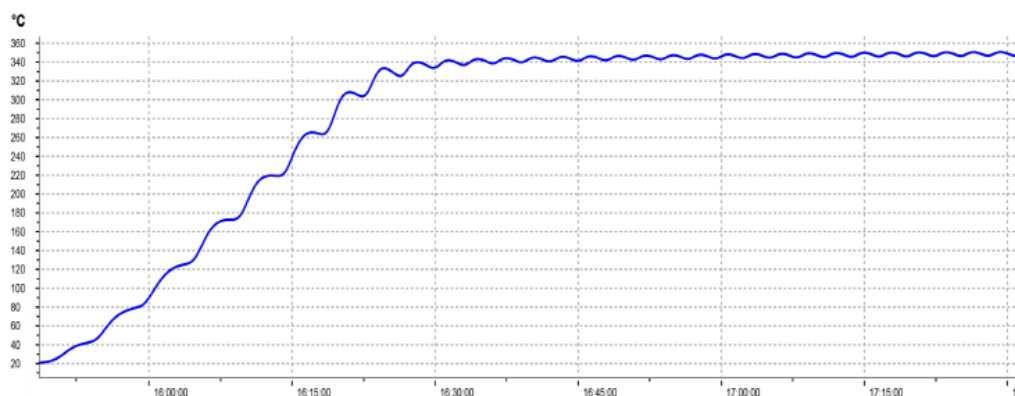


**Figura 5.13** – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 2 °C/min (P=95, I=1911, D=318).

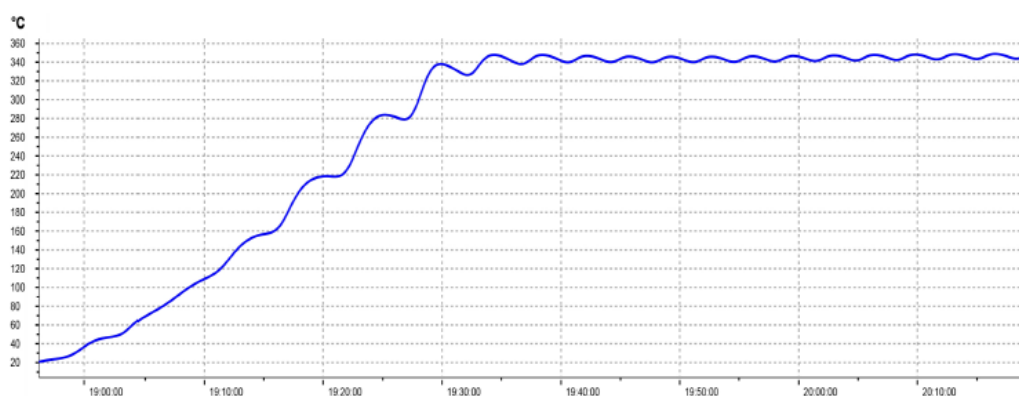


**Figura 5.14** – Rampa de temperatura de um ensaio com acácia a uma temperatura a atingir de 450 °C e taxa de aquecimento de 30 °C/min (P=95, I=1911, D=318).

É possível verificar que, utilizando estes valores de PID, o controlo da temperatura é relativamente estável, sendo que é melhor a temperaturas mais elevadas e taxas de aquecimento mais baixas. Estes valores foram, também, utilizados para verificar de que forma se comportam os outros materiais a utilizar, nomeadamente as canas e os tojos. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.15 e Figura 5.16, respetivamente.



**Figura 5.15** – Rampa de temperatura de um ensaio com canas a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, I=1911, D=318).



**Figura 5.16** – Rampa de temperatura de um ensaio com tojos a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=95, I=1911, D=318).

Apesar de estes valores de PID permitirem um melhor controlo da temperatura, foi possível identificar uma limitação, que se prende com o facto de o controlador não impor o final do ensaio assim que termina o tempo estabelecido, ou seja, o tempo necessário para atingir a temperatura pico mais 30 minutos de temperatura constante nesse valor.

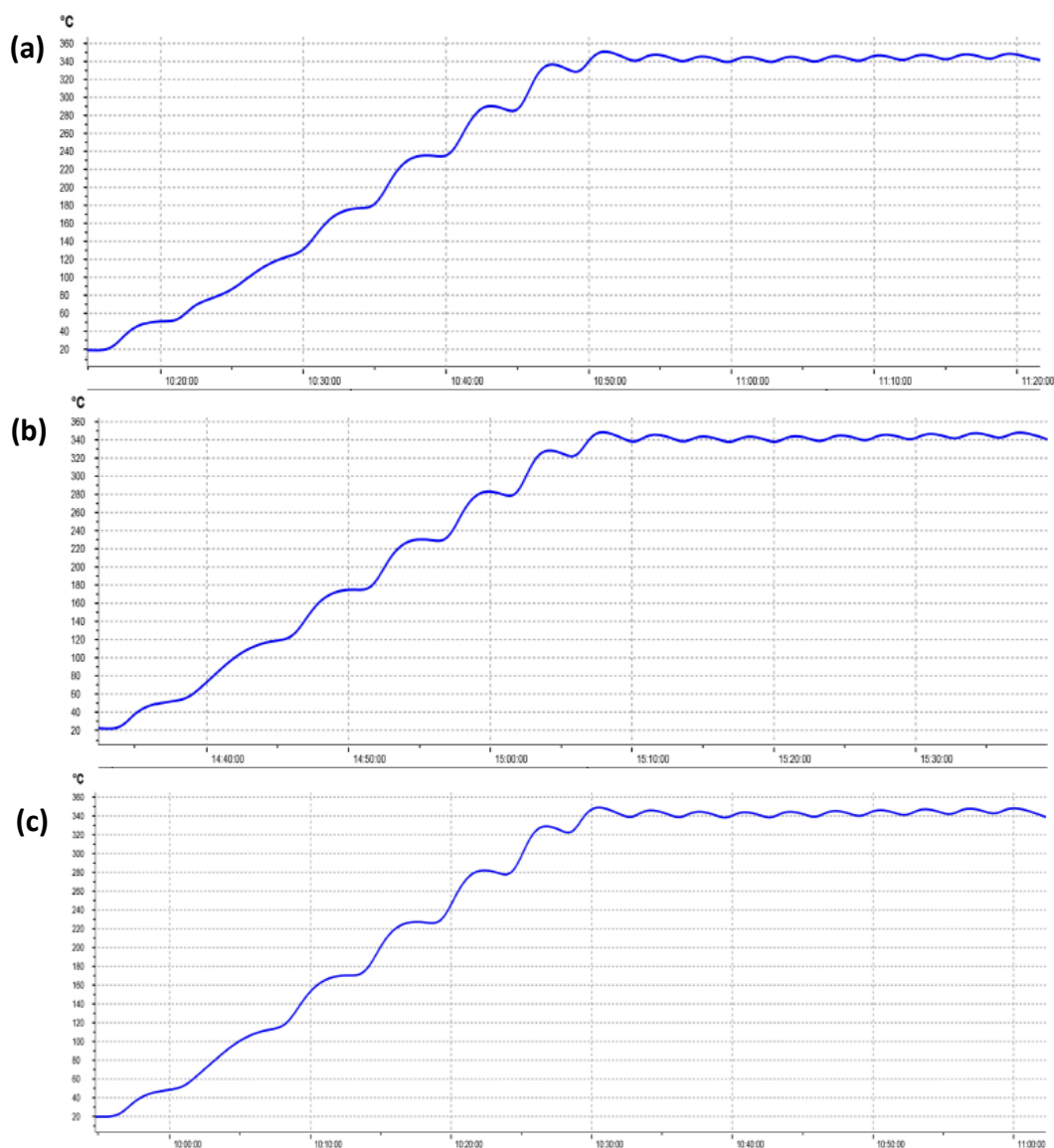
Assim, foi feito um novo *tuning*, utilizando carbonizado de acácia para a temperatura de 150 °C e foram obtidos os seguintes valores de PID:

P=54

I=1306

D=218

Em seguida, foi utilizada a acácia para a realização de novos ensaios com os valores obtidos. Foi realizado um ensaio para uma temperatura pico de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 5.17a), sendo possível verificar que existiu um bom controlo da temperatura. Foram, então, realizadas duas réplicas deste ensaio (Figura 5.17b e c) para perceber se o controlo da temperatura, para as mesmas condições, tem um comportamento semelhante. Como é possível observar na Figura 5.17, a temperatura evoluiu de forma semelhante nos 3 ensaios até à temperatura desejada de 350 °C e manteve-se constante durante 30 minutos. Assim, é possível concluir que os valores de PID utilizados nestes ensaios são adequados e, portanto, foram estes os utilizados ao longo dos próximos ensaios.



**Figura 5.17** – Rampas de temperatura de ensaios com acácia a uma temperatura a atingir de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min (P=54, I=1306, D=218). Réplicas 1, 2 e 3 em (a), (b) e (c), respetivamente.

### 5.3 Caracterização do processo de pirólise

Como referido na metodologia, durante o processo de pirólise foram mantidos constantes o caudal de azoto injetado no reator (cerca de 0,250 L/min (PTN)) e o tempo que a amostra é sujeita à temperatura pico a partir do momento em que esta é atingida (30 minutos). Tendo em conta as restantes condições que se fizeram variar (tipo de biomassa, taxa de aquecimento e temperatura pico), foi determinado o rendimento de carbonizado, bio-óleo e gases para cada uma delas, em base seca, bem como o desvio padrão associado a cada um deles. Os resultados obtidos estão sintetizados na Tabela B.1 do Anexo B.

Desta forma, foram obtidos valores de rendimento de carbonizado que variam entre 29,90 e 46,64% m/m bs. O rendimento de bio-óleo obtido varia entre 25,85 e 44,65% m/m bs e o de gases não condensáveis entre 18,86 e 41,34% m/m bs.

Os resultados mais precisos correspondem à determinação do rendimento de carbonizado, tendo sido obtidos valores de desvio-padrão inferiores a 0,89%. Por outro lado, a determinação do rendimento de bio-óleo permitiu obter valores com um desvio-padrão associado inferior a 1,17%. Já o desvio-padrão dos gases é influenciado pela precisão da determinação do rendimento de carbonizado e bio-óleo e apresenta valores inferiores a 1,51%.

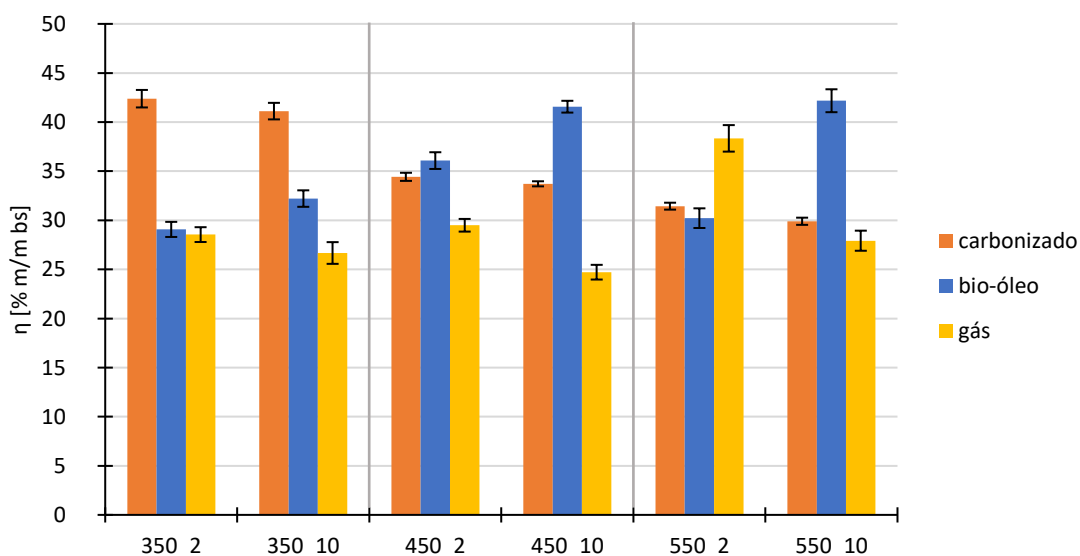
Neste capítulo é, então, analisada a influência das condições variáveis (temperatura pico, taxa de aquecimento e tipo de biomassa) no rendimento dos produtos do processo de pirólise. As barras de erro apresentadas nas figuras baseiam-se no desvio padrão determinado para 3 réplicas.

### 5.3.1 Efeito da temperatura pico e taxa de aquecimento no rendimento de produtos

#### 5.3.1.1 Acácia

Para a espécie acácia, o rendimento de carbonizado obtido variou entre 29,90 e 42,38% m/m bs, sendo que o valor mínimo ocorreu para as condições de temperatura 550 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min, e o valor máximo para 350 °C e 2 °C/min.

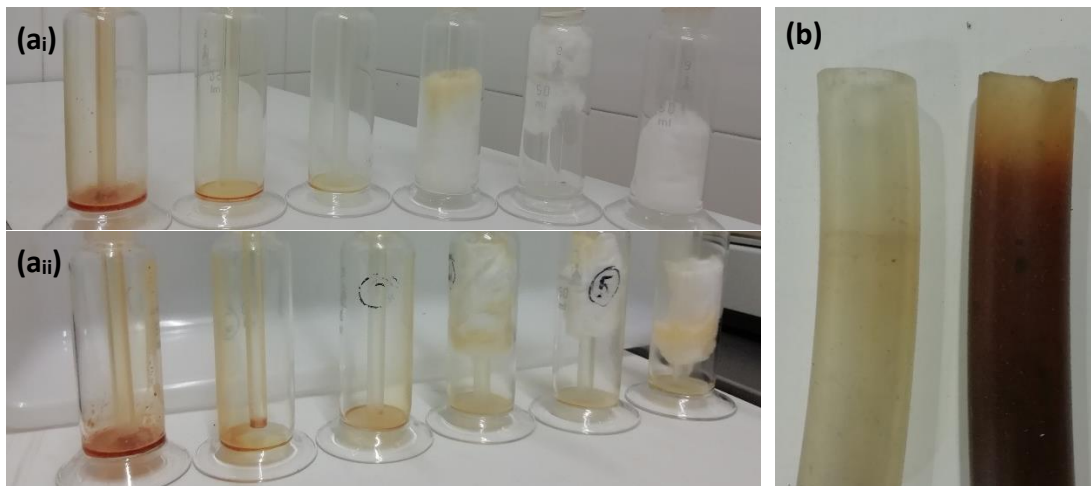
Como é possível verificar na Figura 5.18, para a mesma taxa de aquecimento, o rendimento de carbonizado diminuiu com o aumento da temperatura pico. O rendimento de carbonizado diminuiu, também, com o aumento da taxa de aquecimento de 2 para 10 °C/min.



**Figura 5.18** – Rendimento dos produtos de pirólise de acácia [% m/m bs] em função da temperatura pico e taxa de aquecimento.

O rendimento de bio-óleo variou, para a acácia, entre 29,07 e 42,18% m/m bs, correspondendo estes valores à temperatura de 350 °C e taxa de 2 °C/min, e à temperatura de 550 °C e taxa de 10 °C/min, respetivamente.

Tendo em consideração os resultados apresentados na Figura 5.18, para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, o rendimento de bio-óleo obtido aumenta com o aumento da temperatura. Em relação à taxa de 2 °C/min, é possível verificar que existe um aumento de 350 para 450 °C mas, no entanto, o rendimento diminui a 550 °C. Uma possível justificação é o facto de o tempo de ensaio ser muito elevado (5 horas e 5 minutos), o que permite que algum óleo que se encontra na fase líquida seja arrastado através da exaustão, resultando em perdas, ou seja, massa que é contabilizada como gases não condensáveis. A existência deste tipo de perdas é visível de duas formas: pela existência de uma quantidade significativa de óleo no último condensador (na Figura 5.19a é possível verificar que, para o ensaio com  $T_p=550$  °C e  $t_a=2$  °C/min existe bio-óleo no último condensador) e pela cor do tubo à saída do último condensador após o período de ensaios (Figura 5.19b).



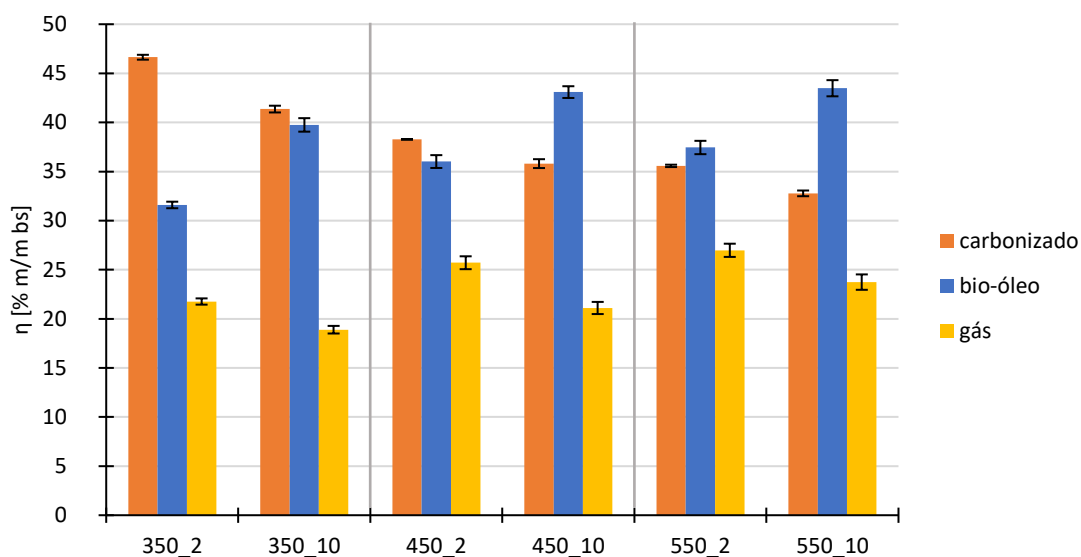
**Figura 5.19** – Evidências da perda de bio-óleo durante o processo. (a) Comparação entre os condensadores resultantes da recolha de bio-óleo da pirólise de acácia a  $T_p=350$  °C e  $t_a=2$  °C/min (a<sub>i</sub>) e  $T_p=550$  °C e  $t_a=2$  °C/min (a<sub>ii</sub>). (b) Tubo colocado à saída do último condensador antes e depois dos ensaios.

Em ambos os produtos do processo, carbonizado e bio-óleo, é possível verificar que, para as condições consideradas, existe uma variação mais significativa nos rendimentos quando variada a temperatura pico do que a taxa de aquecimento.

O rendimento de gases obtido varia entre 24,72 e 38,34% m/m bs, sendo estes valores dependentes do rendimento de carbonizado e bio-óleo.

### 5.3.1.2 Bagaço de azeitona

Os rendimentos de carbonizado obtidos para o bagaço de azeitona variaram entre 46,64 e 32,78% m/m bs. Como é possível verificar através da Figura 5.20, o rendimento de carbonizado diminui com o aumento da temperatura e, também, com o aumento da taxa de aquecimento. Desta forma, é máximo para a condição de temperatura 350 °C e taxa de aquecimento de 2 °C/min e mínimo para a condição de temperatura 550 °C e taxa 10 °C/min.



**Figura 5.20** – Rendimento dos produtos de pirólise de bagaço de azeitona [% m/m bs] em função da temperatura pico e taxa de aquecimento.

O rendimento de bio-óleo varia entre 31,60 e 43,48% m/m bs, sendo possível verificar (Figura 5.20) que aumenta com o aumento da temperatura pico e que, para a mesma temperatura, aumenta com o aumento da taxa de aquecimento.

Ao contrário da acácia, para a taxa de aquecimento de 2 °C/min, o rendimento de bio-óleo obtido é superior para a temperatura de 550 °C. Apesar dos óleos obtidos não terem sido analisados, foi possível verificar visualmente que o óleo resultante do bagaço de azeitona tinha um aspeto mais viscoso do que o das restantes espécies ficando, por isso, retido em maior quantidade nos primeiros condensadores (Figura 5.21) e sendo, por isso, mais dificilmente arrastado através da exaustão. É, assim, de esperar que existam menores perdas de bio-óleo por arraste até à exaustão para o bagaço de azeitona.

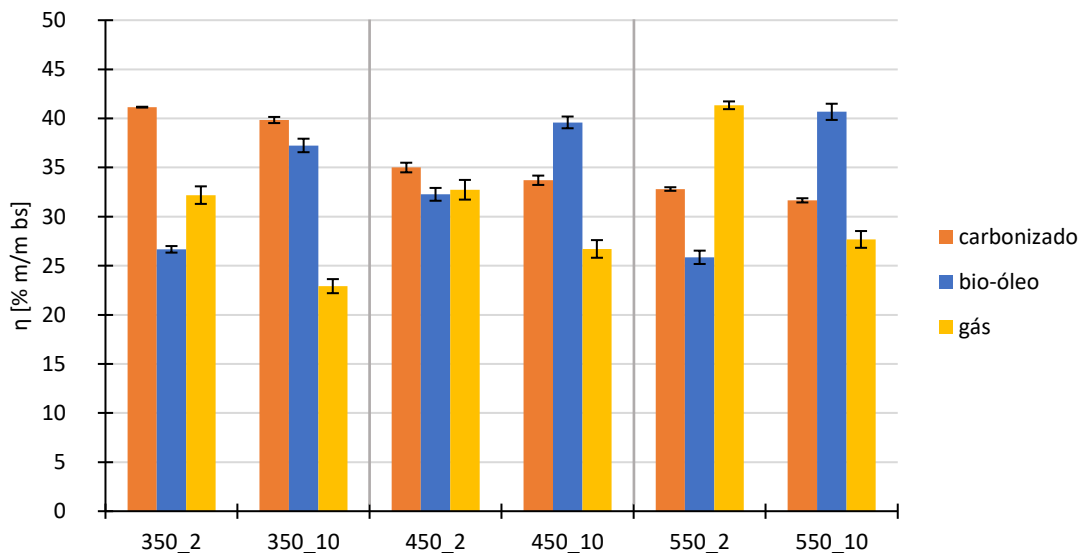


**Figura 5.21** – Primeiro condensador da montagem experimental para um ensaio com acácia (a) e um ensaio com bagaço de azeitona (b).

Relativamente ao rendimento de gás obtido, este variou entre 18,89 e 26,98% m/m bs. Como ilustra a Figura 5.20, para a mesma taxa de aquecimento, o rendimento aumentou com o aumento da temperatura e, para a mesma temperatura, diminuiu com a o aumento da taxa de aquecimento.

### 5.3.1.3 Canas

Quando analisado o rendimento de produtos do processo de pirólise de canas, é possível verificar que o rendimento de carbonizado varia entre 31,65 e 41,15% m/m bs. Esta tipologia de biomassa tem um comportamento análogo à acácia e ao bagaço de azeitona em relação à influência da temperatura e da taxa de aquecimento no rendimento de carbonizado. Desta forma, e como é possível concluir analisando a Figura 5.22, o rendimento de carbonizado diminui com o aumento da temperatura pico e, também, com o aumento da taxa de aquecimento.



**Figura 5.22** – Rendimento dos produtos de pirólise de canas [% m/m bs] em função da temperatura pico e taxa de aquecimento.

Relativamente ao rendimento de bio-óleo, este está compreendido entre 25,85 e 40,67% m/m bs. Quando analisada a taxa de aquecimento de 10 °C/min, é possível verificar (Figura 5.22) que o rendimento de bio-óleo aumenta com o aumento da temperatura pico. Quanto à taxa de aquecimento de 2 °C/min, tal como para a acácia, é possível verificar que o rendimento aumenta quando a temperatura pico é aumentada de 350 °C para 450 °C, no entanto, diminui para a temperatura pico de 550 °C.

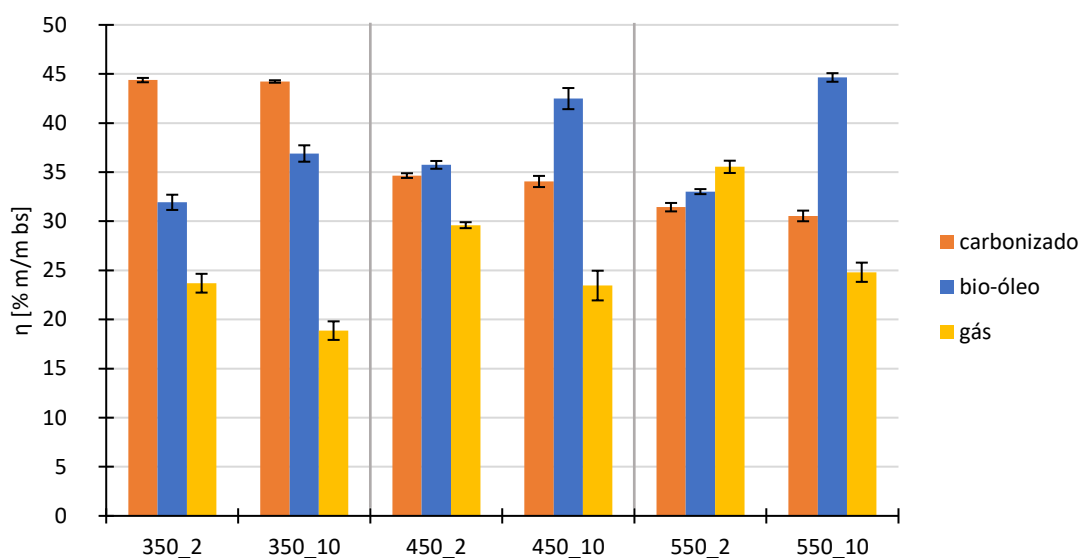
Por outro lado, o rendimento de gases não condensáveis varia entre 22,92 e 41,34% m/m bs.



### 5.3.1.4 Tojo

O processo de pirólise do tojo deu origem a rendimentos de carbonizado que variam entre 30,55 (temperatura de 550 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min) e 44,38% m/m bs (temperatura de 350 °C e taxa de aquecimento de 2 °C/min).

À semelhança das outras tipologias de biomassa utilizadas, é possível verificar que, para o tojo (Figura 5.23), o rendimento de carbonizado obtido, para a mesma taxa de aquecimento, diminui com o aumento da temperatura e, para a mesma temperatura, diminui com o aumento da taxa de aquecimento.



**Figura 5.23** – Rendimento dos produtos de pirólise de tojo [% m/m bs] em função da temperatura pico e taxa de aquecimento.

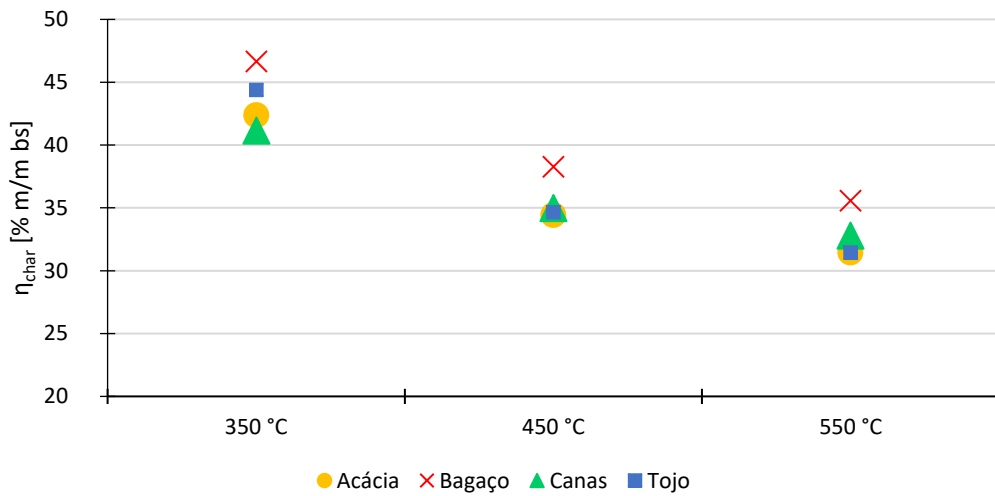
Os valores para o rendimento de bio-óleo estão compreendidos entre 31,93 e 44,65% m/m bs e, tal como é possível verificar na Figura 5.23, a sua variação comporta-se de forma análoga à acácia e canas, aumentando com o aumento da temperatura pico e com a taxa de aquecimento, à exceção da condição de temperatura pico de 550 °C para uma taxa de 2 °C/min.

Por consequência dos valores obtidos para o rendimento de carbonizado e de bio-óleo, o rendimento de gases para o processo de pirólise de tojo varia entre 18,86 e 35,54% m/m bs.

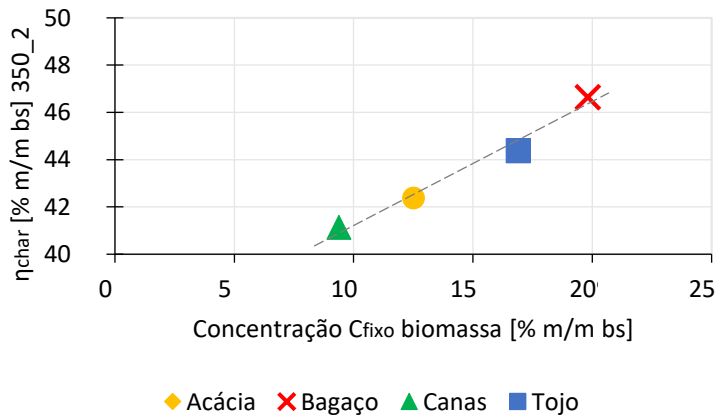
### 5.3.2 Influência do tipo de biomassa no rendimento de produtos

Quando comparado o rendimento de carbonizado obtido para as várias tipologias de biomassa, é possível verificar (Figura 5.24) que, para a temperatura pico de 350 °C e taxa de aquecimento de 2 °C/min (condição para a qual o rendimento de carbonizado é maior em todas as tipologias de biomassa testadas), a biomassa que apresenta um maior rendimento é o bagaço de azeitona, seguindo-se o tojo, a acácia e, por último, as canas. Esta sequência de rendimentos é, assim, diretamente proporcional ao teor de carbono fixo

de cada uma das espécies (Figura 5.25) e mantém-se constante, à exceção da temperatura de 550 °C.



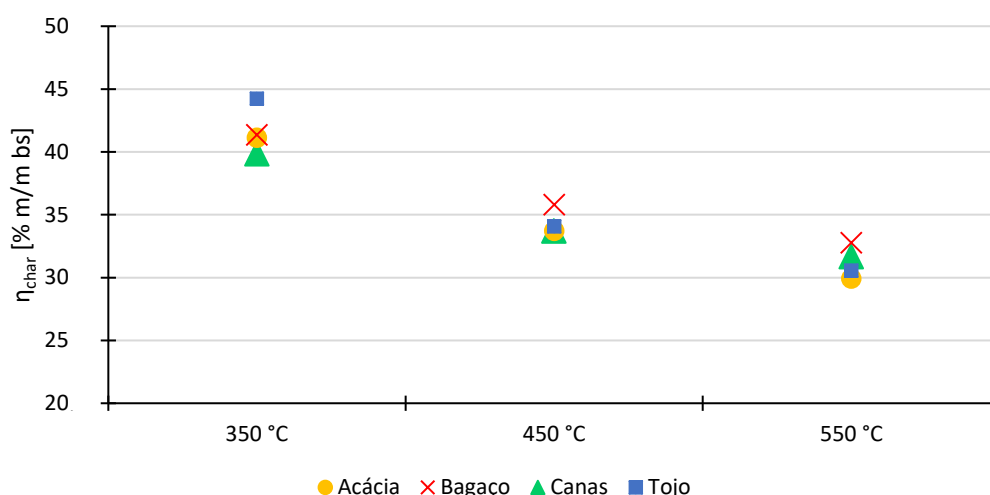
**Figura 5.24** – Rendimento de carbonizado dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para  $t_a=2$  °C/min.



**Figura 5.25** – Relação entre o teor de carbono fixo da biomassa [% m/m bs] e o rendimento de carbonizado obtido,  $T_p=350$  °C e  $t_a=2$  °C/min.

O bagaço de azeitona, sendo a tipologia de biomassa que tem um maior teor de carbono fixo, é aquela para a qual, na maioria das condições, o rendimento de carbonizado obtido é mais elevado (Figura 5.24 e Figura 5.26).

Para a taxa de aquecimento de 2 °C/min (Figura 5.24), as várias espécies, à exceção do bagaço de azeitona, apresentam, para a temperatura pico de 450 e 550 °C, rendimentos muito próximos.



**Figura 5.26** – Rendimento de carbonizado dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para  $t_a=10$  °C/min.

Quando observado o comportamento das espécies para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 5.26), é possível verificar que, para a temperatura pico de 350 °C é o tojo que apresenta um maior rendimento de carbonizado. Quando consideradas as temperaturas de 450 e 550 °C, os rendimentos das várias espécies, são, mais uma vez, próximos uns dos outros, sendo mais elevados para o bagaço de azeitona.

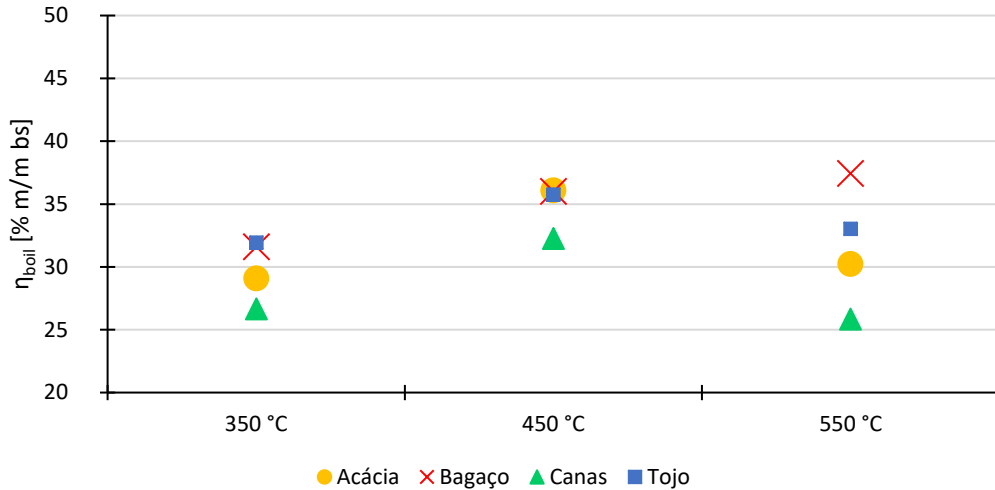
Para a taxa de aquecimento de 2 °C/min (Figura 5.24) e para 10 °C/min (Figura 5.26) o tojo é o tipo de biomassa cujo rendimento de carbonizado obtido é mais afetado pela alteração da temperatura pico, sendo notável uma diminuição de 12,94% entre 350 e 550 °C para a taxa de 2 °C, e de 13,69% para a taxa de aquecimento de 10 °C/min. Já as canas, são a tipologia cujo rendimento de carbonizado é menos afetado pela temperatura. Para a taxa de aquecimento de 2 °C/min, o rendimento diminui 8,34% quando a temperatura aumenta de 350 para 550 °C e, para a taxa de aquecimento de 10 °C/min, diminui 8,18%.

Em relação ao rendimento de bio-óleo, este é, para a maioria das condições, mais elevado para o bagaço, seguindo-se o tojo, a acácia e, com o rendimento mais baixo, as canas (Figura 5.27 e Figura 5.28).

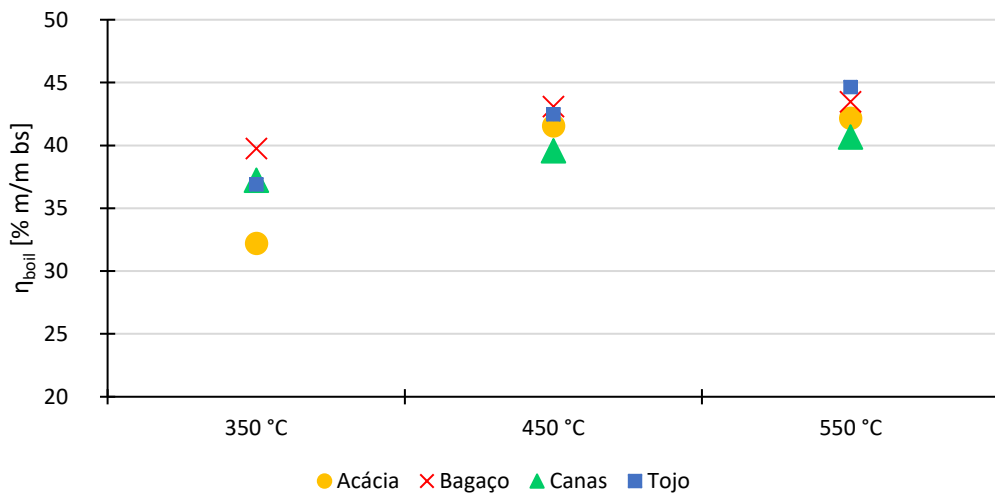
A presença de teores de matéria volátil mais elevados resulta numa elevada volatilização, favorecendo a produção de bio-óleo e de gases (Omar *et al.*, 2011). Resultados semelhantes foram obtidos por Jung *et al.* (2008), que determinaram o rendimento de bio-óleo através do processo de pirólise de palha de arroz e de resíduos da serragem de bambu, concluindo que este rendimento é superior em biomassas com um maior teor de matéria volátil.

Para além da matéria volátil, o teor de cinzas tem, também, um papel significativo na determinação dos rendimentos de produtos de pirólise de biomassa. Segundo Guedes *et al.* (2018), um elevado teor de cinzas contribui para diminuir a produção de bio-óleo e, consequentemente, aumento da produção de carbonizado e gás.

Como é possível verificar (Figura 5.27 e Figura 5.28), para a maioria das situações, o rendimento de bio-óleo obtido diminui com o aumento do teor de cinzas da biomassa. O bagaço tem, apesar do elevado teor de cinzas, um também elevado rendimento de bio-óleo.



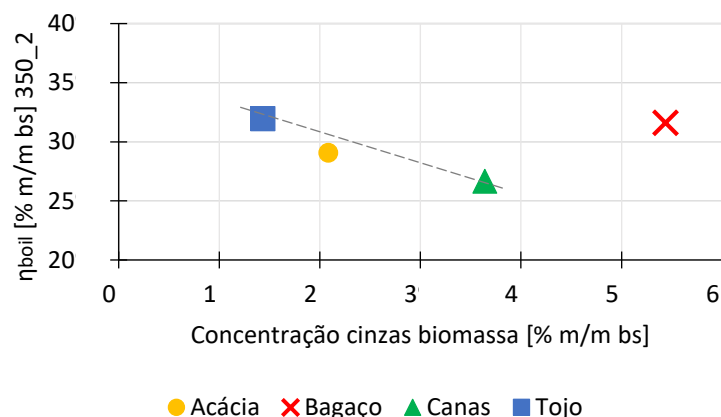
**Figura 5.27** – Rendimento de bio-óleo dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para  $t_a=2\text{ °C/min}$ .



**Figura 5.28** – Rendimento de bio-óleo dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para uma  $t_a=10\text{ °C/min}$ .

Desta forma, é possível estabelecer uma relação de proporcionalidade entre o teor de cinzas e o rendimento de bio-óleo (Figura 5.29).

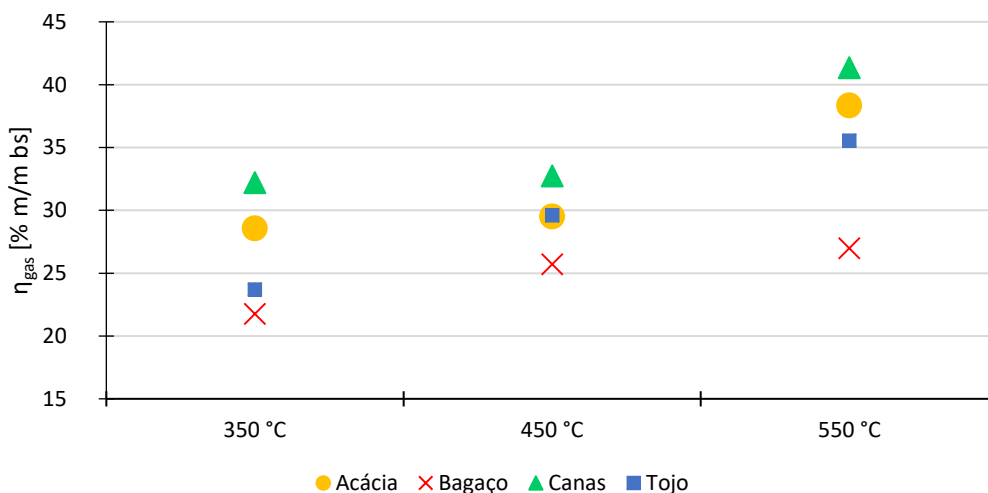
O bagaço de azeitona não acompanha esta relação porque, sendo um subproduto da produção do azeite é composto por cascas, resíduos da polpa e fragmentos do caroço da azeitona e é, por isso, rico em óleo. O bagaço de azeitona pode, inclusive, ser sujeito a tratamentos com solventes ou a processos físicos para extração da gordura remanescente após o processo de produção de azeite, dando origem ao óleo de bagaço de azeitona (ASAE, 2017).



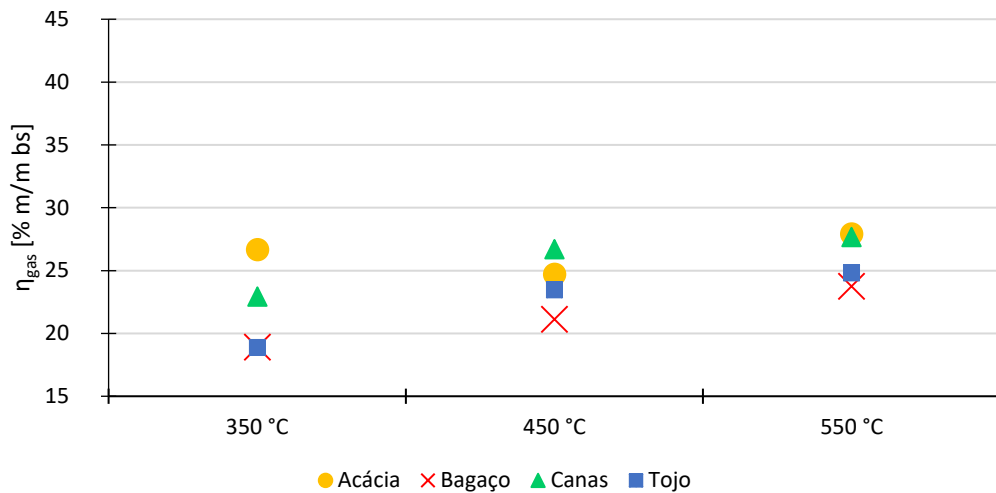
**Figura 5.29** – Relação entre o teor de cinzas da biomassa [% m/m bs] e o rendimento de bio-óleo obtido,  $T_p=350\text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_a=2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Esta relação foi verificada, também, por Lee *et al.* (2013), que concluíram, para diferentes tipos de biomassa, que o rendimento de bio-óleo era inferior em biomassas com um teor de cinzas mais elevado. Outros autores como Fu *et al.* (2010), Pattiya & Suttibak (2012) ou Razuan *et al.* (2010), chegaram à mesma conclusão.

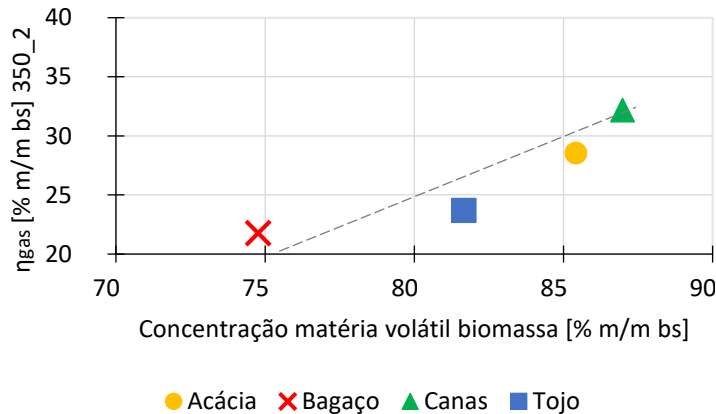
Quando analisado o rendimento de gases não condensáveis obtido para as diferentes biomassas em cada condição, é possível verificar (Figura 5.30 e Figura 5.31) que, de forma geral, este rendimento é superior para os tipos de biomassa que têm um maior teor de matéria volátil. Assim, surgem as canas com o rendimento de gases mais elevado, seguindo-se a acácia, o tojo e, com o menor rendimento, o bagaço de azeitona. É, então, possível, estabelecer uma relação de proporcionalidade direta entre o teor de matéria volátil das várias espécies de biomassa e o rendimento de gases não condensáveis obtido através do processo de pirólise de cada uma delas (Figura 5.32).



**Figura 5.30** – Rendimento de gases dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para  $t_a=2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 5.31** – Rendimento de gases dos vários tipos de biomassa [% m/m bs] em função da temperatura pico, para  $t_a=10$  °C/min.



**Figura 5.32** – Relação entre o teor de matéria volátil da biomassa [% m/m bs] e o rendimento de gases obtido,  $T_p=350$  °C e  $t_a=2$  °C/min.

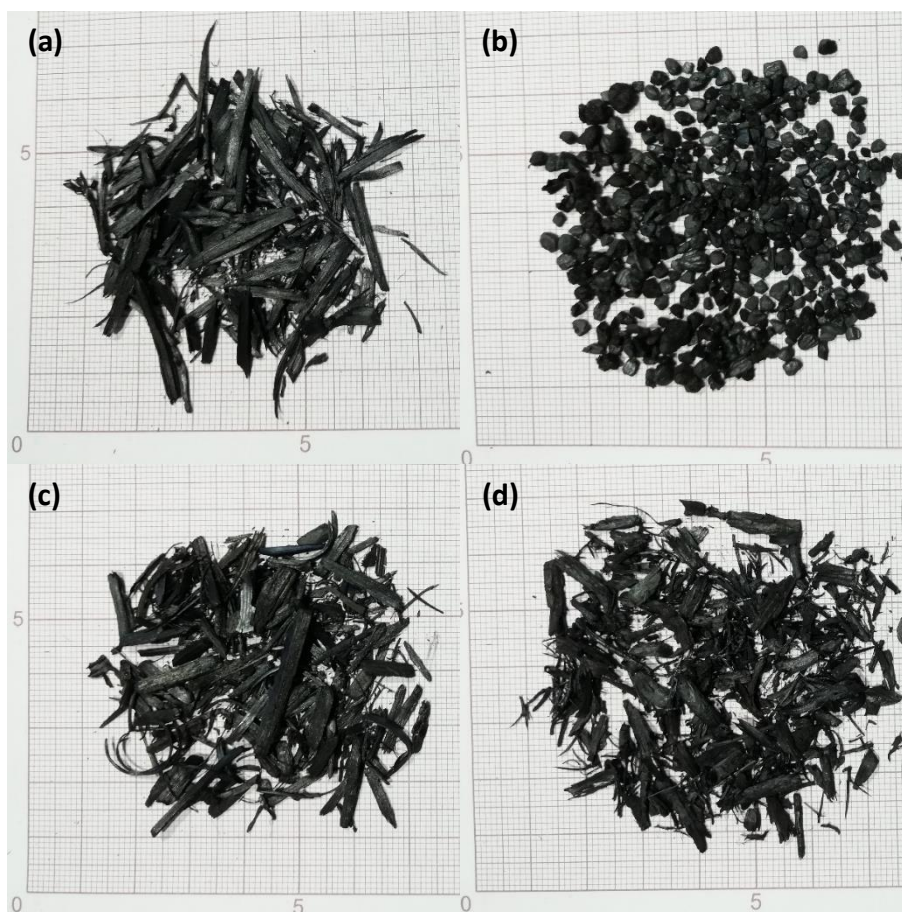
#### 5.4 Caraterização do carbonizado obtido

O processo de pirólise das várias tipologias de biomassa permitiu a obtenção de um carbonizado que pode ser observado na Figura 5.33. Para além da determinação do seu rendimento, é essencial determinar, também, as suas caraterísticas para perceber quais as suas possíveis aplicabilidades.

Existem protocolos que estabelecem um conjunto de normas definidas pela *European Biochar Foundation* (EBC, 2012) e pela *International Biochar Initiative* (IBI, 2015), de forma a garantir que a produção de *biochar* cumpre requisitos que promovam benefícios agrícolas, ambientais e de proteção do clima.

Estas diretrizes consideram critérios relativos à seleção e fornecimento de matérias-primas, controlo do processo de produção, eficiência energética e qualidade do *biochar*

enquanto estruturador do solo. O cumprimento destes requisitos deverá, assim, contribuir para um mercado de *biochar*, especialmente se este for incluído no mercado de carbono, e promover a produção e uso sustentável deste produto de pirólise (Albuquerque *et al.*, 2014).



**Figura 5.33** – Carbonizados obtidos através do processo de pirólise lenta dos vários tipos de biomassa: Acácia (a); Bagaço de azeitona (b); Canas (c) e Tojos (d).

Desta forma, foi determinada a análise imediata do carbonizado obtido para cada condição de processo de pirólise e, também, a composição em termos de C, H, N, S e O para as condições de menor e maior rendimento de obtenção de carbonizado para cada tipo de biomassa utilizada.

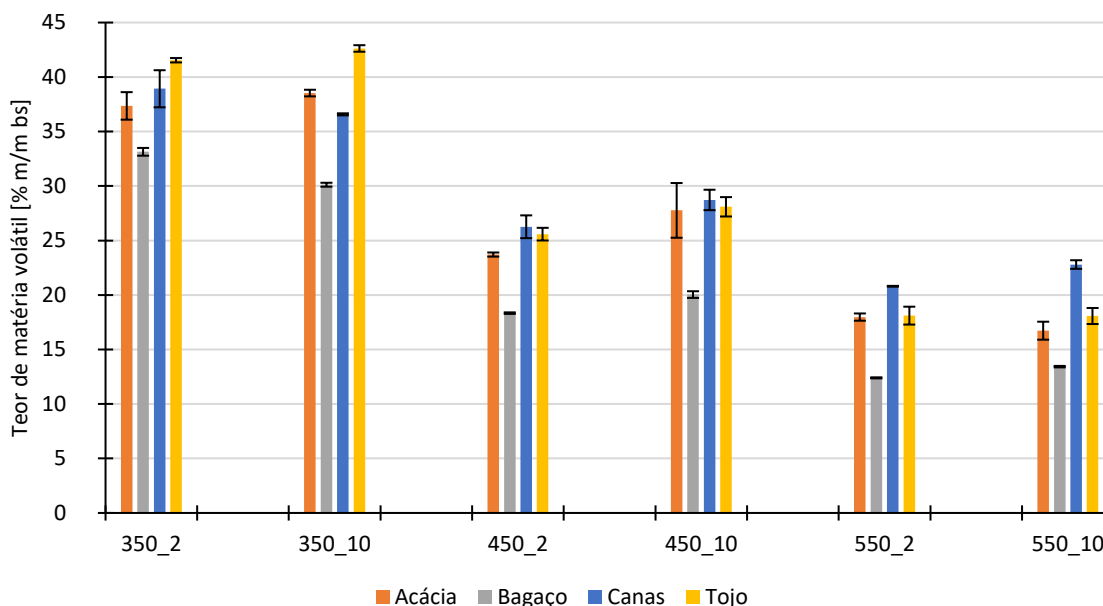
#### 5.4.1 Análise imediata

A análise imediata das amostras de carbonizado obtidas consistiu na determinação do teor de cinzas e de matéria volátil em base seca. O teor de carbono foi, também, determinado por diferença. Desta forma, foi analisado o carbonizado de cada tipo de biomassa para cada condição operatória e os resultados estão sintetizados na Tabela C.1 do Anexo C.

De forma geral, quando comparados os resultados da análise imediata do carbonizado com os da biomassa utilizada, é possível perceber que o processo de pirólise

permite obter uma fração sólida que perdeu grande parte da sua matéria volátil tendo-se tornado, assim, mais concentrada em cinzas e carbono fixo.

Em relação ao teor de matéria volátil, foi possível obter valores que variam entre 12,40 e 42,62% m/m bs (Figura 5.34).



**Figura 5.34** – Teor de matéria volátil [% m/m bs] das amostras de carbonizado obtidas.

Como é possível observar na Figura 5.34, o teor de matéria volátil das amostras de carbonizado diminuiu com o aumento da temperatura pico.

Esta variação está em conformidade com o rendimento de produtos, ou seja, o teor de matéria volátil é superior nas condições em que o rendimento de carbonizado é superior. Para além disto, diminui para as condições em que é visível um aumento do rendimento de gases não condensáveis, já que nestas condições a quantidade de voláteis libertada durante o processo terá sido mais elevada.

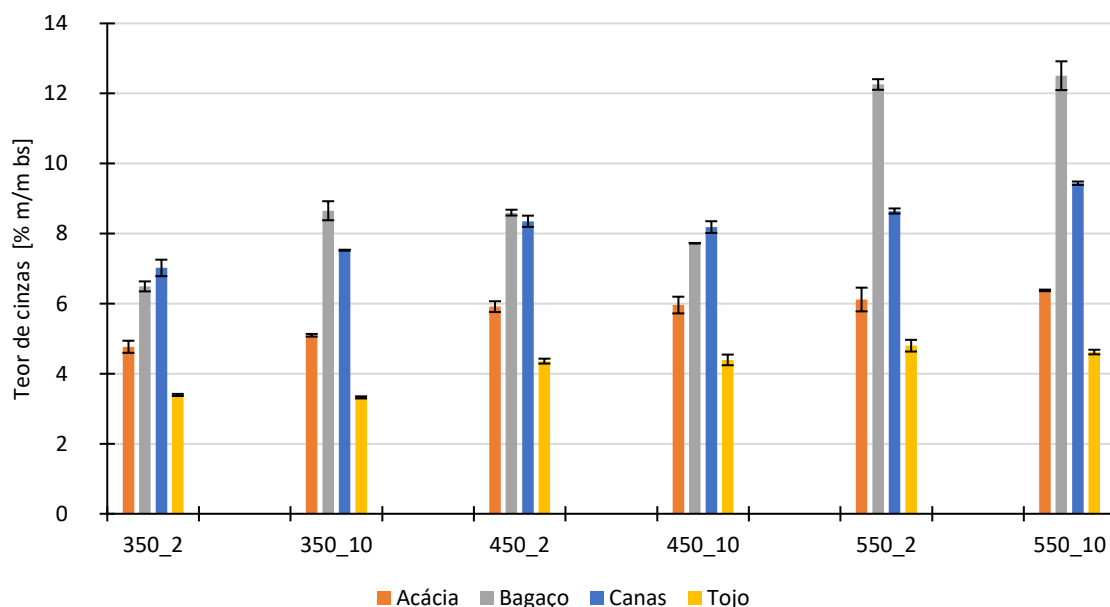
Em relação à taxa de aquecimento, de forma geral, o teor de matéria volátil aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, o que pode ser justificado pelo facto de, para uma menor taxa de aquecimento, o tempo de residência da biomassa no reator ser superior e existir, portanto, mais tempo para libertação de voláteis.

O teor de cinzas do carbonizado é um parâmetro de elevada importância e que deve ser controlado caso este tenha como finalidade ser utilizado como combustível (McKendry, 2002). No entanto, quando aplicado no solo, o teor de cinzas tem um impacto neutro (Gómez *et al.*, 2014).

O teor de cinzas (Figura 5.35) varia de forma inversamente proporcional ao teor de matéria volátil, uma vez que a diminuição da quantidade de voláteis na amostra provoca, como referido, um aumento na percentagem de cinzas e carbono fixo. Desta forma, o aumento da temperatura pico do processo provoca um aumento no teor de cinzas. Relativamente à taxa de aquecimento, de forma geral, é possível verificar que o seu aumento provoca, também, um aumento no teor de cinzas. No entanto, esta variação não



é tão significativa, nem linear, quanto a variação provocada pelo aumento da temperatura pico do processo.

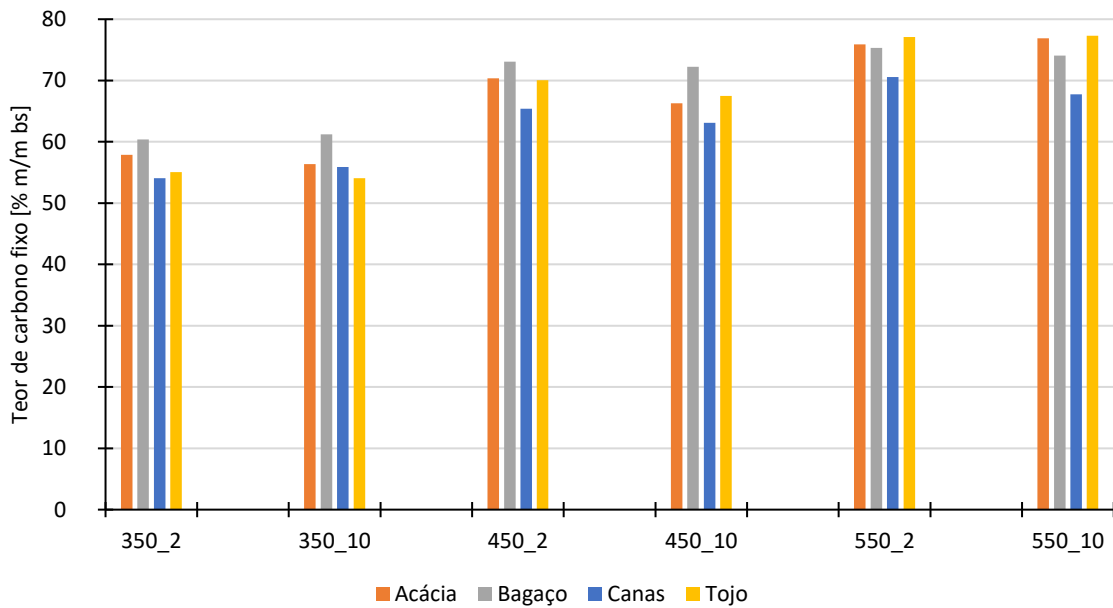


**Figura 5.35** – Teor de cinzas [% m/m bs] das amostras de carbonizado obtidas.

A amostra para a qual foi obtido um menor teor de cinzas, 3,32% m/m bs, corresponde ao tojo utilizando uma temperatura pico de 350 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min, e o maior ao bagaço de azeitona a uma temperatura de 550 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min, 12,51% m/m bs.

O teor de carbono fixo dos carbonizados obtidos foi determinado, como referido, por diferença e, portanto, é afetado pelo seu teor de matéria volátil e de cinzas. Os valores obtidos variam entre 54,05 e 77,31% m/m bs (Figura 5.36) e, de forma geral, aumentam com o aumento da temperatura pico, não existindo, no entanto, uma diferença significativa para a mesma temperatura quando variada a taxa de aquecimento.

Na maioria das condições, os carbonizados que apresentam um maior teor de carbono fixo são aqueles cuja biomassa apresentava, também, um teor de carbono fixo elevado.



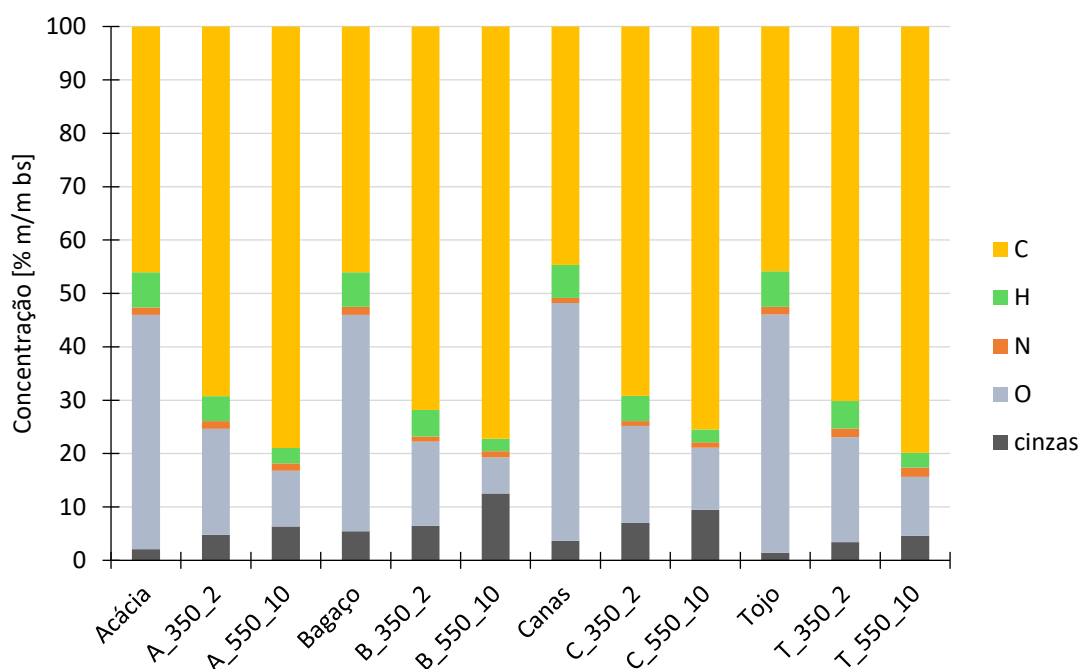
**Figura 5.36** – Teor de carbono fixo [% m/m bs] das amostras de carbonizado obtidas, determinado por diferença.

#### 5.4.2 Análise elementar

As amostras de carbonizado selecionadas para análise elementar são aquelas que resultam das condições que permitiram obter um maior e um menor rendimento, nomeadamente  $T_p=350\text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_a=2\text{ }^\circ\text{C/min}$ , e  $T_p=550\text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_a=10\text{ }^\circ\text{C/min}$ , respetivamente. Foram determinados os teores de C, H, N e S em bs e o teor de O foi determinado, de seguida, por diferença. Uma vez que a determinação do teor de O no carbonizado depende de um método dispendioso e não estandardizado, é aceitável a determinação por diferença, conhecendo as percentagens de C,H, N e S (EBC, 2012).

Os resultados obtidos estão sintetizados na Tabela D.1 do Anexo D. O teor, em massa, de S é, para todas as amostras, menor ou igual a 100 ppm e, portanto, não foi possível determinar a concentração de S através do equipamento utilizado.

Estes resultados, bem como os valores obtidos para a biomassa que deu origem ao carbonizado, estão representados na Figura 5.37.

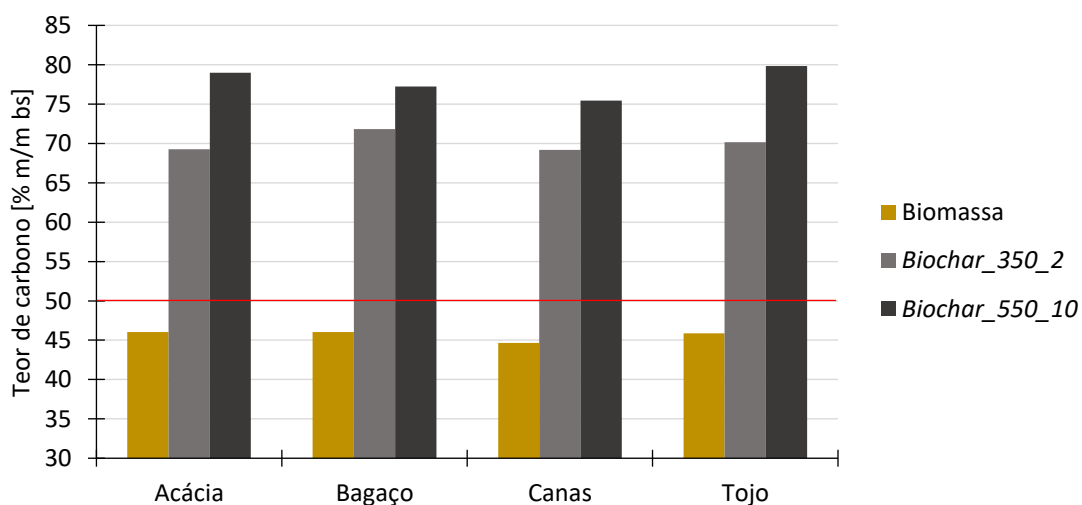


**Figura 5.37** – Composição elementar e cinzas [% m/m bs] dos vários tipos de biomassa e respetivo carbonizado.

É possível verificar que o carbonizado obtido tem teores de carbono mais elevados do que a amostra inicial, com valores que variam entre 69,188 e 79,850% m/m bs.

Segundo EBC (2012), para que um carbonizado resultante do processo de pirólise seja considerado *biochar*, o seu teor de carbono deve ser superior ou igual a 50% m/m bs. Um carbonizado de matéria orgânica pirolisada cujo teor de carbono seja inferior a 50% m/m bs, é classificado como PCM – *Pyrogenic Carbonaceous Material*.

Como evidenciado na Figura 5.38, todas as amostras de carbonizado analisadas preenchem o requisito de EBC (2012) relativo ao teor de carbono total sendo, portanto, consideradas *biochar*, o que possibilita a sua aplicação no solo.



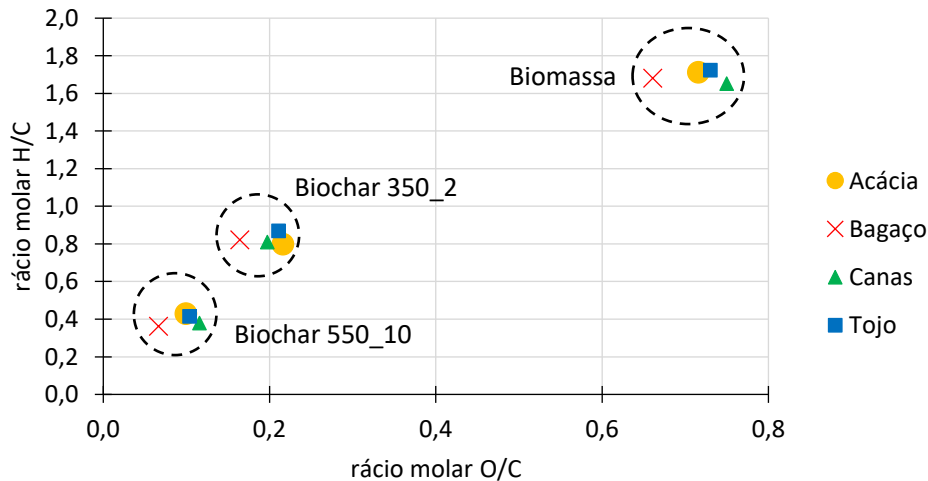
**Figura 5.38** – Teor de carbono [% m/m bs] dos vários tipos de biomassa e respetivos *biochar*.

É possível, também, concluir que, para a condição de  $T_p=550\text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_a=10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , apesar de o rendimento de *biochar* obtido ser menor do que em  $T_p=350\text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_a=2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , o teor de carbono das amostras é superior (Figura 5.38). Desta forma, quando selecionadas as condições operatórias do processo de pirólise, não deve apenas ser tido em conta o rendimento dos produtos, mas, também, a sua estabilidade.

Relativamente ao teor de hidrogénio, azoto e oxigénio, é possível verificar (Figura 5.37) que estes diminuem com o aumento do teor de carbono. Desta forma, as amostras de *biochar* obtidas apresentam teores de H que variam entre 2,350 e 5,124% m/m bs. Relativamente ao teor de N, os valores obtidos encontram-se entre 0,912 e 1,705% m/m bs. Por sua vez, o teor de O, determinado por diferença, está compreendido entre 6,824 e 19,898% m/m bs.

O processo de pirólise permite que a maioria do carbono da biomassa fique retido no carbonizado, e a remoção do oxigénio leva a rácios de H/C e O/C mais baixos para o carbonizado, quando comparado com a biomassa inicial (Chen *et al.*, 2018). Os valores de rácio H/C e O/C obtidos estão sintetizados na Tabela D.2 do Anexo D.

A composição da biomassa e *biochar* obtido em termos de C, H e O é, desta forma, comparada através de um diagrama de van Krevelen, como é possível verificar na Figura 5.39. Os resultados obtidos confirmam a afirmação anterior, existindo uma diminuição nos rácios molares de H/C e O/C no *biochar* em relação à biomassa. Por outro lado, é possível, também, verificar que existe uma menor variabilidade nos valores obtidos para os carbonizados em relação à biomassa.



**Figura 5.39** – Diagrama de van Krevelen para a biomassa e *biochar* obtido.

EBC (2012) e IBI (2015) definem rácios de  $H/C_{org}$  e  $O/C_{org}$  que devem ser cumpridos. O rácio molar  $H/C_{org}$  é um indicador do grau de carbonização e, portanto, da estabilidade do *biochar*, sendo uma das características mais importantes na sua caracterização. Os valores obtidos variam em função do tipo de biomassa e condições de processo utilizados e devem ser inferiores a 0,70. Valores superiores indicam deficiências no processo de pirólise (EBC, 2012). Para além do rácio de  $H/C_{org}$ , o rácio de  $O/C_{org}$  é, também, relevante para a caracterização do *biochar* e não deve exceder o valor de 0,40.

Albuquerque *et al.* (2016) analisaram carbonizados provenientes do processo de pirólise lenta de biomassas relevantes na bacia Mediterrânica e concluíram que estes cumpriam os critérios de teor de carbono e rácios molares de  $H/C_{org}$  e  $O/C_{org}$ . Verificaram, também, que a utilização de temperaturas de pirólise mais elevadas, levam à obtenção de carbonizados com um teor de carbono mais elevado e, portanto, rácios  $H/C_{org}$  e  $O/C_{org}$  mais baixos.

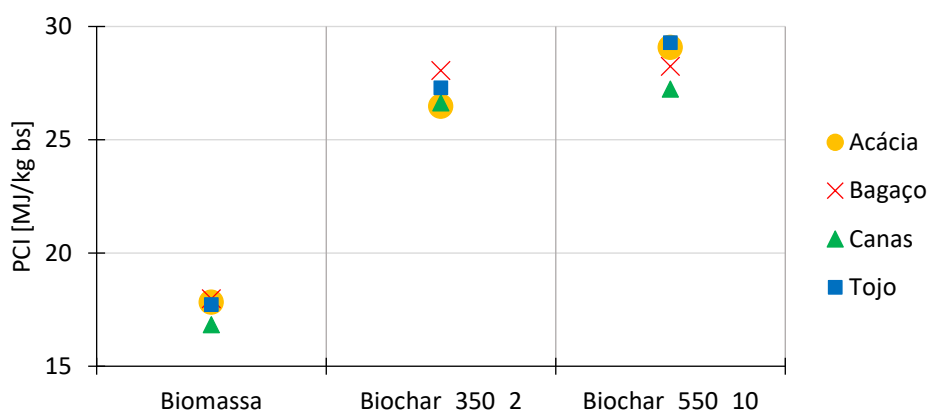
Neste trabalho, apesar da impossibilidade de determinar o carbono orgânico, é possível tirar algumas conclusões tendo por base os rácios molares de H/C e O/C. Tendo em conta que o carbono total corresponde à soma do carbono orgânico e inorgânico de uma determinada amostra, é possível concluir que as amostras de carbonizado resultantes das condições de temperatura pico 350 °C e taxa de aquecimento 2 °C/min não cumprirão o requisito de  $H/C_{org} < 0,70$ , já que os valores obtidos para H/C ultrapassam já este valor, variando entre 0,801 e 0,870. Por outro lado, quando analisada a condição de temperatura pico 550 °C e taxa 10 °C/min, o rácio H/C diminui para todas as amostras, como resultado do aumento da percentagem de carbono e diminuição da percentagem de hidrogénio, tendo sido obtidos valores que variam entre 0,363 e 0,430.

É, assim, possível verificar que o processo de pirólise permitiu a diminuição dos rácios de H/C e O/C. Desta forma, os resultados obtidos indicam uma maior estabilidade do *biochar* em relação à biomassa, e que este terá potencial para retenção de carbono quando adicionado no solo, especialmente o *biochar* resultante de pirólise a temperaturas mais elevadas.

Existem, no entanto, outros parâmetros que, segundo EBC (2012) e IBI (2015), devem ser tidos em conta na caracterização dos carbonizados provenientes de processos de pirólise, de forma a garantir a sua qualidade. Alguns destes parâmetros são, por exemplo, o teor em macronutrientes, condutividade elétrica, pH, área superficial, entre outros.

#### 5.4.3 Poder calorífico

Tendo em conta que uma das possíveis aplicabilidades do carbonizado obtido através do processo de pirólise é a sua utilização para obtenção de energia, torna-se, assim, relevante determinar o seu poder calorífico e, também, verificar se existe ou não uma alteração significativa em relação à biomassa inicial. Os valores obtidos para os poderes caloríficos das várias amostras estão sintetizados no Anexo E. A Figura 5.40 representa os PCI's das várias espécies de biomassa e respetivo carbonizado.



**Figura 5.40** – PCI [MJ/kg bs] para as amostras analisadas em termos de análise elementar.

Como é possível verificar, existe um aumento significativo no poder calorífico das várias espécies, quando comparados os carbonizados com a biomassa. O poder calorífico aumenta, também com o aumento da temperatura pico do processo, consequência do aumento do teor de carbono das amostras.

As amostras de biomassa das várias espécies têm valores de PCI muito próximos e que variam entre 16,82 e 17,98 MJ/kg bs. Esta proximidade mantém-se nas amostras de *biochar* para as duas condições consideradas e, para  $T_p=350$  °C e  $t_a=2$  °C/min, os valores obtidos variam entre 26,47 e 28,06 MJ/kg bs, enquanto que para  $T_p=550$  °C e  $t_a=10$  °C/min variam entre 27,23 e 29,29 MJ/kg bs.

## 5.5 Análise de gases não condensáveis

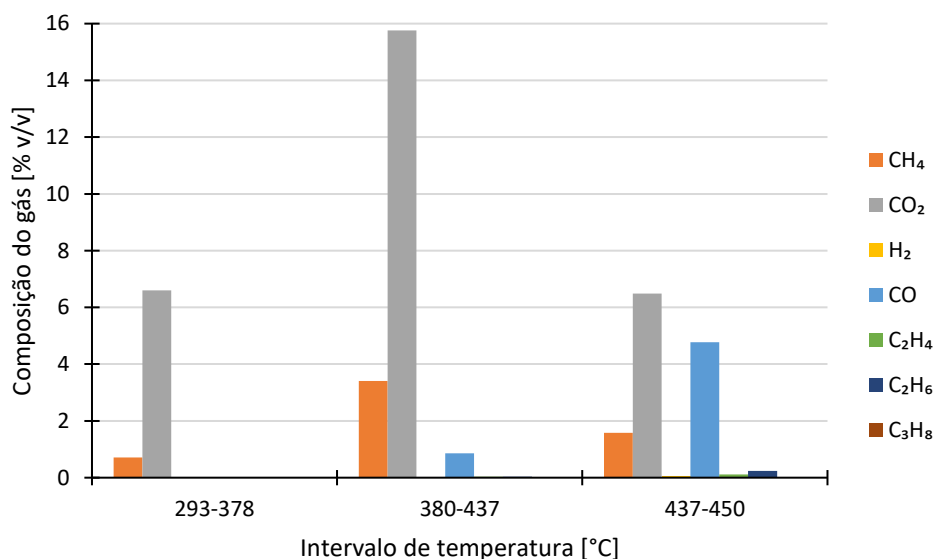
Tendo por base a metodologia apresentada, foram recolhidos três sacos de 1 L para cada um dos ensaios de pirólise realizados, ou seja, utilizando acácia e bagaço de azeitona a uma temperatura pico de 450 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6** – Composição dos sacos analisados [%v/v].

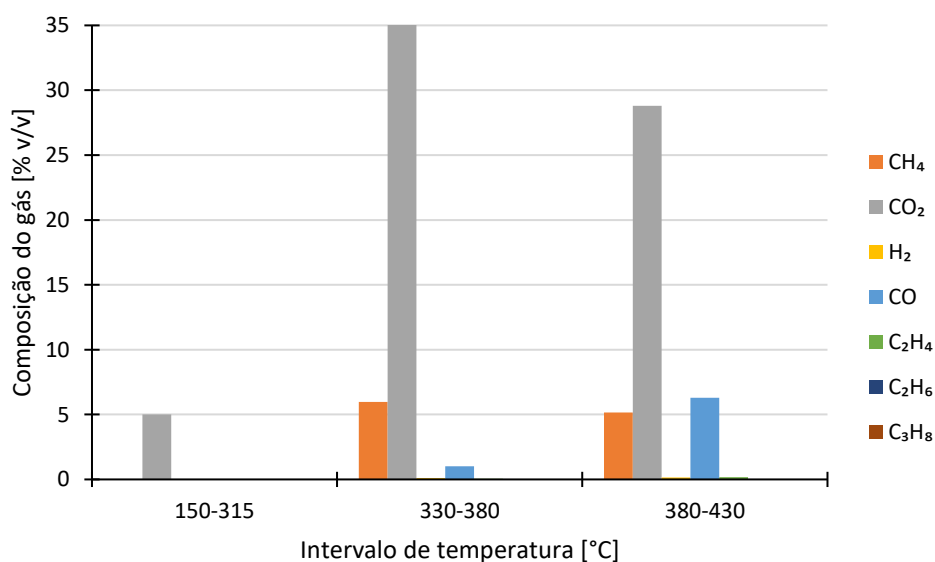
% v/v	Acácia			Bagaço		
	Temperatura [°C]					
	293-378	380-437	437-450	150-315	330-380	380-430
N <sub>2</sub>	92,68	79,89	86,74	95,00	57,61	59,45
CH <sub>4</sub>	0,71	3,41	1,58	0,00	5,97	5,15
CO <sub>2</sub>	6,60	15,76	6,49	5,00	35,17	28,80
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,07	0,00	0,10	0,14
CO	0,00	0,85	4,77	0,00	1,00	6,29
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,00	0,03	0,12	0,00	0,05	0,17
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00	0,03	0,24	0,00	0,06	0,00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00

Como é possível verificar, o gás que surge em maior quantidade em todos os sacos é o azoto, uma vez que este é o gás utilizado durante o processo de pirólise, de forma a manter a atmosfera inerte.

Os restantes gases são representados, para o ensaio com acácia, na Figura 5.41 e, para o bagaço de azeitona, na Figura 5.42.



**Figura 5.41** – Composição [% v/v], à exceção do azoto, dos 3 sacos recolhidos ao longo da evolução da temperatura do processo de pirólise de acácia.



**Figura 5.42** – Composição [% v/v], à exceção do azoto, dos 3 sacos recolhidos ao longo da evolução da temperatura do processo de pirólise de bagaço de azeitona.

Como é possível verificar, o gás que aparece em maior percentagem, em ambos os ensaios, corresponde ao CO<sub>2</sub>. Existe, também, uma formação significativa de CH<sub>4</sub> e de CO, sendo que os restantes gases aparecem, apenas, numa concentração residual. As

percentagens obtidas no ensaio com bagaço de azeitona são superiores, uma vez que a massa de biomassa utilizada neste ensaio é cerca de três vezes superior à utilizada no ensaio com acácia. Em ambos os ensaios, é possível verificar que o CH<sub>4</sub> é o gás, para além do CO<sub>2</sub>, que surge numa fase mais inicial do processo.

Apesar da análise imediata fornecer informação sobre o teor em matéria volátil da biomassa utilizada, a quantidade e composição relativa dos voláteis libertados durante o processo de pirólise são influenciados pelas condições operatórias, neste caso pela taxa de aquecimento e pela temperatura atingida sendo, por isso, variáveis para as várias condições utilizadas.

O CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são os principais componentes gasosos presentes nos voláteis da biomassa e, com o aumento da temperatura, é expectável uma diminuição na formação de CO<sub>2</sub> e, por outro lado, um aumento de CO e H<sub>2</sub> (Werther *et al.*, 2000). Embora, para as condições estudadas, a concentração de H<sub>2</sub> seja muito baixa, é possível confirmar esta tendência em relação ao teor de CO, que aumenta com o aumento da temperatura.



## 6 Conclusões e sugestões

### 6.1 Conclusões

Para a realização deste trabalho, foram selecionadas amostras de biomassa residual florestal e agrícola de vários tipos: lenhosa (acácia e tojo), herbácea (canas) e frutícola (bagaço de azeitona); sendo estas sujeitas ao processo de pirólise lenta num reator de leito fixo à escala laboratorial. Tendo em conta os resultados experimentais obtidos e discutidos anteriormente, é possível sintetizar um conjunto de conclusões:

- Quer a temperatura pico, quer a taxa de aquecimento, tiveram influência no rendimento de produtos obtidos através do processo de pirólise das amostras selecionadas.

- Quando analisado o rendimento de carbonizado e de bio-óleo e, comparando as variáveis “temperatura pico” e “taxa de aquecimento”, é possível verificar que a alteração da temperatura pico é o fator que tem maior influência no rendimento destes produtos.

- Foram obtidos valores de rendimento de carbonizado que variam entre 29,90 e 46,64% m/m bs. O rendimento de bio-óleo obtido varia entre 25,85 e 44,65% m/m bs e o de gases não condensáveis entre 18,86 e 41,34% m/m bs.

- Os rendimentos obtidos para os vários produtos do processo de pirólise encontram-se na gama de valores expectáveis para um processo de pirólise lenta.

- As condições para as quais o rendimento de carbonizado foi maximizado correspondem à menor temperatura e taxa de aquecimento testadas ( $T_p=350$  °C e  $t_a=2$  °C/min). Por outro lado, este rendimento foi mínimo para as condições de  $T_p=550$  °C e  $t_a=10$  °C/min. O rendimento de bio-óleo foi inversamente proporcional ao de carbonizado.

- O bagaço de azeitona foi a tipologia de biomassa para a qual, na maioria das condições, foi possível obter um maior rendimento de carbonizado e de bio-óleo. Em relação ao rendimento de gases não condensáveis à pressão atmosférica, este foi superior quando utilizadas canas.

- Tendo como base a análise imediata das várias tipologias de biomassa, foi possível verificar que, de forma geral, o rendimento de carbonizado aumenta com o aumento do teor de carbono fixo das amostras. Por outro lado, quanto mais elevado o teor de cinzas da biomassa, menor o rendimento de bio-óleo, à exceção do bagaço de azeitona. Por último, foi também verificada uma relação de proporcionalidade direta entre o teor de matéria volátil e o rendimento de gases não condensáveis.

- A análise imediata dos carbonizados obtidos evidenciou a perda de matéria volátil das amostras durante o processo de pirólise, resultando num aumento da percentagem de cinzas e carbono fixo.

- Uma análise preliminar dos carbonizados obtidos, mostrou que todos eles podem ser considerados como potenciais *biochar*, de acordo com as normas EBC e IBI, dado que apresentam teores de carbono total superiores a 50% m/m bs, que variam entre 69,188 e 79,850% m/m bs. Para além disto, foi possível verificar uma diminuição dos rácios molares de O/C e H/C em relação à biomassa inicial, e que se encontram entre os valores 0,066 e 0,216 para O/C, e entre 0,363 e 0,870 para H/C.

- O processo permitiu obter um carbonizado que, para além de ser mais estável do que a biomassa inicial, tem, também, um poder calorífico mais elevado, devido ao seu elevado teor de carbono. Os valores de PCI obtidos com base na análise elementar dos carbonizados analisados variam entre 26,47 e 29,29 MJ/kg bs.

- A recolha de gases não condensáveis, embora grosseira, permitiu observar que existe uma maior concentração de CO<sub>2</sub> ao longo do processo, seguindo-se o CO e CH<sub>4</sub>.

Desta forma, a realização deste trabalho permitiu perceber de que maneira as condições operatórias e a tipologia de biomassa utilizada podem afetar o rendimento de produtos no processo de pirólise, mas também, as suas características físico-químicas. É possível, assim, verificar que estes resultados são variáveis, para a mesma tipologia de biomassa, quando variadas as condições operatórias e que, para as mesmas condições operatórias, variam, também, de acordo com as características da biomassa utilizada.

Tendo como base o trabalho realizado, é possível concluir que as várias tipologias de biomassa estudadas têm potencial para utilização no processo de pirólise, e para a obtenção de um *biochar* cujas propriedades analisadas se encontram numa gama que potencia a sua utilização em trabalhos futuros.

Assim, considerando os objetivos estabelecidos para este trabalho (selecionar tipologias de biomassa residual a utilizar no processo de pirólise, estudar o processo de pirólise lenta para diferentes condições operatórias, e análise do carbonizado obtido), é possível concluir que estes foram cumpridos.

## 6.2 Sugestões e orientações para trabalhos futuros

O trabalho realizado ao longo desta dissertação pode ser alvo de algumas melhorias e, também, servir como base para trabalhos futuros utilizando o *biochar* obtido. Assim, surgem algumas considerações que podem ser tidas em consideração, nomeadamente:

- Otimizar o sistema de recolha de gases, de modo a estabelecer o balanço mássico do processo através da amostragem dos gases não condensáveis durante os ensaios, para

as várias tipologias de biomassa e condições operatórias. Um procedimento semelhante, utilizando um sistema de análise em contínuo, foi realizado por Yu *et al.* (2019), que obtiveram o perfil de libertação de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ao longo do tempo.

- Analisar o bio-óleo e o gás obtido. Para além da análise do carbonizado, poderiam ser analisados os outros produtos resultantes do processo, de forma a perceber quais as suas possíveis aplicabilidades.

- Determinar a energia consumida pelo processo para as várias condições operatórias. Após analisadas as características do bio-óleo e dos gases não condensáveis, seria possível determinar os seus PCI e, assim, verificar se o processo poderia ser autossuficiente em termos energéticos através da realização de um balanço energético. Gómez *et al.* (2014) tiveram esta abordagem, concluindo que, a mesma espécie sujeita a diferentes temperaturas, pode resultar num processo autossuficiente utilizando o gás resultante do processo ou, então, utilizando o gás e o bio-óleo.

- Realizar mais análises do carbonizado tendo em conta as normas estabelecidas por EBC (2012) e IBI (2015).

Para além disto, como trabalho futuro, será relevante estudar a aplicabilidade do *biochar* obtido, por exemplo, em aplicações no solo ou em outras atividades, como o tratamento de águas residuais.



## Referências bibliográficas

- Abdelhadi, S.O., Dosoretz, C.G., Rytwo, G., Yoram, G., Azaizeh, H. (2017). *Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal*. *Bioresource Technology*, 244, 759-767.
- Albuquerque, J.A., Sánchez, M.E., Mora, M., Barrón, V. (2014). *Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 2. Char characterisation for carbon sequestration and agricultural uses*. *Journal of Cleaner Production*, 120, 191-197.
- Al-Wabel, M.I., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Nadeem, M., Usman, A.R.A. (2013). *Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes*. *Bioresource Technology*, 131, 374-379.
- Amini, E., Safdari, M., DeYoung, J.T., Weise, D.R., Fletcher, T.H. (2019). *Characterization of pyrolysis products from slow pyrolysis of live and dead vegetation native to the southern United States*. *Fuel*, 235, 1475-1491.
- Antal, M.J., Gronli, M. (2003). *The art, science, and technology of charcoal production*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
- APREN - Associação de Energias Renováveis (2018). Anuário de 2018.
- ASAE - Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (2017). *Azeites e a sua Classificação*. ASAEnews nº 108 - julho 2017. Disponível em: <http://www.asae.gov.pt/?cn=739978227824AAAAAAAAAA&ur=1&newsletter=5149> (acedido em 05 de junho de 2019).
- Azevedo, S.G., Sequeira, T., Santos, M., Mendes, L. (2019). *Biomass-related sustainability: A review of the literature and interpretive structural modeling*. *Energy*, 171, 1107-1125.
- Babu B.V., Chaurasia A.S. (2003). *Modeling, simulation, and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass*. *Energy Conversion Management*, 44, 2135-2158.
- Babu, B. V. (2008). *Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review*. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 31, 393-414.
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. (2009). *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems*. *Energy Conversion and Management*, 50, 3147-3157.
- Brammer, J.G., Lauer, M., Bridgwater, A.V. (2006). *Opportunities for biomass-derived "bio-oil" in European heat and power markets*. *Energy Policy*, 34, 2871-2880.
- Bridgwater, A.V. (2003). *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- Bridgwater, A.V. (2012). *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.
- Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D. (1999). *An overview of fast pyrolysis of biomass*. *Organic Geochemistry*, 30, 1479-1493.
- Bridgwater, A.V., Peacocke G.V.C. (2000). *Fast pyrolysis processes for biomass*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J., Brammer, J.G. (2002). *A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248.

- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S.W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., Bridgwater, A.V. (2017). *Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 309-322.
- CCE - Comissão das Comunidades Europeias (2005). Plano de Acção Biomassa. Bruxelas.
- CE - Comissão Europeia (2004). Decisão da Comissão de 29 de Janeiro de 2004. *Jornal Oficial da União Europeia*, Bruxelas.
- CEC - Commission of the European Communities (2006). Green Paper: A European Strategy for Sustainable, Competitive and Secure Energy.
- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S., Ryu, C., Jeon, J., Shin, M., Park, Y. (2016). *Production and utilization of biochar: A review*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1-15.
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P. (2002). *A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels*. *Fuel*, 81, 1051-1063.
- Chen, Z., Wang, M., Jiang, E., Wang, D., Zhang, Ren, Y., Jiang, Y. (2018). *Pyrolysis of Torrefied Biomass*. *Trends in Biotechnology*, Volume 36, Issue 12, 1287-1298.
- Costa, P. (2006). *Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos*. Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- Czajczynska, D., Nannou, T., Anguilano, L., Krzyzynska, R., Ghazal, H., Spencer, N., Jouhara, H. (2017). *Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector*. *Energy Procedia*, 123, 387-394.
- Dai, J., Saayman, J., Grace, J.R., Ellis, N. (2015). *Gasification of Woody Biomass*. *The Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 6, 77-99.
- Decreto Lei n.º 64/2017 de 12 de junho. *Diário da República*, 1.ª série - N.º 113 - 12 de junho de 2017. Ministério da Economia. Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 565/99 de 21 de dezembro. *Diário da República*, Série I-A – n.º295 – 21 de dezembro de 1999.
- Demirbas, A. (2001). *Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing For Fuels And Chemicals*. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357–1378.
- Demirbas, A. (2004). *Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 215-219.
- DGFF - Direção Geral das Fileiras Florestais (2010). *Culturas Energéticas Florestais: Primeira Abordagem do Levantamento da Situação Actual*.
- Dhanavath, K.N., Bankupalli, S., Sugali, C.S., Perupogu, V., Nandury, S.V., Bhargava, S., Parthasarathy, R. (2019). *Optimization of process parameters for slow pyrolysis of neem press seed cake for liquid and char production*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 102905.
- EBC - European Biochar Certificate (2012). *Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*. Version 6.2 (4 fevereiro 2016). European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland.
- ECS – European Committee for Standardization. (2004a). *CEN/TS 14774-3, Solid biofuels – Methods for determination of moisture content – oven dry method*. Brussels.
- ECS – European Committee for Standardization. (2004b). *CEN/TS 14775, Solid biofuels – Methods for the determination of ash content*. Brussels.

- ECS – European Committee for Standardization. (2005). *CEN/TS 15148, Solid biofuels – Methods for the determination of the content of volatile matter*. Brussels.
- El-Naggar, A., Lee, S.S., Rinklebe, J., Farooq, M., Song, H., Sarmah, A.K., Zimmerman, A.R., Ahmad, M., Shaheen, S.M., Ok, Y.S. (2018). *Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects*. *Geoderma*, 337, 536-554.
- El-Sheikh, A.H., Hilal, M.M.A., Sweileh, J.A. (2011). *Bio-separation, speciation and determination of chromium in water using partially pyrolyzed olive pomace sorbent*. *Bioresource Technology*, 102, 5749-5756.
- Eurotherm (2004). *3116 and 3216 PID Temperature Controllers*. Engineering handbook. Part No. HA027986, Issue 2.
- Faias, S.M.M.P. (2009). *Analysis of Biomass Expansion Factors for the most important tree species in Portugal*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Florestal e dos Recursos Naturais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.
- Fantini, M. (2017). *Biomass Availability, Potential and Characteristics*. *Biorefineries, Lecture Notes in Energy*, 2, 21-54.
- Fernandes, M.M., Devy-Vareta, N., Rangan, H. (2013). *Plantas exóticas invasoras e instrumentos de gestão territorial. O caso paradigmático do género Acacia em Portugal*. *Revista de Geografia e Ordenamento do Território (GOT)*, n.º 4 (dezembro). Centro de Estudos de Geografia e Ordenamento do Território, 83-107.
- Ferreira, S., Monteiro, E., Brito, P., Vilarinho, C. (2017). *Biomass resources in Portugal: Current status and prospects*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 1221-1235.
- Ferreira, S., Moreira, N.A., Monteiro, E. (2009). *Bioenergy overview for Portugal*. *Biomassa and bioenergy*, 33, 1567-1576.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L. (2012). *Characterization of Spanish biomass wastes for energy use*. *Bioresource Technology*, 103, 249-258.
- Ghysels, S., Ronsse, F., Dickinson, D., Prins, W. (2019). *Production and characterization of slow pyrolysis biochar from lignin-rich digested stillage from lignocellulosic ethanol production*. *Biomass and Bioenergy*, 122, 349-360.
- Gil, A. M. C. (2017). *Controlo de acácias invasoras em sítios de importância comunitária: do planeamento aos desafios de intervenção*. Dissertação de mestrado. Escola Superior Agrária, Politécnico de Coimbra. Coimbra.
- Gomes, J.F.P. (2006). *Forest fires in Portugal: how they happen and why they happen*. *International Journal of Environmental Studies*, 63:2, 109-119.
- Gómez, N., Rosas, J.G., Cara, J., Martínez, O., Albuquerque, J.A., Sánchez, M.E. (2014). *Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale*. *Journal of Cleaner Production*, 120, 181-190.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C. (2006). *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504-517.
- GTB - Grupo de Trabalho da Biomassa (2013). *Relatórios e pareceres*. Comissão de Agricultura e Mar. Lisboa.
- Guedes, R.E., Luna, A.S., Torres, A.R. (2018). *Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134-149.

- Gwenzi, W., Chaukura, N., Noubactep, C., Mukome, F.N.D. (2017). *Biochar-based water treatment systems as a potencial low-cost and sustainable technology for clean water provision*. Journal of Environmental Management, 197, 732-749.
- Heidari, A., Stahl, R., Younesi, H., Rashidi, A., Troeger, N., Ghoreyshi, A.A. (2014). *Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, 2594-2602.
- Hu, X., Guo, H., Gholizadeh, M., Sattari, B., Liu, Q. (2019). *Pyrolysis of different wood species: Impacts of C/H ratio in feedstock on distribution of pyrolysis products*. Biomass and Bioenergy, 120, 28-39.
- IBI - International Biochar Initiative (2015). *Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar that is used in Soil*, Version 2.1 (23 novembro 2015). International Biochar Initiative (IBI).
- ICNF - Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (2013). IFN6 – Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal continental. Resultados preliminares. Lisboa.
- INE - Instituto Nacional de Estatística (2018). *Estatísticas Agrícolas - 2017*. Lisboa, Portugal.
- Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A.A., Ashwath, N. (2012). *Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review*. Energies, 5, 4952-5001.
- Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., van der Velde, M., Bastos, A.C. (2011). *A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis*. Agriculture, Ecosystems and Environment, 144, 175-187.
- Jien, S.H. (2019). *Physical Characteristics of Biochars and Their Effects on Soil Physical Properties*. Biochar from Biomass and Waste, 2, 21-35.
- Jien, S.H., Wang, C.C., Lee, C.H., Lee, T.Y. (2015). *Stabilization of organic matter by biochar application in compost-amended soils with contrasting pH values and textures*. Sustainability, 7, 133317-133333.
- Jung, S., Kang, B., Kim, J. (2008). *Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 82, 240-247.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J. (2016). *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57, 1126-1140.
- Krull, E.S., Baldock, J.A., Skjemstad, J.O., Smernik, R.J. (2009) *Characteristics of biochar: organo-chemical properties*. Biochar for environmental management, 53–65.
- Li Y., Zhou L. W., Wang R. Z. (2017a). *Urban biomass and methods of estimating municipal biomass resources*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 80, 1017–1030.
- Li, L., Zou, D., Xiao, Z., Zeng, X., Zhang, L., Jiang, L., Wang, A., Ge, D., Zhang, G., Liu, F. (2018). *Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use*. Journal of Cleaner Production, 210, 1324-1342.
- Li, M., Luo, N., Lu, Y. (2017b). *Biomass Energy Technological Paradigm (BETP): Trends in This Sector*. Sustainability, 9, 567.
- Loo S.V., Koppejan J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. ISBN: 978-1-84407-249-1.
- Lopes, H., Teixeira, P. (2015). *BiomAshTech - Ash Impacts during thermo-chemical conversion of biomass*. Relatório final, LNEG.



- Lopes, M., Tarelho, L., Ribeiro, I., Monteiro, A., Martins, H., Rafael, S., Miranda, A.I., Borrego, C. (2013). *Impacts of biomass to energy chain on air quality and Portuguese climate policy (BIOGAIR project)*. Universidade de Aveiro, CESAM – Centro de Estudos do Ambiente e do Mar.
- MADRP - Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas (2005). *Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas: Ponto da Situação*, Junho de 2005.
- Manyà, J.J., Azuara, M., Manso, J.A. (2018). *Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions*. *Biomass and Bioenergy*, 117, 115-123.
- Marchante, H., Marchante, E., Freitas, H. (2003). *Invasion of the Portuguese dune ecosystems by the exotic species *Acacia longifolia* (Andrews) Willd.: effects at the community level*. *Plant Invasions: Ecological Threats and Management Solutions*, 75-85.
- Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Vico-Pérez, M.A., Calero, M., Blázquez, G. (2019). *The role of temperature on slow pyrolysis of olive cake for the production of solid fuels and adsorbents*. *Process Safety and Environmental Protection*, 121, 209-220.
- Masek, O., Budarin, V., Gronnow, M., Crombie, K., Brownsort, P., Fitzpatrick, E., Hurst, P. (2013). *Microwave and slow pyrolysis biochar - Comparison of physical and functional properties*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 41-48.
- McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. *Bioresource Technology*, 83, 47-54.
- Miranda, M.N.M.M. (2009). *Reciclagem Termoquímica de Resíduos de Plásticos e de Pneus por Pirólise*. Tese de doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Jr., Steele, P.H. (2006). *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. *Energy & Fuels*, 20, 848-889.
- Netto, C.P.C.A. (2008). *Potencial da biomassa florestal residual para fins energéticos de três concelhos do distrito de Santarém*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Nunes, L.J.R., Godina, R., Matias, J.C.O. (2019). *Technological Innovation in Biomass Energy for the Sustainable Growth of Textile Industry*. *Sustainability*, 11, 528.
- Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O., Catalão, J.P.S. (2017). *Biomass in the generation of electricity in Portugal: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 373-378.
- NUTEK, Swedish National Board for Industrial and Technical Development (1993). *Forecast for biofuel trade in Europe. The Swedish market in 2000*. Stockholm.
- Omar, R., Idris, A., Yunus, R., Khalid, K., Isma, M.I.A. (2011). *Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis*. *Fuel*, 90, 1536-1544.
- Papari, S., Hawboldt, K. (2015). *A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1580-1595.
- Patel, B., Gami, B. (2012). *Biomass Characterization and its Use as Solid Fuel for Combustion*. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 3 (2), 123-128.
- Pattiya, A., Suttibak, S. (2012). *Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 227-235.

- Paulo, H., Azcue, X., Barbosa-Póvoa, A.P., Relvas, S. (2015). *Supply chain optimization of residual forestry biomass for bioenergy production: The case study of Portugal*. Biomass and Bioenergy, 83, 245-256.
- Peduzzi, E., Boissonnet, G., Maréchal, F. (2016). *Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition*. Fuel, 181, 207-217.
- Persson, H., Yang, W. (2019). *Catalytic pyrolysis of demineralized lignocellulosic biomass*. Fuel, 252, 200-209.
- Phillips V.D., Kinoshita C.M., Neill D.R., Takahashi P.K. (1990). *Thermochemical production of methanol from biomass in Hawaii*. Applied Energy, 35, 167-75.
- Razuan, R., Chen, Q., Zhang, X., Sharifi, V., Swithenbank, J. (2010). *Pyrolysis and combustion of oil palm stone and palm kernel cake in fixed-bed reactors*. Bioresource Technology, 101, 4622-4629.
- Roberts JJ, et al. (2014). *Assessment of dry residual biomass potential for use as alternative energy source in the party of general Pueyrredon, Argentina*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 41, 568-583.
- Russell, S.H., Turrion-Gomez, J.L., Meredith, W., Langston, P., Snape, C.E. (2017). *Increased charcoal yield and production of lighter oils from the slow pyrolysis of biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 124, 536-541.
- Sadegh-Vaziri, R., Babler, M.U. (2018). *Modeling of slow pyrolysis of various biomass feedstock in a rotary drum using TGA data*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 129, 95-102.
- Saidur, R. Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S. (2011). *A review on biomass as fuel for boilers*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 2262-2289.
- Salgueiro, T.G.O. (2014). *Estudo de Biocombustíveis Sólidos: Importância das Cinzas para Processos de Combustão*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia da Energia e do Ambiente, Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.
- Schmidt, H.P., Wilson K. (2014). *The 55 uses of biochar*. The Biochar Journal, Arbaz, Switzerland. Disponível em: [www.biochar-journal.org/en/ct/2](http://www.biochar-journal.org/en/ct/2) (acedido em 01 de março de 2019).
- Senzoz, S., Demiral, I., Gerçel, H.F. (2006). *Olive bagasse (Olea europea L.) pyrolysis*. Bioresource Technology, 97, 429-436.
- Sharma, A., Pareek, V., Zhang, D. (2015). *Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50, 1081-1096.
- Silva, D.F.R. (2009). *Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M.R., Ray, A. (2000). *Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review*. Solar Energy Society of India, 10, 41-62.
- Twidell, J. (1998). *Biomass energy*. Renewable Energy World, 3, 38-39.
- Viana, H., Cohen, W.B., Lopes, D., Aranha, J. (2010). *Assessment of forest biomass for use as energy. Gis-based analysis of geographical availability and locations of wood-fired power plants in Portugal*. Applied Energy, 87, 2551-2560.
- Watson, J., Zhang, Y., Si, B., Chen, W., Souza, R. (2018). *Gasification of biowaste: A critical review and outlooks*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 83, 1-17.

- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.U., Ogada, T., Siagi, Z. (2000). *Combustion of agricultural residues*. Progress in Energy and Combustion Science, 26, 1-27.
- Wescott, T. (2000). *PID without PhD - PID control*. FLIR Systems. EE Times-India.
- White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L. (2011). *Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91, 1-33.
- Wilson, J.R.U., Gairifo, C., Gibson, M.R., Arianoutsou, M., Bakar, B.B., Baret, S., CelestiGrapow, L., DiTomaso, J., Dufour-Dror, J.M., Kueffer, C., Kull, C. A., Hoffmann, J.H., Impson, F.A.C., Loope, L.L., Marchante, E., Marchante, H., Moore, J.L., Murphy, D.J., Tassin, J., Witt, A., Zenni, R.D., Richardson, D.M. (2011). *Risk assessment, eradication, and biological control: global efforts to limit Australian acacia invasions*. Diversity and Distributions, 17, 1030-1046.
- Yu, S., Park, J., Kim, M., Ryu, C., Park, J. (2019). *Characterization of biochar and byproducts from slow pyrolysis of hinoki cypress*. Bioresource Technology Reports, 6, 217-222.
- Zwieten, L.V., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie A. (2010). *Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility*. Plant Soil, 327: 235-246.



## **Anexo A – Metodologia de análise imediata da biomassa**

### **1. Determinação do teor de humidade (adaptado da norma CEN/TS 14774-3, 2004)**

#### *Material laboratorial:*

- Estufa com capacidade de controlar a temperatura de  $(105 \pm 2)$  °C e que permita uma renovação de ar entre 3 a 5 vezes por hora;
- Cadinhos de porcelana;
- Balança com sensibilidade de, pelo menos, 0,1 mg;
- Exsicador.

#### *Preparação das amostras de biomassa:*

- As amostras utilizadas devem ser previamente trituradas e homogeneizadas de acordo com a norma CEN/TS 14780.

#### *Procedimento experimental:*

- Colocar os cadinhos, previamente identificadas de acordo com as amostras, na estufa a uma temperatura de  $(105 \pm 2)$  °C;
- Retirar da estufa os cadinhos e colocar no exsicador para arrefecer até à temperatura ambiente;
- Pesar os cadinhos ( $m_1$ ) até a massa ficar constante, numa balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg;
- Colocar a amostra em cada cadinho ( $m_2$ ) e pesar na balança;
- Colocar os cadinhos com amostra na estufa a uma temperatura de  $(105 \pm 2)$  °C até ser atingida uma massa constante. Um massa constante é atingida quando o valor da massa não varia num período de 60 minutos e, normalmente, é atingida após um período de secagem de 2 a 3 horas;
- Retirar as amostras da estufa e deixar arrefecer num exsicador com sílica até atingir a temperatura ambiente;
- Pesar as amostras secas ( $m_3$ ).

#### *Processo de cálculo:*

O cálculo do teor de humidade ( $M_{ad}$ ) de cada amostra, em base tal e qual, é dado, em percentagem, pela expressão seguinte:

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

Onde,

$m_1$  – massa, em gramas, do cadinho vazio;

$m_2$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva amostra antes da secagem;

$m_3$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva amostra após secagem;

$M_{ad}$  – percentagem de humidade em base tal e qual.

## 2. Determinação do teor de cinzas (adaptado da norma CEN/TS 14775, 2004)

### *Material laboratorial:*

- Cadinhos de porcelana;
- Mufla com capacidade de manter níveis de temperatura pretendidos, com distribuição uniforme e dentro dos tempos de aquecimento desejados;
- Balança com sensibilidade de, pelo menos, 0,1 mg;
- Exsicador;
- Luva resistente ao calor.

### *Preparação das amostras de biomassa:*

- As amostras utilizadas devem ser previamente trituradas e homogeneizadas de acordo com a norma CEN/TS 14780.

### *Procedimento experimental:*

- Calcinar os cadinhos na mufla à temperatura de  $(550 \pm 10)$  °C durante, pelo menos, 60 minutos;
- Remover os cadinhos da mufla, protegendo a mão com uma luva resistente ao calor e pousar os cadinhos num tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos e, de seguida, colocá-los no exsicador;
- Deixar os cadinhos arrefecer até à temperatura ambiente e, de seguida, pesá-los ( $m_4$ ) na balança com precisão de 0,1 mg;
- Colocar as amostras nos cadinhos e pesar o conjunto cadinho + amostra ( $m_5$ ) na balança;
- Colocar os cadinhos na mufla à temperatura ambiente e aumentar a temperatura uniformemente até aos 250 °C durante, pelo menos, 50 minutos. Manter a temperatura de 250 °C durante 60 minutos;

- Aumentar, novamente, a temperatura de maneira uniforme até aos  $(550 \pm 10)$  °C durante pelo menos 60 minutos. Manter esta temperatura durante pelo menos 2 horas;
- Retirar os cadinhos com cinza da mufla e deixar arrefecer sobre o tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos;
- Colocar os cadinhos com cinza num exsicador e deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente;
- Pesquisar o conjunto cadinho + cinza ( $m_6$ ) na balança.

*Processo de cálculo:*

O cálculo do teor de cinzas ( $A_d$ ) de cada amostra, em base seca, é dado, em percentagem, pela expressão seguinte:

$$A_d = \frac{(m_6 - m_4)}{(m_5 - m_4)} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

Onde,

$m_4$  – massa, em gramas, do cadinho vazio;

$m_5$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva amostra;

$m_6$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva quantidade de cinzas;

$A_d$  – percentagem de cinzas em base seca.

### 3. Determinação do teor de matéria volátil (adaptado da norma CEN/TS 15148, 2005)

*Material laboratorial:*

- Mufla com capacidade de manter uma temperatura uniforme de  $(900 \pm 10)$  °C e de recuperar esta temperatura 4 minutos após a inserção das amostras;
- Cadinhos cilíndricos com tampa;
- Suporte metálico para os cadinhos;
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg;
- Exsicador;
- Tijolo ou grelha metálica;
- Luva resistente ao calor.

*Preparação das amostras de biomassa:*

- As amostras utilizadas devem ser previamente trituradas e homogeneizadas de acordo com a norma CEN/TS 14780.

*Procedimento experimental:*

- Colocar os cadinhos vazios no suporte metálico e, em seguida, colocar o suporte no centro da câmara da mufla de forma a calcinar os cadinhos e respetivas tampas à temperatura de  $(900 \pm 10)$  °C durante 7 minutos;
- Remover os cadinhos da mufla, protegendo a mão com uma luva resistente ao calor e pousar os cadinhos num tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos e, de seguida, colocá-los no exsicador;
- Deixar os cadinhos arrefecer até à temperatura ambiente e, de seguida, pesá-los ( $m_7$ ) na balança com precisão de 0,1 mg;
- Colocar as amostras nos cadinhos e pesar o conjunto cadinho + amostra ( $m_8$ ) na balança;
- Colocar os cadinhos com a amostra e tampa no suporte metálico e introduzi-los na mufla à temperatura de  $(900 \pm 10)$  °C durante  $7 \text{ min} \pm 5 \text{ s}$ , assegurando que a tampa se encontra bem ajustada aos cadinhos;
- Retirar o suporte com os cadinhos da mufla e deixar arrefecer sobre o tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos;
- Colocar o suporte com os cadinhos num exsicador e deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente;
- Pesar o conjunto cadinho + tampa + resíduo ( $m_9$ ) na balança.

*Processo de cálculo:*

O cálculo do teor de matéria volátil ( $V_d$ ) de cada amostra, em base seca, é dado, em percentagem, pela expressão seguinte:

$$V_d = \left( \frac{100(m_9 - m_8)}{(m_8 - m_7)} - M_{ad} \right) \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

Onde,

$m_7$  – massa, em gramas, do cadinho vazio;

$m_8$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva amostra;

$m_9$  – massa, em gramas, do cadinho com a respetiva quantidade de cinzas;

$V_d$  – percentagem de matéria volátil em base seca.



**Anexo B – Rendimento de produtos obtidos no processo de pirólise lenta****Tabela B.1 – Rendimento de produtos obtidos [% m/m bs] para cada condição operatória.**

Amostra	Taxa [°C/min]	Temperatura [°C]	$\eta$ [% m/m bs]			$\sigma$ [%]		
			carbonizado	bio- óleo	gás <sup>a</sup>	carbonizado	bio- óleo	gás
Acácia	2	350	42,38	29,07	28,54	0,89	0,77	0,75
		450	34,43	36,08	29,49	0,41	0,85	0,65
		550	31,44	30,22	38,34	0,35	1,00	1,35
	10	350	41,12	32,21	26,67	0,84	0,84	1,11
		450	33,72	41,57	24,72	0,26	0,60	0,75
		550	29,90	42,18	27,92	0,37	1,17	1,02
Bagaço	2	350	46,64	31,60	21,76	0,25	0,33	0,32
		450	38,27	36,02	25,71	0,00	0,65	0,66
		550	35,58	37,45	26,98	0,12	0,68	0,67
	10	350	41,36	39,75	18,89	0,34	0,69	0,39
		450	35,81	43,09	21,11	0,45	0,60	0,62
		550	32,78	43,48	23,74	0,29	0,82	0,78
Canas	2	350	41,15	26,67	32,19	0,04	0,85	0,89
		450	35,00	32,27	32,73	0,49	0,51	1,00
		550	32,81	25,85	41,34	0,18	0,49	0,39
	10	350	39,84	37,25	22,92	0,31	0,41	0,72
		450	33,70	39,59	26,71	0,48	0,66	0,90
		550	31,65	40,67	27,68	0,21	0,88	0,85
Tojo	2	350	44,38	31,93	23,69	0,22	0,78	0,96
		450	34,65	35,74	29,60	0,24	0,40	0,30
		550	31,44	33,02	35,54	0,43	0,26	0,62
	10	350	44,23	36,90	18,86	0,12	0,83	0,95
		450	34,05	42,49	23,45	0,57	1,08	1,51
		550	30,55	44,65	24,81	0,54	0,44	0,98

<sup>a</sup> valor determinado por diferença.

**Anexo C – Análise imediata do carbonizado obtido para cada condição de processo**
**Tabela C.1 – Análise imediata [% m/m bs] dos carbonizados obtidos.**

		Cinzas		Matéria volátil		Carbono fixo <sup>a</sup> [% m/m bs]
		% m/m bs	$\sigma$	% m/m bs	$\sigma$	
Acácia	350_2	4,77	0,17	37,35	1,26	57,88
	350_10	5,10	0,04	38,53	0,30	56,37
	450_2	5,91	0,15	23,71	0,19	70,38
	450_10	5,96	0,24	27,76	2,51	66,28
	550_2	6,12	0,34	17,97	0,33	75,91
	550_10	6,38	0,02	16,72	0,82	76,90
Bagaço de azeitona	350_2	6,49	0,14	33,14	0,36	60,37
	350_10	8,65	0,27	30,12	0,18	61,23
	450_2	8,60	0,08	18,34	0,07	73,07
	450_10	7,72	0,01	20,04	0,31	72,24
	550_2	12,26	0,15	12,40	0,05	75,35
	550_10	12,51	0,41	13,43	0,07	74,07
Canas	350_2	7,02	0,24	38,93	1,70	54,06
	350_10	7,52	0,01	36,58	0,09	55,90
	450_2	8,35	0,16	26,26	1,05	65,39
	450_10	8,18	0,17	28,72	0,94	63,09
	550_2	8,64	0,07	20,80	0,04	70,56
	550_10	9,44	0,05	22,80	0,39	67,77
Tojo	350_2	3,39	0,03	41,54	0,20	55,07
	350_10	3,32	0,03	42,62	0,30	54,05
	450_2	4,36	0,07	25,58	0,58	70,06
	450_10	4,39	0,15	28,09	0,89	67,51
	550_2	4,80	0,17	18,11	0,82	77,09
	550_10	4,62	0,07	18,07	0,74	77,31

<sup>a</sup> valor determinado por diferença.

**Anexo D – Análise elementar da biomassa e carbonizados****Tabela D.1 – Análise elementar [% m/m bs] das várias tipologias de biomassa e carbonizados obtidos para as condições de  $T_p=350\text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_a=2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , e  $T_p=550\text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_a=10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

	C		H		N		S	O <sup>a</sup> [% m/m bs]
	% m/m bs	$\sigma$	% m/m bs	$\sigma$	% m/m bs	$\sigma$		
Acácia (A)	46,029	0,254	6,623	0,204	1,387	0,018	n.d.	43,879
Bagaço (B)	46,040	0,055	6,497	0,088	1,503	0,021	n.d.	40,525
Canas (C)	44,635	0,067	6,191	0,100	0,957	0,079	n.d.	44,577
Tojo (T)	45,874	0,174	6,634	0,161	1,448	0,045	n.d.	44,611
A_350_2	69,256	0,101	4,654	0,118	1,424	0,013	n.d.	19,898
A_550_10	78,979	0,135	2,852	0,113	1,379	0,048	n.d.	10,413
B_350_2	71,827	0,457	4,960	0,196	0,994	0,205	n.d.	15,727
B_550_10	77,235	0,327	2,350	0,141	1,084	0,188	n.d.	6,824
C_350_2	69,188	0,190	4,705	0,164	0,912	0,027	n.d.	18,176
C_550_10	75,455	0,135	2,406	0,303	1,062	0,019	n.d.	11,639
T_350_2	70,173	0,116	5,124	0,023	1,621	0,086	n.d.	19,689
T_550_10	79,850	0,516	2,789	0,147	1,705	0,102	n.d.	11,039

<sup>a</sup> valor determinado por diferença.

**Tabela D.2. – Rácios molares O/C e H/C.**

	O/C	H/C
Acácia (A)	0,716	1,715
Bagaço (B)	0,661	1,681
Canas (C)	0,750	1,653
Tojo (T)	0,730	1,723
A_350_2	0,216	0,801
A_550_10	0,099	0,430
B_350_2	0,164	0,823
B_550_10	0,066	0,363
C_350_2	0,197	0,810
C_550_10	0,116	0,380
T_350_2	0,211	0,870
T_550_10	0,104	0,416

## Anexo E – Poder calorífico das amostras

**Tabela E.1** – Poder calorífico superior e inferior [MJ/kg bs] da biomassa utilizada e carbonizados obtidos.

	PCS [MJ/kg bs]	PCI [MJ/kg bs]
Acácia (A)	19,27	17,82
Bagaço (B)	19,40	17,98
Canas (C)	18,18	16,82
Tojo (T)	19,17	17,72
A_350_2	27,48	26,47
A_550_10	29,70	29,08
B_350_2	29,14	28,06
B_550_10	28,75	28,23
C_350_2	27,66	26,63
C_550_10	27,76	27,23
T_350_2	28,40	27,28
T_550_10	29,90	29,29