



Ana Mafalda Azevedo Tavares **Co-gasificação de biomassa e CDR num reator de leito fluidizado à escala piloto**



Ana Mafalda Azevedo Tavares **Co-gasificação de biomassa e CDR num reator de leito fluidizado à escala piloto**

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

Este trabalho foi realizado no âmbito do Projeto “PoliTechWaste - Análise das políticas e da tecnologia de gasificação de resíduos/biomassa para a produção de energia em Portugal”, com referência CMU/TMP/0032/2017, financiado pela FCT/ MCTES através de fundos nacionais.

o júri

Presidente

Prof^a. Doutora Ana Paula Duarte Gomes

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

Vogais

Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho

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

Doutor Valter Bruno Reis e Silva

Investigador Auxiliar do Instituto Politécnico de Portalegre
(Arguente)

agradecimentos

A realização desta dissertação contou com diversos apoios da qual gostaria de deixar aqui o meu apreço e gratidão

Ao meu orientador Prof. Doutor Luís Tarelho, a quem agradeço o apoio, a partilha do saber, a confiança no meu trabalho e a exigência que teve para comigo.

Ao meu coorientador Prof. Doutor Arlindo Matos, pela ajuda prestada durante a realização do meu trabalho.

Aos meus colegas Daniel, Rui e Helena, pela partilha de conhecimentos e por me terem acompanhado e aconselhado durante a realização da dissertação.

A todos os meus colegas e amigos de curso que contribuíram para o meu percurso académico e, em especial, à Sofia pela amizade e pelo apoio ao longo desta fase.

À minha família, pelo apoio e incentivo que sempre deram, de forma a que eu pudesse alcançar os meus objetivos, e por serem o modelo de dedicação.

palavras-chave

Combustível Derivado de Resíduos, incorporação, estilha de pinheiro, pellets de madeira, CDR em fluff, CDR em pellets, gasificação.

resumo

O crescente desafio com a gestão de resíduos, aliado à crescente procura por energia renovável, têm incentivado a produção de um combustível proveniente de resíduos, o Combustível Derivado de Resíduos (CDR). No entanto, a sua introdução no mercado tem apresentado diversos desafios. Dada a dificuldade de escoamento do produto, alguma atenção tem sido dada pela comunidade científica na procura por soluções que possam utilizar esse material de forma sustentável, para valorização energética. Uma das propostas rege-se com a incorporação de CDR na gasificação de biomassa, no entanto, ainda existem poucos estudos que demonstrem a viabilidade deste processo.

Assim, de forma a preencher esta lacuna, o processo de co-gasificação de CDR (até 50% m/m) com biomassa residual foi investigado num reator de leito fluidizado borbulhante à escala piloto. O objetivo foi analisar o efeito de condições experimentais, como a composição do combustível, a razão de equivalência (RE), o tipo de biomassa (pellets de madeira e estilha de pinheiro) e tipo de CDR (pellets e fluff) no gás produto.

Para tal, os principais componentes do gás produto obtido (N_2 , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8) foram medidos por meio de um analisador online e um cromatógrafo. O desempenho do gasificador foi avaliado com base na composição do gás, no poder calorífico inferior (PCI), na eficiência de conversão de carbono (ECC), na eficiência de gás arrefecido (EGA) e na produção específica de gás seco ($Y_{gás\ seco}$).

Os resultados dos ensaios experimentais mostraram que a incorporação de CDR na gasificação de biomassa não afetou de forma significativa a estabilidade do processo de gasificação de biomassa. Apesar disso, destaca-se a formação de C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_8 , com o aumento da co-gasificação até 50% m/m de CDR. Foram, também, identificados fenómenos não lineares na co-gasificação distintos da gasificação de biomassa e CDR, o que evidencia a existência de interações entre os diferentes materiais durante a co-gasificação. Relativamente ao tipo de biomassa, os melhores resultados foram obtidos com a utilização de estilha de pinheiro; para o tipo de CDR utilizado, os ensaios realizados não permitiram obter informação suficiente que permita concluir sobre o efeito deste parâmetro.

O PCI do gás produto variou entre 3,1 e 6,4 MJ/Nm³, a EGA entre 25,0 e 51,0%; a ECC entre 46,0 e 74,0% e a $Y_{gás\ seco}$ entre 1,2 e 2,0 Nm³/kg F. O melhor resultado de co-gasificação em relação ao PCI foi obtido para a mistura estilha de pinheiro e CDR em pellets, para a razão de mistura 20% m/m, com RE 0,22; para a EGA e a ECC foi para a mistura de pellets de madeira com pellets de CDR para a razão 50% m/m com RE 0,30; para a $Y_{gás\ seco}$ para as misturas pellets de madeira e pellets de CDR e estilha de pinheiro e pellets de CDR, ambas para a razão 50% m/m, e RE 0,30 e 0,32, respetivamente.

O estudo permitiu comprovar a viabilidade da co-gasificação de biomassa e CDR, para as condições analisadas e para os parâmetros medidos, e mostrou, de forma clara, a necessidade das entidades gestoras de resíduos garantirem a qualidade do material, de forma a que possa ser utilizado com sucesso no processo de gasificação. Assim, os resultados demonstraram que a incorporação de CDR na gasificação de biomassa e consequente conversão de CDR num gás combustível, constitui uma oportunidade de valorização, que representa uma questão fundamental no âmbito da gestão de resíduos, no conceito de economia circular, e na produção de energia renovável.

keywords

Refused Derived Fuel, incorporation, pine chips, wood pellets, RDF fluff, RDF pellets, gasification.

abstract

The growing challenge with waste management, combined with the growing demand for renewable energy, have been encouraging the production of a waste fuel, the Refused Derived Fuel (RDF). However, the introduction of this product in the market has presented several challenges. Given the difficulty of disposing the product on the market, some attention has been given by the scientific community to find solutions that can use this material, in a sustainable way, for energetic valorization. One of the proposals is based on the incorporation of RDF in biomass gasification. However, there are not enough studies demonstrating the viability of this process.

Thus, in order to fill this gap, the RDF co-gasification process (up to 50% wt) with residual biomass was investigated in a pilot-scale bubbling fluidized bed reactor. The objective was to analyze the effect of experimental conditions, such as fuel composition, equivalence ratio (ER), biomass type (wood pellets and pine chips), and RDF type (pellets and fluff) on the gas product.

The major components of the product gas obtained (N_2 , CO, CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8) were measured by an online analyzer and a chromatograph. The gasifier performance was evaluated based on gas composition, lower heating value (LHV), carbon conversion efficiency (CCE), cold gas efficiency (CGE), and dry gas production ($Y_{dry\ gas}$).

The results from experimental tests showed that the incorporation of RDF in biomass gasification did not affect, significantly, the stability of the biomass gasification process. Noteworthy is the formation of C_2H_4 , C_2H_6 , and C_3H_8 with the increase of co-gasification up to 50% wt of RDF. Also, nonlinear co-gasification phenomena, distinct from biomass or RDF gasification, were also identified, evidencing the existence of interactions between the different materials during co-gasification. Regarding the type of biomass, the best results were obtained with the use of pine chips. For the type of RDF used, the tests carried out did not provide enough information about the effect of this parameter.

The LHV of product gas ranged from 3.1 to 6.4 MJ/Nm³, CGE from 25.0 to 51.0%; CCE between 46.0 and 74.0%, and $Y_{dry\ gas}$ between 1.2 and 2.0 Nm³/kg F. The best co-gasification results concerning LHV were obtained for the mixture of pine chips and RDF pellets for the ratio 20% wt, with ER 0.22; for CGE and CCE was the mixture of pine pellets with RDF pellets at 50% wt ratio with ER 0.30; for $Y_{dry\ gas}$ with pine pellets and RDF pellets blends, and pine chips and RDF pellets blends, both for the ratio 50% wt, and ER 0.30 and 0.32, respectively.

The study showed the feasibility of biomass and RDF co-gasification for the analyzed conditions and measured parameters. It also showed the need for waste management entities, to ensure the quality of the material, so it can be successfully used in the gasification process. Thus, the results demonstrated that the incorporation of RDF into biomass gasification, and the consequent conversion of RDF into a fuel gas, is an opportunity for recovery, which is a key issue in waste management, the circular economy concept, and for renewable energy production.

ÍNDICE

Índice	xiii
Índice de Figuras	xvi
Índice de Tabelas	xxi
Lista de abreviaturas	xxiii
Nomenclatura	xxiv
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 Motivação e objetivos	3
1.3 Estrutura da dissertação	4
2 Resíduos urbanos	7
2.1 Combustível Derivado de Resíduos (CDR)	10
2.1.1 Enquadramento normativo e legislativo	11
2.1.2 Mercado do CDR	12
2.1.3 Processos de conversão energética	18
2.1.3.1 Combustão ou incineração	20
2.1.3.2 Pirólise	22
2.1.3.3 Gasificação	23
3 Gasificação	25
3.1 Processo	25
3.2 Parâmetros operacionais da gasificação	26
3.2.1 Razão de equivalência	26
3.2.2 Agente de gasificação	27
3.2.3 Temperatura	27
3.2.4 Pressão	28
3.2.5 Composição e propriedades do combustível	28
3.2.5.1 Humidade	29
3.2.5.2 Cinzas	30
3.2.5.3 Voláteis e carbono fixo	31
3.2.5.4 Composição elementar	32
3.2.5.5 Poder calorífico	32
3.2.5.6 Propriedades físicas	33
3.3 Tipos de gasificadores	34
3.3.1 Gasificador de leito fluidizado	35
3.3.1.1 Leito fluidizado circulante	37
3.3.1.2 Leito fluidizado borbulhante	37
3.4 Problemas associados à gasificação de RU em leito fluidizado	37

3.5	Parâmetros de desempenho	39
3.5.1	Poder Calorífico Inferior (PCI).....	39
3.5.2	Eficiência do Gás Arrefecido (EGA).....	40
3.5.3	Eficiência de Gás Quente (EGQ).....	40
3.5.4	Eficiência de Conversão de Carbono (ECC)	40
3.5.5	Produção específica de gás seco ($Y_{\text{gás seco}}$).....	41
3.5.6	Teor de alcatrão	41
3.6	Co-gasificação de biomassa	41
3.7	Aplicações do gás produto.....	47
4	Materiais e métodos	49
4.1	Descrição da configuração experimental.....	49
4.1.1	Sistema reativo	51
4.1.2	Sistema de alimentação de ar	52
4.1.3	Sistema de alimentação do combustível	53
4.1.4	Sistema de refrigeração	54
4.1.5	Sistema de amostragem e análise gasosa	56
4.1.6	Sistema de controlo e aquisição de dados	58
4.1.7	Sistema de combustão dos gases	58
4.2	Preparação e caracterização dos reagentes	59
4.3	Determinação e seleção dos parâmetros operacionais.....	66
4.4	Procedimento experimental	71
4.5	Tratamento de dados	74
5	Resultados e discussão.....	77
5.1	Caracterização dos reagentes	77
5.2	Perfil de temperatura.....	81
5.3	Composição do gás produto	84
5.3.1	Perfil de composição do gás produto.....	85
5.3.2	Efeito da composição do combustível	89
5.3.3	Efeito da Razão de Equivalência	96
5.3.4	Efeito do tipo de biomassa.....	98
5.3.5	Efeito do tipo de CDR	100
5.4	Parâmetros de desempenho.....	101
5.4.1	Efeito da composição do combustível	102
5.4.2	Efeito da razão de equivalência	105
5.4.3	Efeito do tipo de biomassa.....	106
5.4.4	Efeito do tipo de CDR	107
5.5	Produção de cinzas.....	108
5.6	Funcionamento do sistema de limpeza de gás	111
5.7	Funcionamento do queimador	112

6	Conclusões e sugestões	115
6.1	Conclusões	115
6.2	Sugestões para trabalho futuro.....	116
	Referências bibliográficas	119
	Anexo A- Condições de operação das experiências de gasificação	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Evolução da produção de RU (10^6 t) e capitação anual (kg/hab-ano) em Portugal Continental (<i>Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017, 2018</i>).	7
Figura 2.2- Caracterização física dos RU produzidos em 2017 (<i>Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017, 2018</i>).	7
Figura 2.3- Composição de RU em diferentes regiões do mundo (Kaza <i>et al.</i> , 2018).	8
Figura 2.4- Destino dos RU em Portugal, em 2017 (<i>Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017, 2018</i>).	9
Figura 2.5- Destino dos RU mundialmente em 2016 (Kaza <i>et al.</i> , 2018).	10
Figura 2.6- Evolução do quantitativo de CDR produzido entre 2015 e 2017 (adaptado de <i>Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017, 2018</i>).	14
Figura 2.7- Infraestruturas situadas na região do Norte para o ano de 2016 (Vaz <i>et al.</i> , 2016).	15
Figura 2.8- Infraestruturas situadas na região do Centro para o ano de 2016 (Vaz <i>et al.</i> , 2016). ..	16
Figura 2.9- Infraestruturas situadas na região de a) Lisboa e Vale Tejo e b) Alentejo para o ano de 2016 (Vaz <i>et al.</i> , 2016).	17
Figura 2.10- Infraestruturas situadas na região do Algarve para o ano de 2016 (Vaz <i>et al.</i> , 2016).18	
Figura 2.11- Tecnologias WtE (adaptado de Bosmans e Helsen, 2010).	19
Figura 2.12- Distribuição regional de incineradoras de RU por tecnologia de combustão (*exceto a China) (Hasan, 2015) (Makarichi, Jutidamrongphan e Techato, 2018).	21
Figura 3.1- Número de gasificadores, por combustível alimentado (Higman, 2017).	34
Figura 3.2- Número de gasificadores de biomassa por região (Higman, 2017).	35
Figura 3.3- Reator leito fluidizado a) borbulhante e b) circulante (Luque <i>et al.</i> , 2016).	36
Figura 3.4- Diferença entre gás produto e gás de síntese (Rauch, 2016).	47
Figura 3.5- Aplicações de uso final de sistemas de gasificação (Higman, 2017).	48
Figura 4.1- Representação esquemática da instalação experimental de gasificação. Linha a tracejado – Circuito elétrico, Linha contínua – Circuito pneumático, A – Sistema de aquecimento de ar, B – Leito, C – Nível de controlo de sólidos do leito, D – Descarga de sólidos do leito, E – Silo para recolha de sólidos do leito, F– Queimador a propano para pré- aquecimento, G – Zona de inspeção visual, H – Medidor de caudal de ar, I – Unidade de controlo e comando (UCC2), J – Sistema de alimentação de combustível, K- Sonda para amostragem do gás, L – Sonda arrefecida para monitorização da temperatura, M – Exaustão, N-Tubo de escape, O- Queimador dos gases de gasificação, P – Unidade de condensação com borbulhadores, Q – Bomba de amostragem gasosa, R- Unidade de condensação em U, S- Porta filtros, T– Computador para controlo e aquisição de dados do analisador SICK e dos termopares instalados, GENTWO- Analisador online de gás para determinação da concentração de O ₂ ,	

SICK – Analisador online de gás para determinação da concentração de CO, CO ₂ , CH ₄ e C ₂ H ₄ , Micro GC Fusion – Cromatógrafo para análise dos gases H ₂ , N ₂ , O ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , CO ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ , UCE1- Unidade de controlo eletrónico, ZC- Sonda de zircónio para determinação da concentração de O ₂ na <i>freeboard</i> do reator.....	50
Figura 4.2- Sistema reativo.....	51
Figura 4.3- Areia siliciosa fornecida pela empresa IMOSA-Indústrias Mineiras do Mondego, S. A. peneirada.....	52
Figura 4.4- Sistema de alimentação.....	53
Figura 4.5- Controlador digital do moto-reductor.....	54
Figura 4.6- Torre de arrefecimento do sistema de arrefecimento primário.....	55
Figura 4.7- Sistema de refrigeração primário: S- Sistema de bombagem da água de refrigeração, T - Torre de refrigeração (Torrão, 2015).....	55
Figura 4.8- Filtros de lã cerâmica.....	56
Figura 4.9- Conjunto de borbulhadores para limpeza do gás amostrado.....	57
Figura 4.10- Filtro de partículas.....	57
Figura 4.11- Posição dos termopares (T2-T9), relativamente ao distribuidor de ar do reator (Torrão, 2015).....	58
Figura 4.12- Sistema de combustão de gases.....	59
Figura 4.13- a) Recolha e b) secagem da estilha de pinheiro, fornecida pela empresa Madeca- madeiras de Caxarias Lda.....	59
Figura 4.14- a) Pellets comercializados pela Pinewells e b) triturador utilizado para destroçar os pellets de biomassa.....	60
Figura 4.15- Aspeto macroscópico de a) estilha de pinheiro e b) pellets de madeira, sobre papel milimétrico.....	60
Figura 4.16- Aspeto macroscópico de a) CDR em pellets e b) CDR em fluff, sobre papel milimétrico.	61
Figura 4.17- Secagem do CDR em fluff.....	61
Figura 4.18- Obstrução na alimentação com mistura de CDR em fluff.....	62
Figura 4.19- Trituração do CDR em fluff.....	62
Figura 4.20- CDR em fluff triturado, sobre papel milimétrico.....	63
Figura 4.21- Aspeto macroscópico de a) 10% m/m, b) 20% m/m e c) 50% m/m de CDR em pellets numa mistura de estilha de pinheiro, sobre papel milimétrico.....	64
Figura 4.22- Aspeto macroscópico de a) 10% m/m, b) 20% m/m e c) 50% m/m de CDR em pellets numa mistura de pellets de madeira, sobre papel milimétrico.....	65

Figura 4.23- Aspeto macroscópico de a) 10% m/m e b) 20% m/m de CDR em fluff numa mistura de pellets de madeira, sobre papel milimétrico.	65
Figura 4.24- Curva de calibração do motor com redução 1:20 para a) estilha de pinheiro, b) mistura 10% m/m CDR em pellets, c) mistura 20% m/m CDR em pellets e curva de calibração do motor com redução 1:50 para d) mistura 50% m/m CDR em pellets, com estilha de pinheiro.....	69
Figura 4.25- Curva de calibração do motor com redução 1:50 para a) pellets de madeira, b) mistura 10% m/m, c) mistura 20% m/m, d) mistura 50% m/m CDR em pellets com pellets de madeira e e) CDR em pellets.	70
Figura 4.26- Curva de calibração do motor com redução 1:50 para a) mistura 10% m/m e b) mistura 20% m/m CDR em fluff com pellets de madeira.	70
Figura 4.27- Sonda de amostragem de gás utilizada nas experiências de gasificação.	72
Figura 4.28- Saco vazio, para amostragem de gás, de 10 L.	73
Figura 4.29- Controlo dos dados operatórios durante uma experiência de gasificação no software HMI.	73
Figura 5.1- Concentração de inorgânicos para os combustíveis utilizados.	79
Figura 5.2- Perfis de temperatura das condições a) E-22C0, b) E-30C0, c) E-36C0, d) PE-22C10, e) PE-25C10, f) PE-30C10, g) PE-22C20, h) PE-25C20, i) PE-30C20 e j) PE-30C50.....	82
Figura 5.3- Perfis de temperatura das condições a) PM-22C0, b) PM-30C0, c) PM-22C10, d) PM-30C10, e) PM-22C20, f) PM-30C20, g) PM-22C50, h) PM-30C50, i) P-22C100 e j) P-30C100.	83
Figura 5.4- Perfis de temperatura das condições a) FM-22C10, b) FM-30C10, c) FM-22C20, d) FM-30C20.	84
Figura 5.5- Composição do gás seco (CO, CO ₂ , N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , H ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈), para as diferentes condições realizadas.	84
Figura 5.6- Composição do gás seco (CH ₄ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₄) ao longo do tempo de amostragem, para as condições a) E-22C0, b) E-30C0, c) E-36C0, d) PE-22C10, e) PE-25C10, f) PE-30C10, g) PE-22C20, h) PE-25C20, i) PE-30C20 e j) PE-30C50.	86
Figura 5.7- Composição do gás seco (CH ₄ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₄) ao longo do tempo de amostragem, para as condições a) M-22C0, b) M-30C0, c) PM-22C10, d) PM-30C10, e) PM-22C20, f) PM-30C20, g) PM-22C50, h) PM-30C50, i) P-22C100 e j) P-30C100.	88
Figura 5.8- Composição do gás seco (CH ₄ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₄) ao longo do tempo de amostragem, para as condições a) FM-22C10, b) FM-30C10, c) FM-22C20 e d) FM-30C20.	89
Figura 5.9- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ e H ₂) para as condições a) E-22C0, PE-22C10, PE-22C20 e PE-22C100 e b) PE-30C0, PE-30C10, PE-30C20, PE-30C50 e P-30C100.	90

Figura 5.10- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ e H ₂) para as condições a) M-22C0, PM-22C10, PM-22C20, PM-22C50 e P-22C100, b) M-30C0, PM-30C10, PM-30C20, PM-30C50 e P-30C100.....	91
Figura 5.11- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ e H ₂) para as condições a) FM-22C10, FM-22C20 e b) FM-30C10, FM-30C20.	92
Figura 5.12- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈) para as condições a) E-22C0, PE-22C10, PE-22C20 e PE-22C100, b) PE-30C0, PE-30C10, PE-30C20, PE-30C50 e P-30C100.	93
Figura 5.13- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈) para as condições a) M-22C0, PM-22C10, PM-22C20, PM-22C50 e P-22C100, b) M-30C0, PM-30C10, PM-30C20, PM-30C50 e P-30C100.	94
Figura 5.14- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈) para as condições a) FM-22C10, FM-22C20 e b) FM-30C10, FM-30C20.....	94
Figura 5.15- Efeito da RE na composição do gás seco (CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , H ₂), para as condições a) E-22C0, E-30C0, E-36C0, PE-22C10, PE-25C10, PE-30C10, PE-22C20, PE-25C20, PE-30C20, P-22C100 e P-30C100; b) PM-22C10, PM-30C10, PM-22C20, PM-30C20, PM-22C50 e PM-30C50 e c) FM-22C10, FM-30C10, FM-22C20 e FM-30C20.....	97
Figura 5.16- Efeito da RE na composição do gás seco (C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈) para as condições a) E-22C0, E-30C0, E-36C0, PE-22C10, PE-25C10, PE-30C10, PE-22C20, PE-25C20, PE-30C20, P-22C100 e P-30C100; b) PM-22C10, PM-30C10, PM-22C20, PM-30C20, PM-22C50 e PM-30C50 e c) FM-22C10, FM-30C10, FM-22C20 e FM-30C20.	98
Figura 5.17- Efeito do tipo de biomassa na composição do gás seco a) CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ e b) C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	99
Figura 5.18- Efeito do tipo de biomassa na composição do gás seco a) CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ e b) C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	101
Figura 5.19- Parâmetros de desempenho PCI, EGA e ECC para as experiências de gasificação.	102
Figura 5.20- Parâmetro de performance Y _{gás seco} para as experiências de gasificação.	102
Figura 5.21- Efeito da composição do combustível nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) Y _{gás seco} , para as condições E-22C0, PE-22C10, PE-22C20, PE-22C100, PE-30C0, PE-30C10, PE-30C20, PE-30C50 e P-30C100.	103
Figura 5.22- Efeito da composição do combustível nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) Y _{gás seco} para as condições M-22C0, PM-22C10, PM-22C20, PM-22C50, P-22C100, M-30C0, PM-30C10, PM-30C20, PM-30C50 e P-30C100.....	104

Figura 5.23- Efeito da composição do combustível nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$, para as condições M-22C0, FM-22C10, FM-22C20, M-30C0, FM-30C10 e FM-30C20.	105
Figura 5.24- Efeito da RE nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$, para as experiências de gasificação.	106
Figura 5.25- Efeito do tipo de biomassa nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$	107
Figura 5.26- Efeito do tipo de CDR nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$	108
Figura 5.27- Acumulação de cinzas na conduta da exaustão após experiência de gasificação e co-gasificação até: a) 20% CDR e b) 100% m/m de CDR.	109
Figura 5.28- Aspeto macroscópico de cinzas volantes, recolhidas após experiências de co-gasificação e gasificação.	109
Figura 5.29- Interior do reator após experiência de gasificação.	110
Figura 5.30- Aspeto macroscópico do leito: a) antes e b) após experiência de gasificação, sobre papel milimétrico.	110
Figura 5.31- Fenómeno de aglomeração do leito após experiência de gasificação e co-gasificação, com incorporação até 100% m/m de CDR em pellets.	111
Figura 5.32- a) Borbulhadores montados em série, b) borbulhadores desmontados e c) Condensador em U, após experiências de gasificação.	111
Figura 5.33- Acumulação de matéria particulado em: a) filtro da sonda de extração de gás para amostragem, b) filtro de sonda aquecida e c) filtro de quartzo, após experiências de gasificação.	112
Figura 5.34- Queimador durante a gasificação de CDR.	113
Figura 5.35- Acumulação de material condensável na conduta do queimador após experiência de gasificação.	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Valor típico do poder calorífico de materiais presentes nos RU (Department of Energy, 2007).	9
Tabela 2.2- Classes de CDR, de acordo com EN 15359:2011 (Dias, 2016).....	12
Tabela 2.3- Uso de CDR na UE (<i>Markets for Solid Recovered Fuel Data and assessments on markets for SRF</i> , 2015).	13
Tabela 2.4- Condições comuns para os processos de pirolise, gasificação e incineração (Bosmans e Helsen, 2010).	20
Tabela 2.5- WtE em Portugal (adaptado de <i>Waste-to-Energy State-of-the-Art-Report</i> , 2013).	22
Tabela 3.1- Principais reações de gasificação (André, 2007) (Probstein, R.F., and Hicks, 1982) (Ruiz <i>et al.</i> , 2013).....	26
Tabela 3.2- Valor típico do teor de cinzas na biomassa e no CDR (Materazzi, 2017b).	30
Tabela 3.3- Composição de inorgânicos, típica das cinzas da biomassa e do CDR (Materazzi, 2017b).	31
Tabela 3.4- Carbono fixo e matéria volátil da biomassa e do CDR (Materazzi, 2017b).....	31
Tabela 3.5- Composição elementar típica da biomassa e do CDR (Materazzi, 2017b).....	32
Tabela 3.6- PCI de alguns tipos de biomassa (McKendry, 2002).....	33
Tabela 3.7- Exemplos de propriedades físicas de biocombustíveis sólidos e os possíveis efeitos na conversão (adaptado de Jong e Ommen, 2014).....	33
Tabela 3.8- Valores típicos de densidade e tamanho das partículas da biomassa e do CDR (Materazzi, 2017b)	34
Tabela 3.9- PCI dos gases da gasificação (obtidos com base na média dos valores admitidos por diferentes entidades, em resposta a um inquérito de <i>IEA subcommittee on Thermal Gasification of Biomass</i> , referidos em Waldheim, 2001).	40
Tabela 3.10- Exemplos de trabalhos de pesquisa sobre co-gasificação (adaptado de Farzad, Mandegari and Görgens, 2016).	43
Tabela 4.1- Condições operatórias testadas nas experiências de gasificação.	67
Tabela 4.2- Caudal e indicador, para cada condição operatória.	71
Tabela 5.1- Composição dos CDR e das biomassas utilizadas nas experiências de gasificação..	77
Tabela 5.2- Composição das misturas utilizadas nas experiências de gasificação, com base na média ponderada.	78
Tabela 5.3- Composição de inorgânicos das biomassas e dos CDR utilizados.....	79
Tabela 5.4- PCI, teor em cloro e teor em mercúrio das tipologias de CDR utilizadas.....	80
Tabela 5.5- Temperaturas de fusibilidade das cinzas da biomassa e CDR utilizados.	80

Tabela A. 1 - Referência, caudal de combustível, RE e T-2 média, das condições de operação das experiências de gasificação 127

LISTA DE ABREVIATURAS

APA- Agência Portuguesa do Ambiente
BFR- Biomassa florestal residual
bs- Base seca
btq- Base tal e qual
CDR- Combustíveis derivados de resíduos
CFBE- Consumo final bruto de energia
DCT- Detetor por condutividade térmica
ECC- Eficiência de conversão de carbono
EGA- Eficiência de gás arrefecido
EGQ- Eficiência de gás quente
ETAR- Estação de tratamento de águas residuais
GEE- Gases com efeito de estufa
HDPE- Polietileno de alta densidade
IEA- International Energy Agency
LDPE- Polietileno de baixa densidade
LLDPE- Polietileno linear de baixa densidade
nd- Não determinado
NP- Norma portuguesa
PCI- Poder calorífico inferior
PCS- Poder calorífico superior
PERSU- Plano estratégico para os resíduos sólidos urbanos
PET- Polietileno tereftalato
PNAER- Plano nacional de ação para as energias renováveis
PP- Polipropileno
PS- Poliestireno
PTN- Condições normais de pressão e temperatura (273,15 K e 1 atm)
PVC- Policloreto de vinila
RDF- Refuse derived fuels
RE- Razão de equivalência
RU- resíduos urbanos
SGRU- Sistemas de gestão de resíduos urbanos
SRF- Solid Recovered Fuels
TM- Tratamento mecânico
TMB- Tratamento mecânico-biológico
UE- União Europeia
WtE- Waste to Energy

NOMENCLATURA

y_j	Fração molar do elemento j numa mistura combustível gasosa	[mol j /mol gás seco]
$y_{O_2,ar}$	Fração molar de O_2 no ar seco	[mol O_2 /mol ar seco]
$y_{N_2,ar}$	Fração molar de N_2 no ar seco	[mol N_2 /mol ar seco]
Y_{N,N_2}	Coefficiente estequiométrico de N em N_2	[mol N/mol N_2]
$Y_{H_2O,j}$	Coefficiente estequiométrico de H_2O no elemento j	[mol H_2O /mol j]
$Y_{O_2,j}$	Coefficiente estequiométrico de O_2 no elemento j	[mol O_2 /mol j]
$Y_{C,j}$	Coefficiente estequiométrico de C no elemento j	[mol C/mol j]
G_v	Caudal volumétrico de uma mistura gasosa seca	[Nm ³ gás seco/h]
G_n	Caudal molar de uma mistura gasosa seca	[mol gás seco/h]
$G_{n(N-ar)}$	Caudal molar de N no ar	[mol N/h]
$G_{n(N-F)}$	Caudal molar de N numa mistura combustível sólida	[mol N/h]
$G_{n(N-p)}$	Caudal molar de N na purga	[mol N/h]
$G_{n(N)}$	Caudal molar de N numa mistura gasosa seca	[mol N/h]
\dot{m}_F	Caudal de uma mistura combustível F	[kg F/h]
\dot{m}_H	Caudal de uma mistura combustível H	[kg H/h]
$\rho_{ar PTN}$	Densidade do ar seco em condições PTN	[kg ar seco/Nm ³]
ρ_G	Densidade de G	[kg gás/m ³]
P	Pressão em condições PTN	[atm]
T	Temperatura em condições PTN	[K]
R	Constante universal dos gases perfeitos	[m ³ ·atm/K·kmol]
EGA	Eficiência de Gás Arrefecido	[%]
EGQ	Eficiência de Gás Quente	[%]
ECC	Eficiência de Conversão de Carbono	[%]
$Y_{gás seco}$	Produção específica de gás seco	[Nm ³ gás seco/ kg F]
$h_{fg,T}$	Entalpia de vaporização da água à temperatura de referência especificada	[MJ/kg H_2O]

$c_{p,G}$	Calor específico do gás a pressão constante	[J/kg·K]
M_j	Massa molar do elemento j	[kg j/mol j]
w_{iH}	Fração mássica do componente i em base seca numa mistura H de n componentes	[kg i btq/kg H]
w_{iF}	Fração mássica do componente i em base seca numa mistura F de n componentes	[kg i bs/kg F]
w_{jF}	Fração mássica do elemento j numa mistura F	[kg j/kg F]
w_{ji}	Fração mássica do elemento j no componente i em base seca	[kg j/kg i bs]
w_{wi}	Fração mássica da humidade no componente i em base tal e qual	[kg H ₂ O/kg i btq]
w_{wH}	Fração mássica da humidade numa mistura em base tal e qual	[kg H ₂ O/kg H]
W_{wF}	Razão mássica da humidade numa mistura em base seca	[kg H ₂ O/kg F]
PCI_i	Poder calorífico inferior do componente combustível i em base seca	[MJ/kg i bs]
PCI_j	Poder calorífico inferior do elemento combustível j em base seca	[MJ/Nm ³ j bs]
PCI_F	Poder calorífico inferior médio de uma mistura combustível sólida em base seca	[MJ/kg F]
PCI_G	Poder calorífico inferior médio de uma mistura combustível gasosa em base seca	[MJ/Nm ³ G]
PCS_F	Poder calorífico superior médio de uma mistura combustível sólida em base seca	[MJ/kg F]
H	Mistura combustível sólida em base tal e qual	[-]
F	Mistura combustível sólida em base seca	[-]
G	Mistura combustível gasosa em base seca	[-]
i	Componente (CDR, biomassa)	[-]
j	Elemento químico	[-]
W_a	Oxigénio fornecido	[kg O ₂ fornecido/kg F]
W_s	Oxigénio estequiométrico	[kg O ₂ estequiométrico/kg F]
RE	Razão de equivalência	[-]

PE-22C10	Referência da experiência com RE 0,22 e mistura 10% m/m de CDR em pellets e 90% m/m de biomassa em estilha	[-]
PE-22C20	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível 20% m/m de CDR em pellets e 80% m/m de biomassa em estilha	[-]
PE-22C50	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível 50% m/m de CDR em pellets e 50% m/m de biomassa em estilha	[-]
PE-25C10	Referência da experiência com RE 0,25 e combustível 10% m/m de CDR em pellets e 90% m/m de biomassa em estilha	[-]
PE-25C20	Referência da experiência com RE 0,25 e combustível 20% m/m de CDR em pellets e 80% m/m de biomassa em estilha	[-]
PE-30C10	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível 10% m/m de CDR em pellets e 90% m/m de biomassa em estilha	[-]
PE-30C20	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível 20% m/m de CDR em pellets e 80% m/m de biomassa em estilha	[-]
PE-30C50	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível 50% m/m de CDR em pellets e 50% m/m de biomassa em estilha	[-]
PM-22C10	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível 10% m/m de CDR em pellets e 90% m/m de biomassa em pellets	[-]
PM-22C20	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível 20% m/m de CDR em pellets e 80% m/m de biomassa em pellets	[-]
PM-22C50	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível 50% m/m de CDR em pellets e 50% m/m de biomassa em pellets	[-]
PM-30C10	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível 10% m/m de CDR em pellets e 90% m/m de biomassa em pellets	[-]
PM-30C20	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível 20% m/m de CDR em pellets e 80% m/m de biomassa em pellets	[-]

PM-30C50	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível 50% m/m de CDR em pellets e 50% m/m de biomassa em pellets	[-]
FP-22C10	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível 10% m/m de CDR em fluff e 90% m/m de biomassa em pellets	[-]
FP-22C20	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível 20% m/m de CDR em fluff e 80% m/m de biomassa em pellets	[-]
FP-30C10	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível 10% m/m de CDR em fluff e 90% m/m de biomassa em pellets	[-]
FP-30C20	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível 20% m/m de CDR em fluff e 80% m/m de biomassa em pellets	[-]
E-22C0	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível de biomassa em estilha	[-]
E-30C0	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível de biomassa em estilha	[-]
E-36C0	Referência da experiência com RE 0,36 e combustível de biomassa em estilha	[-]
M-22C0	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível de biomassa em pellets	[-]
M-30C0	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível de biomassa em pellets	[-]
P-22C100	Referência da experiência com RE 0,22 e combustível de CDR em pellets	[-]
P-30C100	Referência da experiência com RE 0,30 e combustível de CDR em pellets	[-]
<i>I</i>	Indicador de frequência de rotação do controlador digital do moto-reductor	[-]
<i>m</i>	Declive da reta que expressa matematicamente a relação entre o <i>I</i> e o m_H	[-]

1 INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO DO TEMA

Um dos grandes desafios da atualidade é a gestão de resíduos urbanos (RU). A sua produção é uma consequência do uso de recursos nas atividades socioeconómicas, que caracterizam o nosso quotidiano, e tem vindo a aumentar, resultado do rápido crescimento populacional, crescimento económico e expansão urbana. Espera-se que a produção anual de resíduos aumente em 70%, comparando com os valores de 2016, para 3,40 bilhões de toneladas, em 2050 (*Waste statistics. Statistics Explained*, 2018). Uma gestão não adequada dos resíduos produzidos terá como consequência a intensificação dos impactes ambientais (World Energy, 2016), em especial nas águas superficiais, subterrâneas, no solo, no ar e na saúde humana (*Waste*, 2016), e, ainda, a depleção dos recursos.

O sistema atual de resíduos estabelece como prioridade a prevenção de resíduos, reciclagem e outros tipos de valorização, e, apenas, em último recurso a eliminação de resíduos, como é o caso da deposição em aterro (Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território, 2011). Além disso, de acordo com a Diretiva 2018/850 do Parlamento Europeu e do Conselho de 30 de maio de 2018, que altera a Diretiva 1999/31/CE, relativa à deposição de resíduos em aterros, “Os Estados-Membros deverão tomar as medidas necessárias para garantir que, até 2035, a quantidade de resíduos urbanos depositados em aterro seja reduzida para 10%, ou menos, da quantidade total de resíduos urbanos gerados (por peso)” (União Europeia, 2018). Apesar dos esforços, em Portugal, de acordo com o relatório anual de Resíduos Urbanos da Agência Portuguesa do Ambiente (APA), em 2017 cerca de 32% dos resíduos urbanos geridos foram parar a aterro.

Para reduzir a deposição de resíduos em aterro e atender às pressões ambientais, o Combustível Derivado de Resíduos (CDR) apresenta-se como uma fonte de grande potencial para atingir as metas europeias. A produção de CDR, a partir de resíduos urbanos, resulta da implementação de sistemas de Tratamento Mecânico (TM) e Mecânico-Biológico (TMB) nos Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos (SGRU), que permitem, por um lado, aumentar a fração de recicláveis e, por outro, levar à produção de CDR, a partir da fração de resíduos que não pode ser aproveitada para reciclagem e que apresenta um elevado poder calorífico, e, deste modo, pode ser utilizada na valorização energética, reduzindo, assim, a quantidade de resíduos encaminhados para aterro.

Esta é considerada uma combinação favorável, devido à necessidade de atender continuamente a uma procura crescente de energia e à preocupação internacional relacionada com os impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis (Scarlat, Fahl e Dallemand, 2019). Ainda, em países em desenvolvimento, o conceito dos CDR pode ganhar também especial atenção, onde a energia é escassa e a gestão de resíduos fraca (Lorber e Ragošnić, 2012).

A Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril de 2009 estabelece um quadro de energia proveniente das fontes renováveis e objetivos para a quota global de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia e para a quota de energia proveniente de fontes renováveis consumida pelos transportes. Exige-se que a União Europeia UE cumpra, no mínimo, 20% das suas necessidades energéticas totais com energias renováveis até 2020 e um objetivo de 27% de energias renováveis no consumo final de energia na UE até 2030 (União Europeia, 2009).

Em novembro de 2016, a Comissão Europeia adotou uma proposta legislativa para uma reformulação da Diretiva Energias Renováveis, que resultou num compromisso final entre as instituições da UE em junho de 2018. Na Diretiva das Energias Renováveis II, a meta geral da UE para o consumo de fontes de energia renováveis até 2030 foi aumentada para 32% (*Directiva relativa às energias renováveis*, 2019).

Por outro lado, no âmbito nacional, Portugal elaborou o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER) ao abrigo do artigo 4.º da Diretiva 2009/28/CE, no qual impunha uma meta de 31% para a quota de energias renováveis no consumo final bruto de energia (CFBE), a ser atingida em 2020. Em 2016, a incorporação de fontes de energia renováveis no CFBE situou-se nos 28,5% (Fernandes *et al.*, 2018). Haverá novas metas a atingir para 2030, para atender às novas exigências da Comissão Europeia.

Assim, a utilização de CDR como um recurso endógeno robusto, além de responder a uma série de problemas associados à gestão de resíduos, pode também contribuir para a autossuficiência nacional e diversificar as fontes de combustíveis na produção de energia. Ainda, de acordo com um estudo realizado pela IEA (*International Energy Agency*) (2003), a utilização de CDR, com base na análise ciclo de vida, permite a redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE) (já que substitui o uso de combustíveis fósseis), a redução da emissão de gases ácidos, a redução da depleção de recursos naturais e redução da contaminação da água e de solos, devido aos lixiviados, confirmada também por outros autores (S.M. Dias, R. B Silva, F. Barreiro, 2006; Semwal *et al.*, 2011) (Ribeiro *et al.*, 2017) (Heidenreich e Foscolo, 2015).

Em Portugal, com o aumento da necessidade de produzir CDR, tem se verificado uma *overcapacity* no mercado (Ciceri e Martignon, 2015), por não haver forma de escoar o produto. Isto pode dever-se à qualidade do material, à falta de tecnologias no mercado preparadas para utilizar este produto (Miguel e Caracol, 2016) ou, muitas vezes, por existir uma grande dispersão geográfica entre produtores e consumidores. Ainda, o mercado do CDR sofreu uma transformação (Martins, 2016), no sentido de já não está limitado pelas fronteiras do próprio país, onde toneladas de resíduos estão a ser transportados para outros países. Tal acontece pelo facto de alguns países terem uma capacidade de tratamento de resíduos maior do que os resíduos a tratar, enquanto outros precisam de exportar e adaptarem-se através da construção de novas instalações (Brown, 2016). Além disso, noutros países, como o Reino Unido, a exportação de CDR tem sido potenciada pelo aumento dos custos de deposição de resíduos em aterro (taxas), quando comparado com os custos de produção de CDR (Ciceri e Martignon, 2015). Isso tem dificultado ainda mais o escoamento do CDR produzido em Portugal, por não apresentar um preço tão competitivo e estar limitado aos atuais utilizadores.

Apesar de se verificarem melhorias na prospeção do uso de CDR, devido ao melhoramento em termos de legislação, aumento dos preços dos combustíveis, forte concorrência em certas indústrias e melhorias nos processos produtivos de CDR, há uma clara falta de dados, equipamento adequado, e uma falta de garantia de qualidade do material (Lorber e Ragošnig, 2012) (Fuel e Cuperus, 2011). É necessária, ainda, muita investigação na área dos processos de conversão energética (Karlsruhe e Berichte, 2007).

Existem diversas formas de aproveitamento energético, sendo que a incorporação de CDR na gasificação da biomassa pode ser uma alternativa, que apresenta diversos benefícios, comparando com a tradicional incineração dos resíduos, maioritariamente relacionados com a possibilidade de combinar diferentes operações e características do reator, que pode ser usado para produzir um gás de síntese com múltiplas aplicações. Esta tecnologia pode representar um papel importante na redução de emissões de gases com GEE, graças aos efeitos mínimos de poluição que apresenta e,

em geral, resultar numa maior eficiência (Ionescu *et al.*, 2013). Ainda, a co-gasificação permite reduzir as limitações ao aproveitamento do potencial de biomassa, ligado à fraca experiência e pouca cultura no aproveitamento energético da biomassa, à instabilidade sazonal na oferta (*Estudo do potencial energético de calor de cada biomassa/resíduo agrícola e vegetal*, 2014) e custos elevados no transporte desta matéria prima. Ao incorporar-se uma percentagem de CDR na gasificação de biomassa, reduz-se a quantidade de biomassa necessária, reduzindo assim a dependência deste material no mercado.

Além disso, estudos mostram que processos de co-gasificação de resíduos e biomassa melhoram a qualidade do gás produto e promovem a redução da formação de alcatrões (Bhoi *et al.*, 2018) (Mastellone, Zaccariello e Arena, 2010). Existem, também, alguns estudos nos quais foi testada a incorporação de plásticos na gasificação de biomassa e obtiveram-se resultados semelhantes (Aznar *et al.*, 2006) (Narobe *et al.*, 2014).

Apesar dos estudos existentes, que têm vindo a ser desenvolvidos sobre a co-gasificação de resíduos e biomassa, estes são ainda insuficientes para levar à sua aplicação comercial e estão fortemente dependentes das características dos materiais utilizados. A heterogeneidade, neste caso, surge com maior destaque e importância. As características dos resíduos podem variar com a região, com a fase de processamento dos resíduos, entre outros, que se traduzem em diferentes resultados experimentais. Se este processo é desafiante por si só, usá-lo para o aproveitamento de resíduos, implica um estudo ainda mais profundo, de forma a encontrar-se soluções operacionais eficazes.

Ainda, devido à origem do CDR e suas características, os níveis de impurezas, de cloro, enxofre e metais pesados, são significativamente maiores do que os níveis presentes na biomassa florestal (Breckel, 2012). Isso leva a problemas operacionais, como a corrosão dos tubos (Velis *et al.*, 2010) e a inibição de catalisadores (Recari *et al.*, 2016). Além disso, esses elementos podem representar uma ameaça para o meio ambiente e, até mesmo, na saúde pública por dispersão na atmosfera (Materazzi, 2017a).

Tendo em consideração as vantagens associadas ao processo de co-gasificação de biomassa e CDR, mas, também, os desafios que pode representar, as instalações à escala piloto apresentam-se como uma oportunidade. A escala piloto permite testar diferentes condições, adaptadas o quanto possível à realidade industrial, de forma a facilmente poder ser adaptada, com a vantagem de permitir determinar se o processo é tecnicamente viável, assim como estabelecer os parâmetros de operação ótimos, para a posterior aplicação à escala industrial, reduzindo o risco de custos associados ao investimento.

1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Dada a necessidade de encontrar fontes alternativas de energia e alcançar as metas europeias e nacionais cada vez mais restritas, é necessário encontrar-se novas tecnologias, que aproveitem recursos renováveis, como é o caso da biomassa e dos resíduos urbanos.

Além disso, devido à necessidade de aumentar-se a produção de CDR, de forma a evitar a deposição de resíduos em aterro, é necessário encontrar um mercado para o CDR, através da utilização de tecnologias alternativas, como é o caso da gasificação.

Apesar da gasificação de biomassa e CDR ocorrer em vários processos tecnológicos para processar cada um deles separadamente, ainda existe pouca informação sobre a co-gasificação. Alguns tratam o carvão com biomassa ou resíduos específicos, como o plástico, no entanto, para o

CDR existe pouca informação, que permita a sua aplicação e abertura desta tecnologia para o mundo comercial.

A gasificação implica um grande investimento, comparando com outras tecnologias, e apresenta uma elevada complexidade termoquímica. A complexidade aumenta quando se complica o material a gasificar, como é o caso do CDR e a própria mistura com a biomassa. Para que sejam ultrapassadas as questões técnicas e que seja aplicado à escala industrial, é necessário compreender os efeitos no gás produto com a mistura destes dois materiais: biomassa e CDR. O uso de misturas poderá permitir aproveitar as diferentes vantagens inerentes a cada um dos componentes e compensar as limitações de cada.

Assim, o objetivo inicial do trabalho consiste em analisar a situação atual da gestão de resíduos em Portugal, com especial destaque para o CDR, e em recolher informação sobre as tecnologias disponíveis para converter os resíduos urbanos, para valorização energética.

De seguida, pretende-se, com este trabalho, reunir os principais aspetos operacionais do processo de gasificação, com maior destaque para os desafios na gasificação de RU em leito fluidizado, que poderão representar, também, desafios com a incorporação de CDR na gasificação de biomassa e, além disso, fazer uma revisão da literatura dos diferentes trabalhos de investigação de co-gasificação de biomassa, de forma a identificar as principais conclusões do trabalho científico, até ao momento.

Com o trabalho de revisão de literatura, o objetivo final da dissertação é estudar, experimentalmente, misturas de CDR com biomassa florestal residual (BFR) para serem utilizadas como combustível em processos de gasificação de biomassa em leito fluidizado. Com os resultados, pretende-se obter informação sobre a relação entre as características da mistura combustível, as variáveis operatórias do processo de gasificação e as características do gás produto, que permita encontrar as condições ótimas de co-gasificação para a produção energética.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos, a seguir descritos.

No capítulo 1 é apresentado o enquadramento do presente trabalho e o que motivou a sua realização, a definição dos objetivos da dissertação e respetiva estrutura.

No capítulo 2 é apresentada uma análise ao sistema de gestão de resíduos em Portugal, em especial do CDR, incluindo o enquadramento normativo e legislativo, mercado e utilização, e identificação e descrição dos processos de conversão energética, adequados para valorização energética de RU: pirólise, combustão e gasificação.

Como a gasificação é o processo de conversão termoquímico aplicado, no trabalho em questão, o capítulo 3 inclui: revisão da literatura sobre o processo, com especial destaque nos parâmetros relevantes à operacionalização desta tecnologia; identificação dos tipos de gasificadores disponíveis no mercado, focada nos reatores de leito fluidizado, por ser a tecnologia utilizada no trabalho experimental; identificação e descrição dos parâmetros utilizados para avaliar a performance do processo de gasificação; revisão da literatura sobre a co-gasificação de biomassa e identificação das principais aplicações do gás produto.

No capítulo 4 é apresentada uma descrição dos materiais e métodos utilizados para atingir os objetivos propostos, incluindo uma descrição da infraestrutura utilizada; os materiais e métodos na preparação e caracterização dos reagentes e na determinação e seleção dos parâmetros

operacionais utilizados; o procedimento experimental, e, por fim, uma explicação sobre a fase de tratamento de dados.

Em seguimento aos materiais e métodos, segue, no capítulo 5, os resultados obtidos nas experiências de gasificação, incluindo a caracterização dos reagentes, os perfis de temperatura, de forma a verificar a estabilidade térmica do processo de gasificação, e a caracterização do gás produto, de forma a avaliar os efeitos da variação dos parâmetros operacionais. Além disso, este capítulo inclui informação sobre a formação de cinzas, o funcionamento do sistema de limpeza de gás e do queimador, resultante da realização das experiências de gasificação e co-gasificação.

Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões do trabalho, que pretendem responder aos objetivos definidos inicialmente, bem como propostas para o trabalho futuro, que permitam dar continuidade ao trabalho realizado.

2 RESÍDUOS URBANOS

Os Resíduos Urbanos (RU) resultam das atividades diárias da sociedade. Em Portugal, a definição de Resíduo Urbano tem evoluído no que se refere à sua abrangência e, atualmente, é definido como "resíduo proveniente de habitações, bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações" (*Gestão de Resíduos Urbanos*, sem data).

A produção de resíduos tem vindo a sofrer pequenas variações, maioritariamente influenciadas pela condição económica do país, que influencia o poder de compra da população e a consequente produção de resíduos (Figura 2.1). Apesar das políticas de prevenção e redução, não se verificam efeitos diretos e significativos em termos de produção de resíduos.

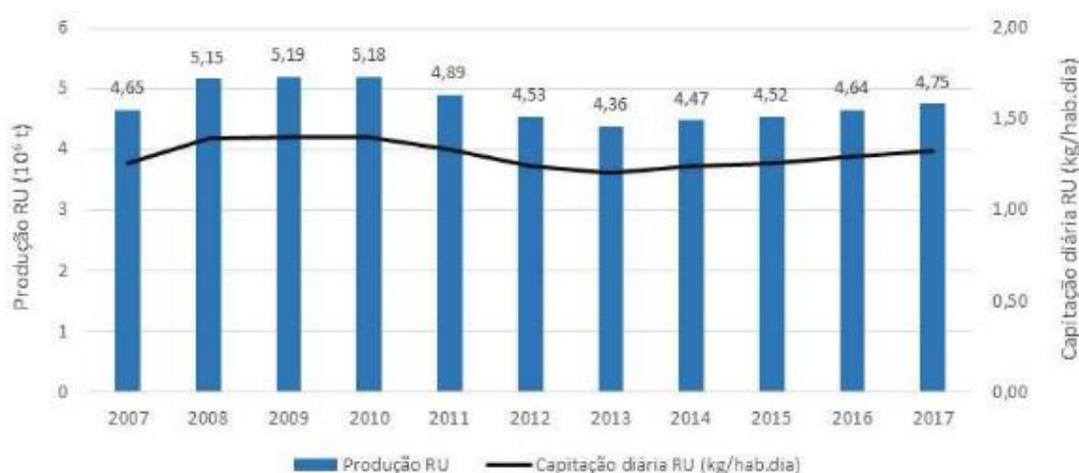


Figura 2.1- Evolução da produção de RU (10⁶ t) e capitação anual (kg/hab-ano) em Portugal Continental (*Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017, 2018*).

Relativamente à composição de RU em Portugal, representado na Figura 2.2, os resíduos são constituídos maioritariamente por bio resíduos, seguindo-se do plástico e papel/cartão.

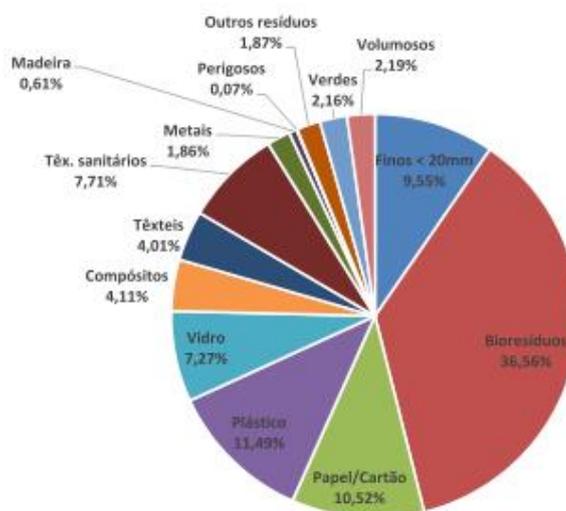


Figura 2.2- Caracterização física dos RU produzidos em 2017 (*Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017, 2018*).

Analisando os dados sobre a composição dos RU para diferentes regiões do mundo, em 2016, é possível verificar, pela Figura 2.3, que a fração orgânica, à semelhança do que acontece em Portugal, é o maior constituinte dos RU, sendo superior a 50% nas regiões Médio Oriente e Norte de África, Ásia do Sul, América Latina e Caraíbas e Ásia Leste e Pacífico. Relativamente à fração do plástico, esta é semelhante nas diferentes regiões, inclusive em Portugal, variando entre 8 e 12%. Assim, a composição dos resíduos é análoga entre diferentes regiões, sendo que as variações surgem, maioritariamente, das políticas nacionais, que originam uma maior ou menor separação, nomeadamente da fração orgânica.

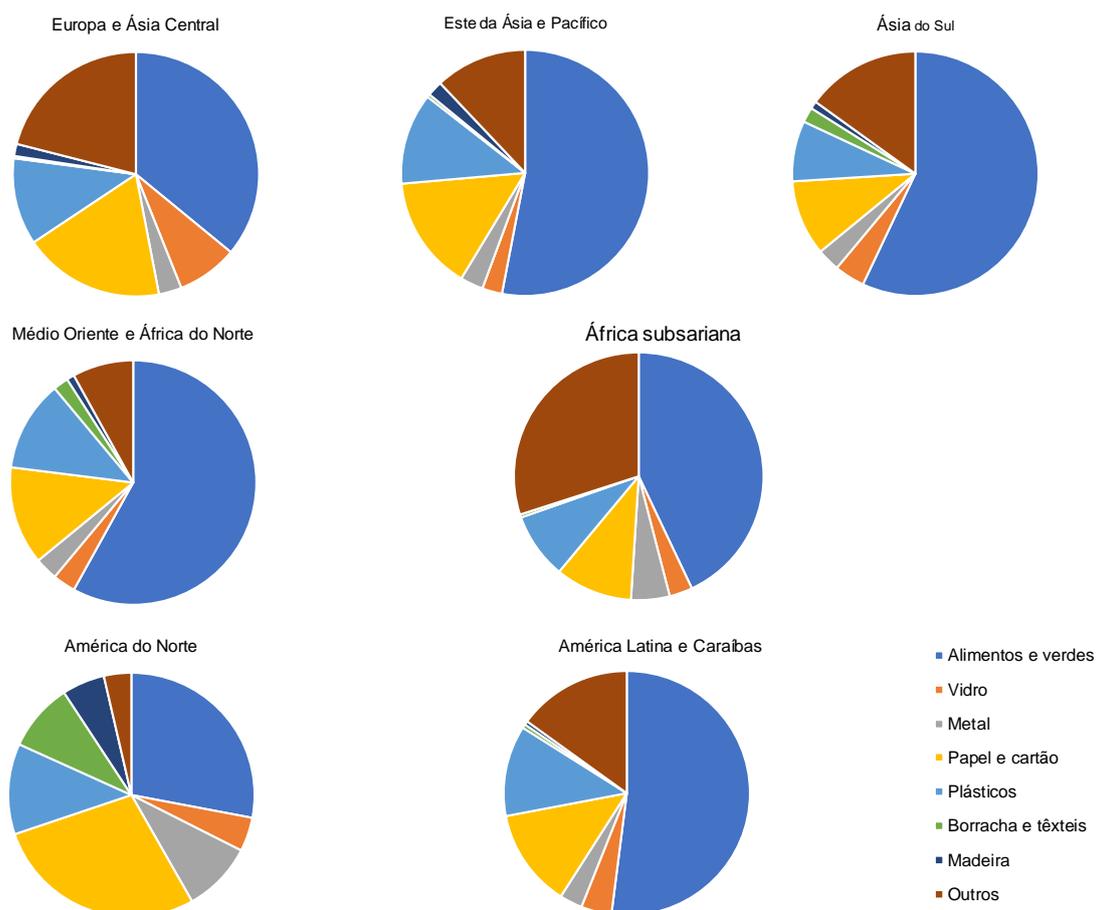


Figura 2.3- Composição de RU em diferentes regiões do mundo (Kaza *et al.*, 2018).

Apesar de os bio resíduos se apresentarem em maior percentagem nos RU, estes apresentam um poder calorífico baixo, enquanto que o plástico e a borracha, de forma geral, apresentam um poder calorífico elevado (Tabela 2.1). Assim, para que os RU possam ter interesse para valorização energética, é importante a separação desta fração.

Tabela 2.1- Valor típico do poder calorífico de materiais presentes nos RU (Department of Energy, 2007).

Materiais	MJ/kg btq
Plástico	
Poliétileno tereftalato (PET)	21,6
Poliétileno de alta densidade (HDPE)	40,1
Policloreto de vinila (PVC)	17,4
Poliétileno de baixa densidade/ Poliétileno linear de baixa densidade (LDPE / LLDPE)	25,4
Polipropileno (PP)	40,1
Poliestireno (PS)	37,6
Borracha	28,4
Têxtil	14,4
Madeira	10,6
Bio resíduos (alimentos e verdes)	5,9
Papel/cartão	13,7
Vidro	0

Relativamente ao destino dos resíduos produzidos, em Portugal, aproximadamente 20% dos resíduos gerados são valorizados energeticamente (Figura 2.4), enquanto cerca de um terço dos resíduos tem como destino final o aterro. No entanto, se considerarmos os resíduos que vão para aterro indiretamente, então esse valor sobe para, aproximadamente, 60%. Verifica-se, então, que existe uma grande quantidade de resíduos que não está a ser valorizada em Portugal.

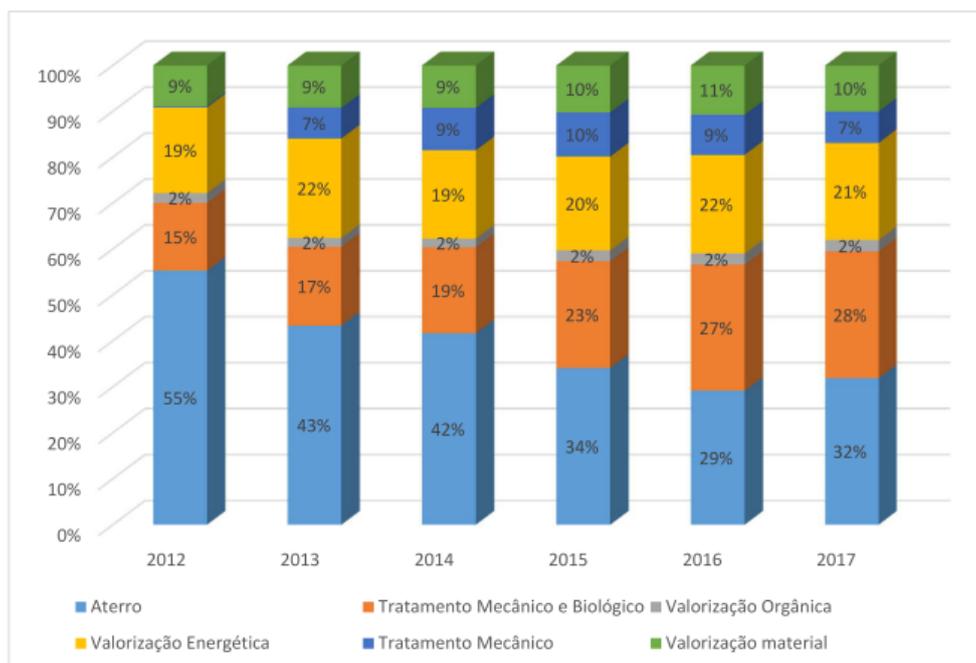


Figura 2.4- Destino dos RU em Portugal, em 2017 (*Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017*, 2018).

Comparando em termos globais, Portugal mostra melhores resultados em questão de valorização (Figura 2.5).

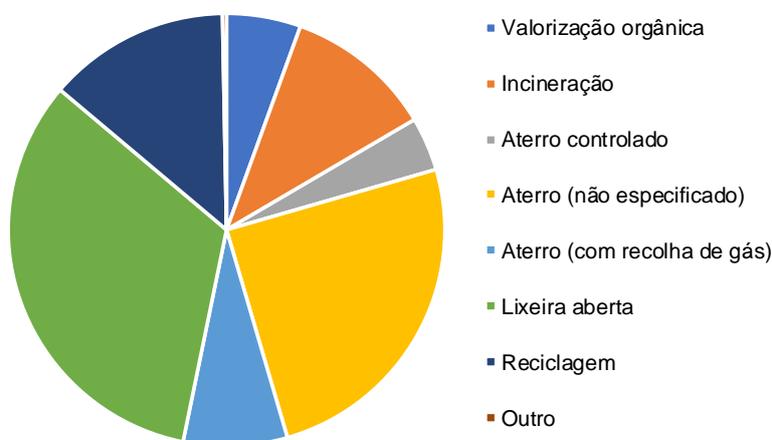


Figura 2.5- Destino dos RU mundialmente em 2016 (Kaza *et al.*, 2018).

2.1 COMBUSTÍVEL DERIVADO DE RESÍDUOS (CDR)

O CDR apresenta-se como um material combustível para aproveitamento em diferentes processos de conversão energética. O CDR inclui uma larga gama de resíduos, que foram processados de forma a seguirem uma regulamentação ou especificações de uma indústria, com o objetivo de acrescentar poder calorífico, e para que possam ser utilizados para conversão energética, para substituir a utilização de outros combustíveis. Os resíduos utilizados como matéria-prima para a preparação do CDR podem ser resíduos urbanos, resíduos industriais não perigosos, resíduos de construção e demolição, lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), entre outros (Iacovidou *et al.*, 2018).

De forma a garantir a qualidade do CDR, a terminologia inglesa faz a distinção entre *Solid Recovered Fuel* (SRF) e *Refuse Derived Fuel* (RDF). Enquanto que o *SRF* faz referência a um conjunto mais homogéneo de materiais, de melhor qualidade e elevado poder calorífico, o *RDF* diz respeito a um material de pior qualidade, que contém um grande teor de humidade (entre 15 e 30%) e um poder calorífico mais baixo. No entanto, em Portugal não é feita essa distinção (*Políticas de Gestão de Resíduos: Combustíveis Derivados de Resíduos*, sem data).

O potencial energético do CDR vai depender das características físico-químicas e biológicas deste material, que são função da composição dos resíduos, a qual varia consoante a origem (urbana, industrial ou construção), o sistema de recolha (indiferenciado ou separação na fonte) e tratamento aplicado (Bandeira, 2010). Além disso, o CDR pode ainda sofrer alterações, por exemplo, durante o armazenamento, pois pode sofrer transformações físicas, químicas e biológicas indesejáveis, devido a reações aeróbias e/ou anaeróbias, o que pode afetar a qualidade do material (Bandeira, 2010).

O CDR com origem nos RU, resulta da separação dos resíduos em diferentes frações (combustíveis, metais ferrosos e não ferrosos, vidro), através do Tratamento Mecânico (TM) ou Mecânico-Biológico (TMB) (Materazzi, 2017a). A composição física e química dos RU, que aflui à

estação de produção de CDR influencia a sua qualidade final, sobretudo em termos de contaminantes (S.M. Dias, R. B Silva, F. Barreiro, 2006).

O tratamento aplicado aos resíduos é um passo essencial para garantir que o CDR apresenta qualidade suficiente para ser comercializado e utilizado na conversão energética, já que a composição do CDR irá afetar o potencial energético, que resulta do poder calorífico de cada material (Hasibul, Quazi e Hassan, 2015). Dependendo das instalações, este pode incluir a triagem, redução de tamanho, separação magnética, densificação, etc., sendo que a seleção dos diferentes processos exige um número de considerações, como a composição dos RU, a necessidade para recuperação de outros materiais (por exemplo, alumínio, etc.) e a especificação desejada do produto combustível sólido, pelo mercado consumista (Hasibul, Quazi e Hassan, 2015). Ou seja, além de haver um melhoramento do potencial energético, o tratamento dos resíduos pode também permitir recuperar outros materiais.

A redução do teor de humidade é um parâmetro de elevada relevância durante a conversão energética dos resíduos, que por pressão do mercado, cada vez mais tem sido necessário adaptar as instalações de produção de CDR. Pode passar, por um lado, pela adoção de medidas para reduzir a presença de matéria orgânica nos resíduos ou a instalação de um sistema de secagem (Vaz *et al.*, 2016).

Um benefício adicional e igualmente importante do pré-processamento é que permite controlar as flutuações nas características do CDR, ou seja, o pré-processamento de resíduos sólidos urbanos produz uma fração combustível cujas propriedades são relativamente uniformes ao longo do tempo quando comparadas à variação nas propriedades dos RU («Production of Refuse-Derived Fuel (RDF)», 2005). No fim obtém-se uma composição física e química mais homogênea.

De acordo com a forma, distinguem-se os seguintes tipos de CDR (S.M. Dias, R. B Silva, F. Barreiro, 2006):

- Fluff- material solto, de baixa densidade, que tem a característica de ser transportável pelo ar;
- Pellets- CDR produzido por aglomeração de material solto em cubo, disco ou cilindro, com diâmetro geralmente inferior a 25 mm;
- Briquete- bloco ou cilindro de CDR produzido por aglomeração de material solto, com diâmetro geralmente superior a 25 mm.

2.1.1 ENQUADRAMENTO NORMATIVO E LEGISLATIVO

Em Portugal, a produção de CDR foi impulsionada pelo Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos para o período de 2007 a 2016 (PERSU II). O Plano promove a diversificação de soluções e infraestruturas de tratamento de resíduos urbanos, de que se destaca o aumento da capacidade de valorização orgânica e de tratamento mecânico/mecânico e biológico, para desvio de bio resíduos e de outros recicláveis de aterro, permitindo assim potenciar a quantidade de resíduos a valorizar. Neste sentido, surgiu a Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos, através do Despacho n.º 21295/2009, de 26 de agosto, dos Ministros do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional e da Economia e da Inovação (publicado no D.R., 2.ª Série, n.º 184, de 22 de setembro de 2009). A Estratégia apresenta o enquadramento para a produção e utilização de CDR, bem como medidas de atuação com vista a promover a hierarquia de gestão de resíduos através da valorização das frações de refugo das unidades de

triagem, de Tratamento Mecânico (TM) e de Tratamento Mecânico e Biológico (TMB) de resíduos urbanos. Abrange o período compreendido entre 2009 e 2020 e é vinculativa para Portugal Continental (*Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos (CDR)*, 2016).

No âmbito normativo, o Comité Europeu de standardização (*European Committee of Standardization*) publicou um documento com as especificações técnicas para as classes de CDR (CEN/TC 343 - *Solid Recovered Fuels*), sendo estas especificações para o material de melhor qualidade, o *SRF*. Estes documentos ajudam a garantir a qualidade dos produtos, aumentando o seu potencial de aplicabilidade, de extrema importância para o elo entre a produção e as tecnológicas WtE (Waste to Energy).

Em Portugal existe a Norma Portuguesa (NP) 4486, relativa a Combustíveis Derivados de Resíduos – Enquadramento para a produção, classificação e gestão da qualidade, publicada em dezembro de 2008. Com base nesta norma, os princípios de classificação de CDR assentam em três parâmetros: económico (poder calorífico), técnico (conteúdo em cloro) e ambiental (conteúdo em mercúrio) (Tabela 2.2). No entanto, muitas vezes esta informação não é suficiente para os utilizadores de CDR e outros detalhes podem ser especificados de forma voluntária por parte dos produtores (S.M. Dias, R. B Silva, F. Barreiro, 2006). Um CDR com características ideais deve apresentar um elevado aproveitamento energético na sua combustão, baixo efeito de corrosão dos órgãos da caldeira (cloro) e baixos parâmetros de emissão (mercúrio) (Abreu, 2014). Ainda, quanto maior o poder calorífico e menor o teor de cinzas, mais procurado e caro é o combustível.

Tabela 2.2- Classes de CDR, de acordo com EN 15359:2011 (Dias, 2016).

Propriedade	Medida estatística	Unidade	Classes				
			1	2	3	4	5
Poder Calorífico Inferior (PCI)	Média	MJ/kg (btq)	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Teor em Cloro	Média	% (bs)	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3
Teor em Mercúrio	Mediana	mg/MJ (btq)	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,50
	Percentil 80	mg/MJ (btq)	≤ 0,04	≤ 0,06	≤ 0,16	≤ 0,30	≤ 1,00

2.1.2 MERCADO DO CDR

Em termos europeus, os principais utilizadores de CDR como combustível incluem instalações termoelétricas com caldeiras de carvão e indústrias de grande intensidade energética, tais como, cimenteiras, setor do papel e pasta, e processos metalúrgicos (Ecofys, 2016) (Breckel, 2012). Os maiores produtores de CDR incluem países como a Alemanha, Itália e Reino Unido.

A informação mais credível sobre o uso de CDR provem de cimenteiras e incineradoras dedicadas aos CDR e dados atualmente disponíveis indicam que, aproximadamente, 13,5 Mt de CDR são usados por ano na UE (*Markets for Solid Recovered Fuel Data and assessments on markets for SRF*, 2015) (Tabela 2.3).

Tabela 2.3- Uso de CDR na UE (*Markets for Solid Recovered Fuel Data and assessments on markets for SRF, 2015*).

Uso	CDR [Mt/ano]
Indústria cimenteira	5
Incineradoras dedicadas a CDR	7
Outros	1,5

Destaca-se a seguinte informação disponível sobre o mercado dos CDR de alguns países europeus:

- A Alemanha é responsável por ter contribuído para a expansão e maturação da produção e utilização de CDR. A influência do mercado de energia e a necessidade de maiores eficiências no mercado de resíduos têm sido subestimadas, o que tem levado à sobrecapacidade de incineradoras de RU. Ainda, o aumento da competição entre diferentes tipos de instalações de valorização energética, tem levado as incineradoras a limitarem a produção de CDR (Fuel e Cuperus, 2011).
- Em Itália, o CDR tem vindo a ser maioritariamente usado na indústria cimenteira e em centrais termoelétricas (Ciceri e Martignon, 2015).
- No Reino Unido, a exportação de CDR tornou-se uma particularidade, devido ao aumento dos custos de deposição em aterro. A produção de CDR tem sido focada na produção de um combustível de qualidade, no entanto, ainda está dependente da indústria cimenteira (Ciceri e Martignon, 2015).
- Em França tem havido um aumento moderado na produção de CDR, devido ao uso de outros combustíveis alternativos e à prioridade dada pelos órgãos públicos à valorização orgânica dos RU. No entanto, o aumento gradual dos impostos ambientais não teve um efeito drástico na forma como o tratamento de resíduos é feita (Fuel e Cuperus, 2011).
- Em Espanha, tem havido um aumento gradual na produção de CDR, sendo a indústria cimenteira o destino mais importante de CDR (Fuel e Cuperus, 2011).

Verifica-se, que apesar dos avanços que têm ocorrido em termos de utilização de CDR, ainda existem alguns desafios, que têm limitado o crescimento e procura deste produto. Os maiores problemas apontados estão relacionados com o facto de a capacidade de tratamento do CDR não acompanhar os valores elevados de produção de material para CDR, de existir uma sobrecapacidade nas instalações WtE existentes e devido à elevada competição entre processos de incineração e co-incineração, que preferem materiais de baixa qualidade (RU) (Ciceri e Martignon, 2015). Por outro lado, existe uma grande procura por CDR de alta qualidade, de forma a reduzir riscos de operação, como problemas de corrosão (Fuel e Cuperus, 2011).

As soluções apontadas para estes desafios incluem a conversão de CDR em processos de gasificação e pirólise, mas que requerem produtos de elevada qualidade, melhorias nas normas de qualidade, a necessidade de uma legislação ainda mais apertada e financiamento europeu para a utilização de CDR (Ciceri e Martignon, 2015).

Em Portugal, a produção de CDR e respetivo encaminhamento em 2017 aumentou, quando comparado com o ano de 2016, no entanto, comparando com o ano de 2015, a produção de CDR foi bastante menor (Figura 2.6). Esta situação poderá ser explicada pela indisponibilidade dos organismos para receber CDR, face ao alegado não cumprimento das especificações mínimas

requeridas para a sua utilização. Além disso, a produção de material para CDR diminuiu, de forma a acompanhar a baixa procura de CDR no mercado (*Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017, 2018*).

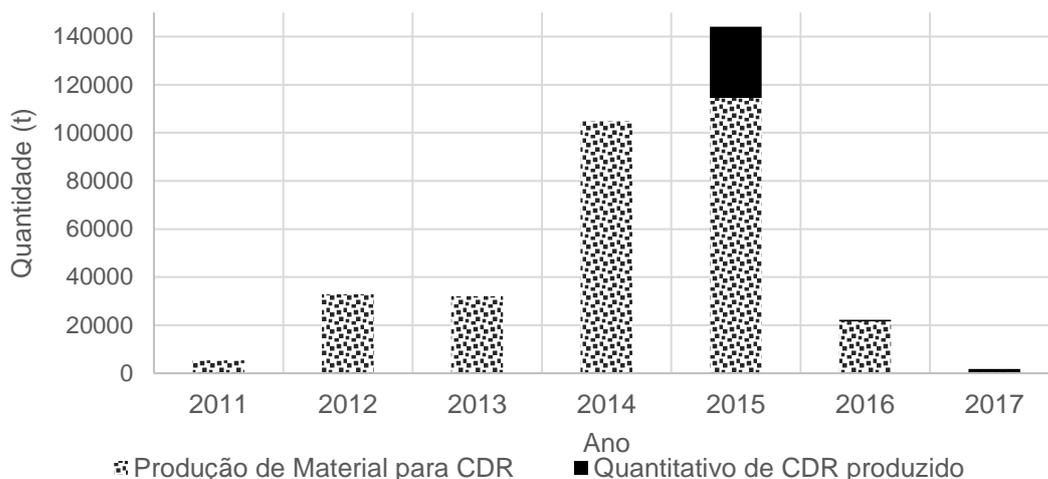


Figura 2.6- Evolução do quantitativo de CDR produzido entre 2015 e 2017 (adaptado de *Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017, 2018*).

De acordo com uma análise prospetiva realizada pela APA em 2016, para verificar se as metas do PERSU 2020 estavam a ser atingidas pelos SGRU, foi analisada para cada região a produção de CDR: Norte na Figura 2.7, Centro na Figura 2.8, Lisboa e Vale do Tejo na Figura 2.9 a), Alentejo na Figura 2.9 b), e Algarve na Figura 2.10.

De acordo com a Figura 2.7, é verificável que a região Norte não dispõe de infraestruturas de preparação de CDR de origem urbana, mas tem instaladas três unidades de preparação de CDR de origem industrial. Além disso, não existem consumidores para o ano de 2016, apesar da existência de vários potenciais consumidores.

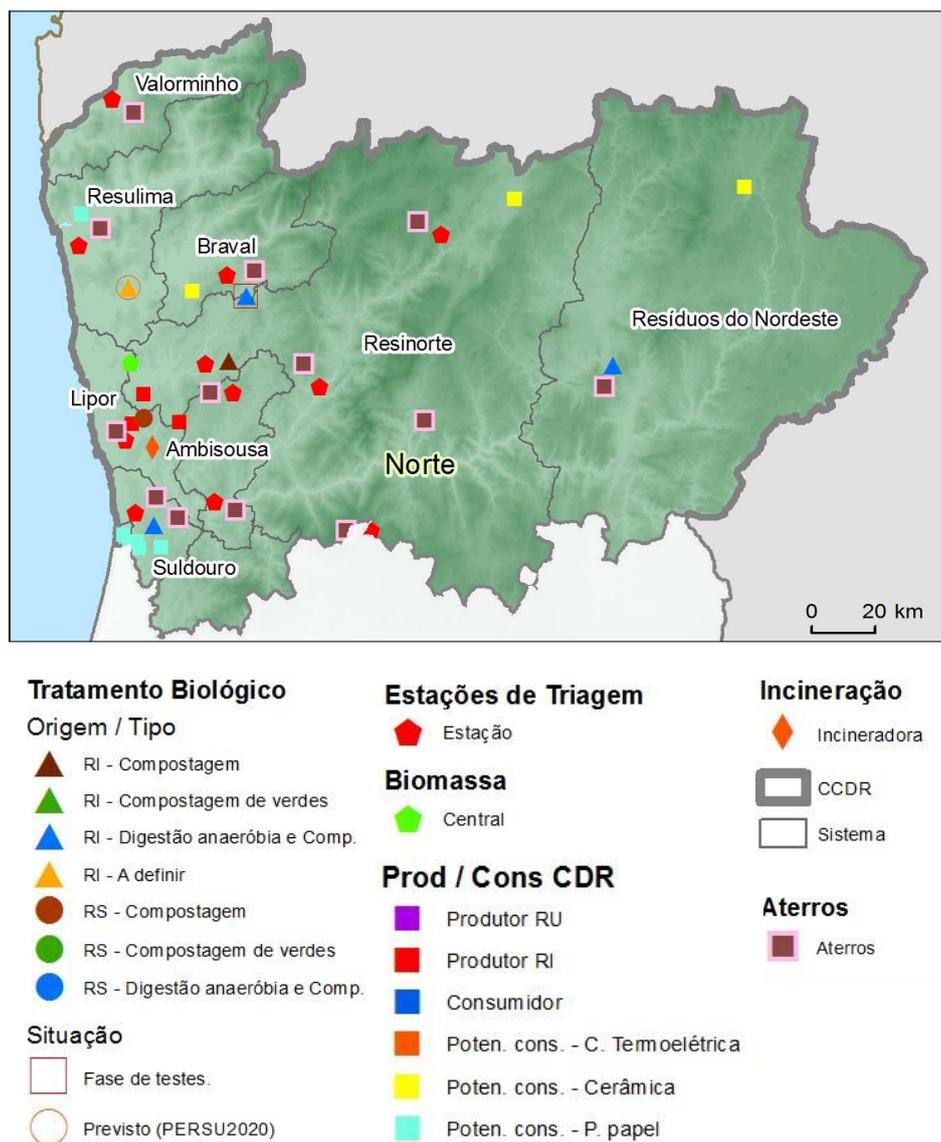


Figura 2.7- Infraestruturas situadas na região do Norte para o ano de 2016 (Vaz *et al.*, 2016).

Na região centro (Figura 2.8), existem dois produtores de CDR, a partir dos RU, e três produtores de CDR de origem não urbana (um delas representa a cimenteira de Souselas-Cimpor), não há consumidores e existem vários potenciais consumidores das indústrias da cerâmica e pasta de papel. Ainda, nenhuma quantidade foi encaminhada por estas unidades em 2017.

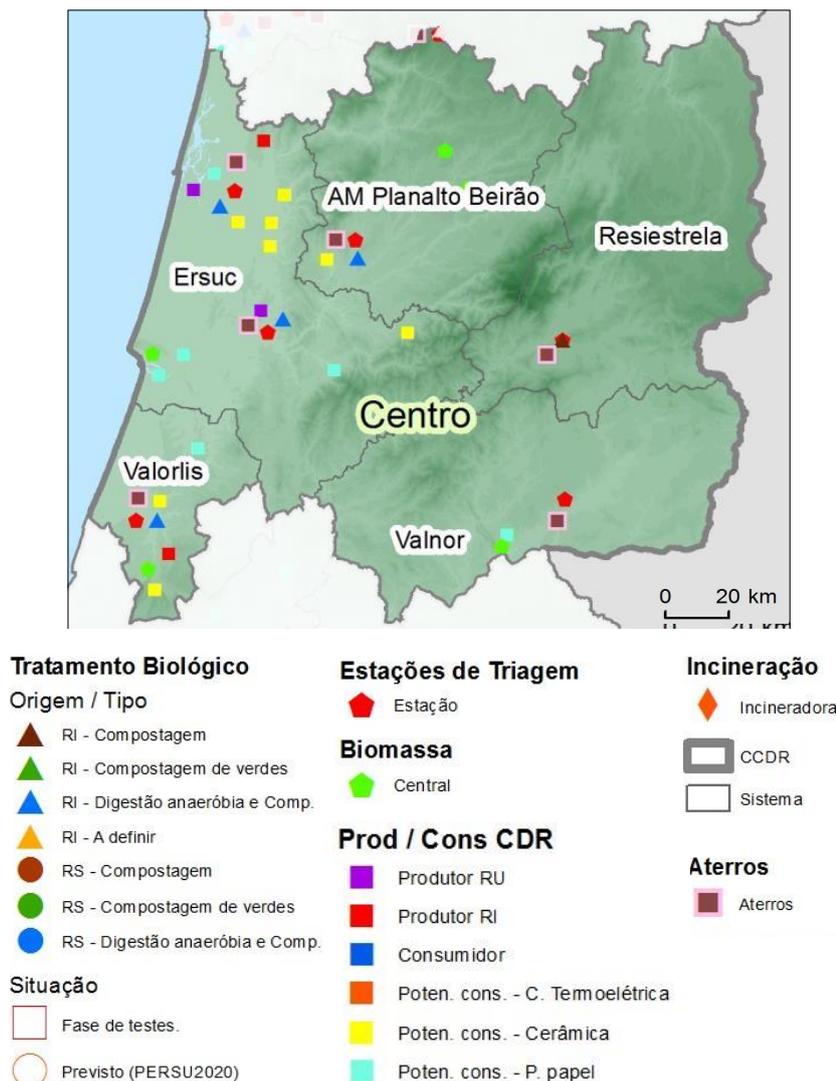


Figura 2.8- Infraestruturas situadas na região do Centro para o ano de 2016 (Vaz *et al.*, 2016).

Na região Lisboa e Vale do Tejo (Figura 2.9 a)) existe 1 produtor de CDR a partir de RU e 3 produtores de CDR a partir de resíduos não urbanos, sendo que em 2016 não houve preparação de CDR a partir de RU. Ainda, de acordo com a APA, as unidades cimenteiras que se encontram habilitadas para a receção de CDR nesta região utilizaram, em 2016, apenas 38% da sua capacidade de utilização de CDR, não tendo nenhuma delas contribuído para o escoamento de CDR urbano. Esta região inclui ainda 4 unidades cimenteiras (Alhandra-Cimpor e Maceira, Pataias e Outão-Secil).

Na região do Alentejo (Figura 2.9 b)), existem 3 unidades de produção de CDR a partir de RU e 2 potenciais utilizadores, no entanto, estas tiveram uma taxa de utilização de apenas 0,36%, o que se refletiu numa produção de 379 t de CDR em 2017. Tal deveu-se à falta de mercado na região.

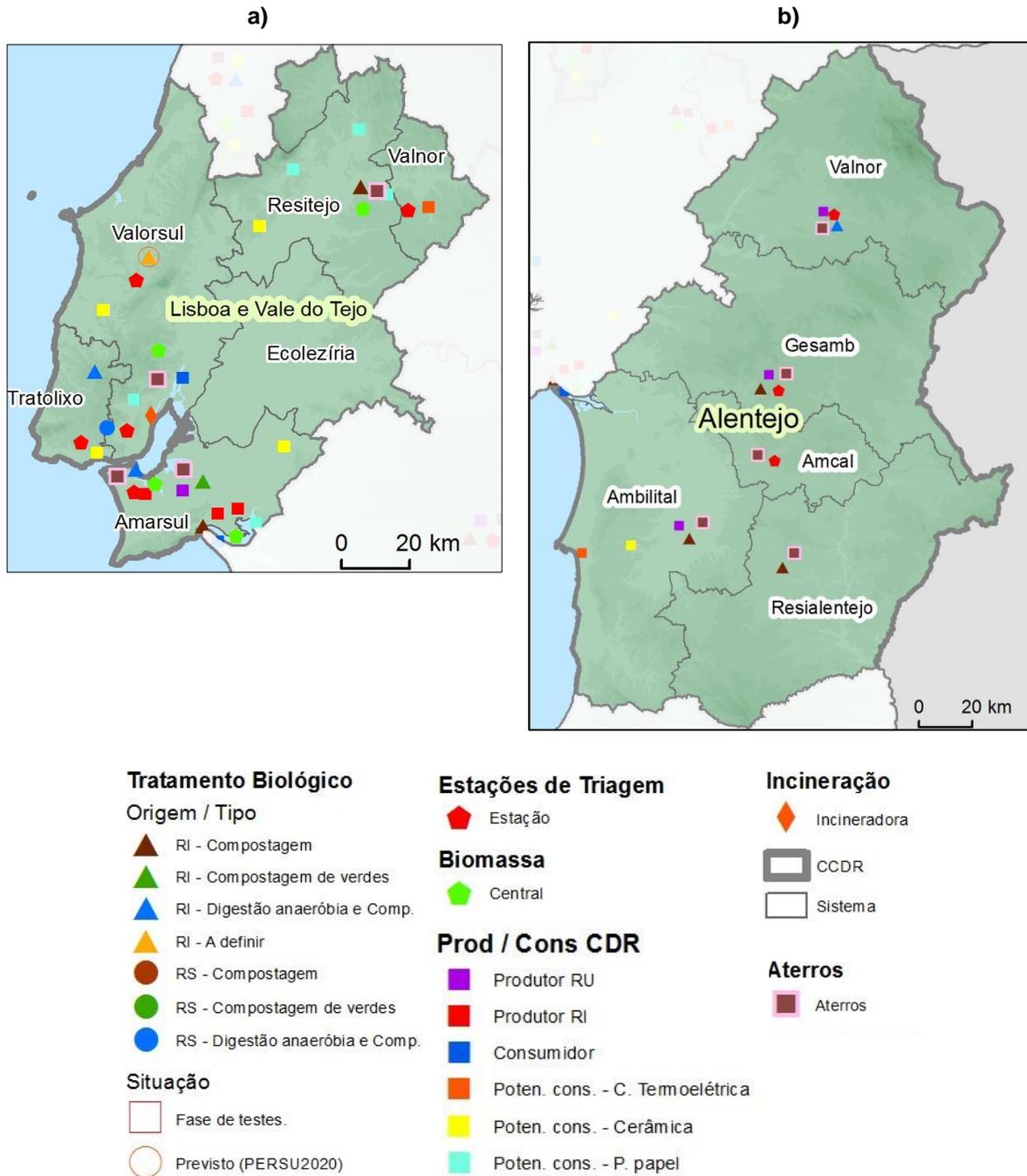


Figura 2.9- Infraestruturas situadas na região de a) Lisboa e Vale Tejo e b) Alentejo para o ano de 2016 (Vaz *et al.*, 2016).

Relativamente à região do Algarve (Figura 2.10), não existe nenhuma unidade de preparação de CDR de origem urbana, no entanto, dispõe de uma a partir de resíduos não urbanos. Esta região apresenta uma cimenteira em Loulé, com capacidade para receber este material. No entanto, apenas utilizou este material em 6% da sua capacidade total.

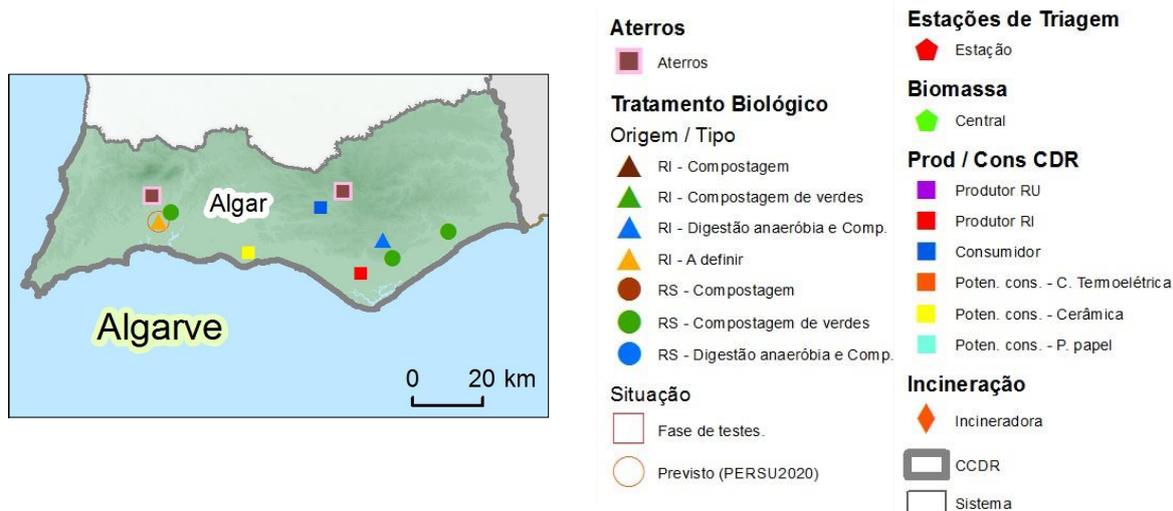


Figura 2.10- Infraestruturas situadas na região do Algarve para o ano de 2016 (Vaz *et al.*, 2016).

Assim, é notória a baixa produção de CDR face à capacidade disponível, bem como a baixa utilização de CDR face à potencialidade de utilização. Estes dados mostram a pouca recetividade dos consumidores pelo material de CDR de origem urbana, disponível no mercado. Por um lado, pela qualidade do material e, por outro, pela falta de tecnologias adaptadas à receção deste material.

2.1.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO ENERGÉTICA

Existem diversas tecnologias WtE utilizadas para valorizar os resíduos, divididos entre processos termoquímicos, físico-químicos e bioquímicos (Figura 2.11).

Dentre as tecnologias WtE disponíveis, os processos termoquímicos são os aplicados à valorização energética do CDR. O objetivo do tratamento termoquímico dos resíduos é diminuir o seu volume e utilizar a energia quimicamente ligada nos resíduos (Tabasová *et al.*, 2012), que pode ser para produção de calor e/ou energia elétrica, para a produção de combustíveis alternativos, ou então para a destruição de resíduos perigosos, que podem representar um risco significativo para o meio ambiente e para a saúde pública. A conversão termoquímica implica condições de temperatura elevada (200-1500 °C) para converter qualquer fração orgânica e aprimorar os produtos finais numa larga variedade de recursos (Ansa, 2017).

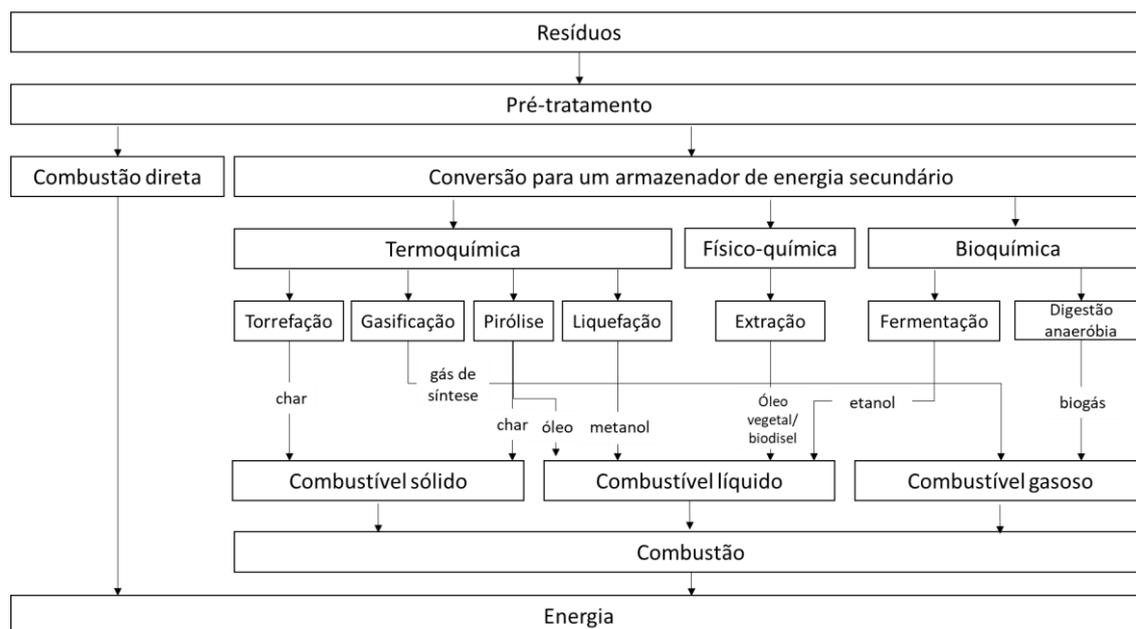


Figura 2.11- Tecnologias WtE (adaptado de Bosmans e Helsen, 2010).

A seleção do processo termoquímico aplicado aos resíduos é maioritariamente influenciada pelas possibilidades técnico-económicas e pelas condições operacionais dos sistemas de conversão. Ainda, apesar de vários aspetos contribuírem para a sustentabilidade das instalações, a eficiência energética é um fator de elevada importância na seleção da tecnologia (Christensen, 2015),

Existem ainda as preocupações sociais. Estas resultam da preocupação e dúvidas acerca deste tipo de tecnologias pela sociedade. A necessidade de haver instalações de tratamento de resíduos perto de áreas urbanizadas está muitas vezes em contraste com a opinião pública para manter as plantas de WtE longe das cidades, devido a questões relacionadas com a saúde.

Outra preocupação rege-se com as políticas, com o facto de que, ao se adotar medidas de tratamento WtE, seja encorajada a produção de resíduos e desencorajada a reciclagem, o que não é compatível com a política da economia *zero waste* (Pan *et al.*, 2015) (Tabasová *et al.*, 2012).

Por último, existem as preocupações relacionadas com os impactes ambientais, como é o caso das questões relacionadas com o uso do solo. Antes de uma planta WtE ser construída, uma avaliação do espaço requerido para a operação tem de ser conduzida, já que tecnologias diferentes terão requisitos de uso do solo diferentes. As instalações necessitam de espaço para a matéria-prima, receção dos resíduos, processamento, armazenamento, entre outros equipamentos auxiliares. Além disso, outra área poderá ser necessária para deposição de subprodutos do processo de conversão energética, além de saídas para conectar, por exemplo, utilizadores de calor, estação de eletricidade ou distribuidor local de eletricidade. Ainda, há uma preocupação com o consumo e/ou poluição da água, relacionados com o uso de água para limpeza do sistema e arrefecimento. A água descarregada, geralmente, contém altos níveis de cloreto e metais pesados solúveis (World Energy, 2016). Outro efeito negativo são as emissões, pois, apesar da utilização mais eficaz dos processos WtE poder resultar na redução da emissão de GEE, estas podem levar a emissões de poluentes.

As tecnologias de conversão termoquímica incluem a combustão, a gasificação e a pirólise. A Tabela 2.4 resume as condições comuns de cada.

Tabela 2.4- Condições comuns para os processos de pirólise, gasificação e incineração (Bosmans e Helsen, 2010).

	Pirólise	Gasificação	Combustão
Temperatura [°C]	250-900	500-1800	800-1450
Pressão [bar]	1	1-45	1
Atmosfera	Inerte	Agente de gasificação (O ₂ , H ₂ O, ar...)	Ar
Razão de Equivalência	0	<1	≥1
Produtos do processo na fase gasosa	H ₂ , CO, H ₂ O, N ₂ , hidrocarbonetos	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, (N ₂)	CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂
Produtos do processo na fase líquida	Óleo de pirólise e água	-	-
Produtos do processo na fase sólida	Cinzas, biochar	Escória, cinzas	Escórias, cinzas

De forma a compreender-se as diferenças mais relevantes de cada processo, bem como o estado atual relativo à sua aplicação na valorização de resíduos, estes são descritos a seguir, individualmente.

2.1.3.1 COMBUSTÃO OU INCINERAÇÃO

A abordagem mais convencional no que toca à valorização dos resíduos é a combustão ou incineração, que gera diretamente calor (Bosmans e Helsen, 2010), e é, também, a tecnologia mais antiga para aproveitamento energético dos resíduos (Hasibul, Quazi e Hassan, 2015). Este processo termoquímico trata cerca de 15-20% dos resíduos urbanos nos países da UE, sendo que 75% conta com recuperação energética (*Waste management indicators. Statistics Explained*, 2017).

O objetivo da incineração de resíduos, assim como a maioria dos tratamentos de resíduos, é reduzir o seu volume, e capturar (e, portanto, concentrar) ou destruir substâncias potencialmente perigosas. Os processos de incineração também podem fornecer um meio para permitir a recuperação do conteúdo energético, mineral e/ou químico dos resíduos (Bosmans e Helsen, 2010).

A combustão de RU é a oxidação completa dos materiais combustíveis contidos no combustível sólido e o processo é altamente exotérmico. Durante a combustão de resíduos sólidos, vários processos complexos ocorrem simultaneamente. Inicialmente, o calor na câmara de combustão evapora a humidade contida nos resíduos sólidos e volatiliza os componentes de resíduos sólidos. Os gases resultantes são, então, inflamados na presença de ar de combustão para iniciar o real processo de combustão. O processo leva à conversão de resíduos de combustível em gases de combustão (principalmente dióxido de carbono, vapor de água e azoto), cinzas e calor. O calor produzido durante a combustão é o produto final de interesse e é usado para produzir um vapor superaquecido de alta pressão, que é enviado para uma turbina a vapor, acoplada a um gerador para produzir eletricidade, ou usada para fornecer vapor (World Energy, 2016). Dependendo das opções de tratamento das cinzas de fundo, os metais ferrosos e não ferrosos também podem ser

recuperados e as cinzas restantes podem ser tratadas para serem usadas, como por exemplo, na construção de estradas e edifícios (Grosso, Biganzoli e Rigamonti, 2011).

As tecnologias de incineração de RU são divididas em três grupos principais: incineradoras de grelha móvel, forno rotativo e leito fluidizado. Embora estas tecnologias já sejam utilizadas desde metade do século XX, tem havido um grande desenvolvimento nas tecnologias de incineração, que tem levado ao melhoramento da performance ambiental (Refaat, 2012) e a uma redução nos custos operacionais, impulsionada pela legislação específica para a indústria.

Na Figura 2.12 está representada a distribuição de incineradores de RU por tecnologia, para diferentes regiões no mundo. Mostra que a tecnologia mais utilizada é as grelhas móveis, seguindo-se as grelhas fluidizadas. Isso porque, embora as incineradoras de forno rotativo e de leito fluidizado tenham sido igualmente utilizados desde meados do século XX, apenas as grelhas móveis foram totalmente desenvolvidas e testadas para satisfazer as exigências de desempenho técnico em larga escala, devido à sua simplicidade, confiabilidade e melhores efeitos energéticos. Ainda, esta tecnologia não precisa de uma seleção ou trituração prévia de RU e pode acomodar grandes quantidades, variações da composição e poder calorífico. Por outro lado, o forno de leito fluidizado mantém uma temperatura mais uniforme, o oxigénio alcança os resíduos combustíveis mais prontamente, aumentando assim a taxa e a eficiência da combustão, mas é uma tecnologia orientada, principalmente, para a queima de resíduos pré-processados ou grupos particulares de resíduos com tamanho de partículas adequado e uniforme, que permite uma maior quantidade de energia extraída (Hung, Ning e Chou, 2011) (Hasan, 2015) (Makarichi, Jutidamrongphan e Techato, 2018).

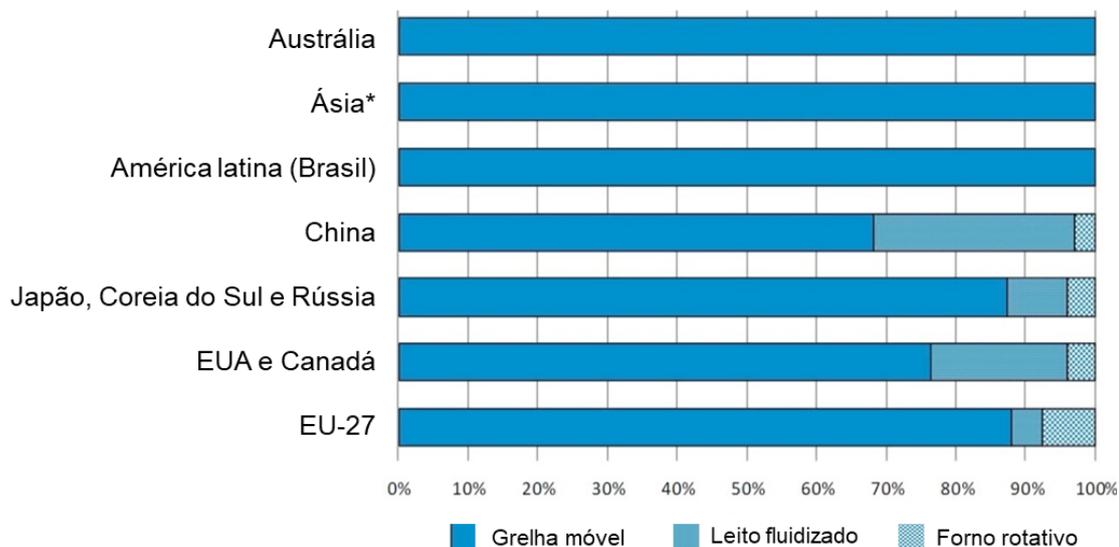


Figura 2.12- Distribuição regional de incineradoras de RU por tecnologia de combustão (*exceto a China) (Hasan, 2015) (Makarichi, Jutidamrongphan e Techato, 2018).

Em Portugal existem 3 plantas WtE, ambas recorrendo ao processo de incineração, pela tecnologia de grelha móvel (Tabela 2.5).

Tabela 2.5- WtE em Portugal (adaptado de *Waste-to-Energy State-of-the-Art-Report*, 2013).

Localização	Nome	Tecnologia	Capacidade	Linhas	Potência elétrica bruta por linha
Moreira da Maia, Lipor	Central de Valorização Energética- Lipor II	Grelha	23 t/hora	2	25 MW
Funchal, ARM-Águas e Resíduos da Madeira, S. A.	Instalação de Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos (IIRSU)	Grelha	8 t/hora	2	18 MW
São João da Talha, Loures	Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos Valorsul	Grelha	28 t/hora	3	50 MW

Apesar das vantagens associadas ao processo de combustão, a incineração de resíduos está associada à produção de poluentes, nomeadamente dioxinas e furanos, bem conhecidos pela característica toxicológica, que exerce efeitos carcinogénicos e mutagénicos (Lopes, Okamura e Yamamoto, 2015). Assim, a pirólise e a gasificação têm ganho maior interesse, já que minimizam os impactos associados ao processo de combustão e os seus produtos têm diferentes aplicações.

2.1.3.2 PIRÓLISE

A pirólise é a degradação térmica, seja na completa ausência de um agente oxidante, ou com um fornecimento tão limitado que a gasificação não ocorre. São obtidos três produtos: gás de pirólise, líquido de pirólise e o biochar, todos eles com característica combustível e cujas proporções relativas dependem muito do método de pirólise utilizado e dos parâmetros do processo (Bosmans e Helsen, 2010), nomeadamente a temperatura e taxa de aquecimento. Geralmente, quanto maior for a taxa de aquecimento e a temperatura, maior é o rendimento de gás, com uma diminuição simultânea no rendimento de biochar (Lombardi, Carnevale e Corti, 2015).

Recentemente, a pirólise de RU está a receber uma atenção crescente, por um lado, em pequenas cidades e vilas, devido ao desejo de evitar o transporte de longa distância; e, por outro, nas grandes cidades, como um método de tratamento de RU, devido à maior dificuldade em encontrar novos locais para incineradoras e aterros. Quando aplicado à gestão de resíduos, os RU podem ser transformados num combustível e convertidos em substâncias descartáveis seguras (como carvão, metais, etc.) (Jayawardhana *et al.*, 2018). No entanto, a utilidade da pirólise para a produção secundária de combustível ou a recuperação de substâncias, a partir de resíduos, depende da presença de potenciais poluentes, que podem tornar os produtos inúteis ou, pelo menos, difíceis de usar (Bosmans e Helsen, 2010) (Chen *et al.*, 2015) (Taherymoosavi *et al.*, 2017).

Além disso, atualmente não há um "produto padronizado" do processo de pirólise a partir de RU, que está pronto para o mercado, com exceção da eletricidade ou calor, produzido pela queima do gás, óleo ou o carbonizado nas instalações. Chen *et al.*, 2015 fizeram uma revisão sobre as tecnologias e performances do tratamento termoquímico relacionadas com pirólise de RU e verificaram que a maioria das instalações de pirólise industrial são acopladas à fase de gasificação ou combustão, todas equipadas com dispositivos de lavagem de gás. Concluíram que, apesar de haver um grande desenvolvimento da pirólise de biomassa nos últimos anos, a pirólise de resíduos

ainda está um passo atrás, principalmente ao nível de pesquisa, sendo que a maioria se centra no próprio processo de pirólise, e não nos possíveis usos dos produtos obtidos ou, até mesmo, num balanço energético global (Chen *et al.*, 2015).

2.1.3.3 GASIFICAÇÃO

A gasificação de resíduos sólidos corresponde à oxidação parcial do combustível na presença de um oxidante em menor quantidade do que o necessário para a combustão estequiométrica (World Energy, 2016). Trata-se de um processo termoquímico, que decompõe qualquer matéria-prima de resíduos à base de carbono em subprodutos proveitosos (Breault, 2010), que contêm uma quantidade significativa de compostos parcialmente oxidados, principalmente uma mistura de monóxido de carbono, hidrogénio e dióxido de carbono (World Energy, 2016).

Esta tecnologia não é recente (Breault, 2010) e remonta ao século XVII. Desde a conceção da ideia, a gasificação passou por várias fases de desenvolvimento e utilização, influenciadas pelo mercado dos combustíveis fósseis. Durante a segunda guerra mundial, ocorreu o auge da utilização da tecnologia de gasificação, devido à escassez do petróleo. No entanto, com o fim da guerra começou a haver o reabastecimento dos combustíveis derivados de petróleo e deu-se o abandono desta tecnologia (Knoef, 2005).

Atualmente, a atenção no processo de gasificação tem vindo a aumentar, com recurso a combustíveis alternativos, como o caso da biomassa e de RU, não só pela escassez energética, mas também devido às preocupações ambientais, relacionadas com as emissões de GEE (Knoef, 2005). A gasificação, além de ser um processo versátil, permite adicionar valor aos combustíveis alimentados, que apresentam um valor baixo ou negativo no mercado, convertendo-os em produtos valorizados.

Ainda, o declínio do espaço de aterro e os altos custos de incineração aumentam o interesse na aplicação da gasificação como processo de conversão de resíduos em energia: é considerado o tratamento térmico avançado no futuro, particularmente para as frações secas residuais da recolha seletiva e para resíduos provenientes de tratamentos mecânicos de RU (Yassin *et al.*, 2009) (Di Gregorio e Zaccariello, 2012). A gasificação representa, assim, uma alternativa atraente aos já bem estabelecidos sistemas de tratamento térmico, para a recuperação de energia renovável a partir de resíduos.

Apesar da dificuldade em averiguar qual é a tecnologia que permite obter uma melhor performance ambiental, já que apenas uma quantidade limitada de dados está disponível na literatura sobre as diferentes tecnologias e, muitas vezes, estes dados referem-se a especificações de instalações diferentes ou a diferentes resíduos, os dados publicados mostram que as tecnologias de gasificação oferecem grande potencial para a valorização energética dos fluxos de RU (Bosmans e Helsen, 2010) (Seo, Alam e Yang, 2018).

Enquanto a combustão é um processo tecnicamente mais fácil e direto, mas apresenta uma eficiência de geração de calor baixa, a gasificação, por outro lado, pode usar uma larga variedade de combustíveis e convertê-los em eletricidade, calor ou produtos combustíveis (Stiegel e Maxwell, 2001) (Kumar, Jones e Hanna, 2009).

Outra vantagem da gasificação é que, a operação do reator a uma temperatura menor do que a típica do processo de combustão, gera uma concentração muito baixa de oligoelementos, como cádmio, mercúrio e chumbo, presentes na fase gasosa (Di Gregorio e Zaccariello, 2012).

Além disso, através da gasificação, o conteúdo de energia dos resíduos é transferido para a fase gasosa, como energia química, que pode ser reutilizada como matéria-prima química ou como energia através de processamento adicional. Esta flexibilidade de uso é uma vantagem potencial significativa em relação à incineração (European Commission, 2003).

Apesar das vantagens enumeradas, uma planta de gasificação é significativamente mais cara para operar do que uma incineradora, no entanto, é possível que o avanço da tecnologia permita reduzir a diferença de custos entre os dois processos. De acordo com Arena, 2012, os maiores desafios técnicos a serem superados para uma penetração mais ampla no mercado de tecnologias avançadas de gasificação de resíduos rege-se numa limpeza de gás melhorada e mais barata, capaz de atender convenientemente às especificações definidas e na obtenção de maiores eficiências de conversão de energia elétrica (Arena, 2012).

Sendo o processo de gasificação o que vai ser alvo de estudo, no capítulo seguinte é descrito com maior detalhe.

3 GASIFICAÇÃO

3.1 PROCESSO

O processo de gasificação segue uma sequência de vários passos termoquímicos complexos, independentes do design do gasificador: secagem, pirólise, oxidação e redução (Motta *et al.*, 2018).

Numa fase inicial, de forma a reduzir o teor de humidade da alimentação, ocorre o aquecimento e secagem dos sólidos, de forma libertar-se o vapor de água existente à superfície e nos poros intersticiais do combustível alimentado. A extensão deste processo dependerá da humidade da alimentação, sendo que, desta fase, pode ainda resultar a libertação de compostos orgânicos ou inorgânicos voláteis. O teor de humidade é crucial no processo de gasificação, pois qualquer aumento no teor de humidade do combustível significa que é necessária mais energia, para as reações de evaporação da água e gasificação do vapor, o que, por sua vez, diminui a temperatura de operação do gasificador.

De seguida, numa fase denominada de pirólise, por ação da temperatura e na ausência de ar, ocorre uma transformação da estrutura do combustível e a formação de três frações principais: gases leves, alcatrão e carbonizado. Os principais gases libertados são o H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos, podendo ainda formar-se outros gases como NH_3 , H_2S , fenóis, álcoois e cetonas. A fração de alcatrões é constituída por moléculas orgânicas pesadas, que são libertadas como gases ou arrastadas como líquidos, e o carbonizado é constituído, essencialmente, por carbono fixo e cinzas (Ruiz *et al.*, 2013).

Na terceira fase do processo de gasificação, fase conhecida como oxidação ou combustão parcial, o carbono restante da fase da pirólise ou reage com vapor ou hidrogénio, ou sofre combustão, com oxigénio, resultando na conversão de parte do combustível em CO , CO_2 e H_2O . A energia necessária para as reações de redução e pirólise é gerada nesta fase (Ruiz *et al.*, 2013).

Por fim, ocorre a redução ou gasificação do carbonizado produzido durante a pirólise, que é convertido principalmente em CO , CH_4 e H_2 (Ruiz *et al.*, 2013).

As principais reações que ocorrem encontram-se resumidas na Tabela 3.1. As reações são reversíveis e a taxa da reação depende, maioritariamente, da temperatura, pressão e concentração de oxigénio no reator.

Tabela 3.1- Principais reações de gasificação (André, 2007) (Probststein, R.F., and Hicks, 1982) (Ruiz *et al.*, 2013).

Designação	Reação	ΔH°_{298} (kJ/mol)	Referência
Oxidação	$C_s + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-392,5	1
	$C_s + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO$	-110,5	2
<i>Boudouard</i>	$C_s + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	172,0	3
Gás-água	$C_s + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	131,4	4
	$C_s + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	90,4	5
Metanação (ou hidrogasificação)	$C_s + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-74,6	6
<i>Water-gas shift</i>	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,0	7
Reforming com vapor	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	205,9	8
	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	164,7	9
	$C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	210,1	10
	$C_nH_m + n/2H_2O \rightleftharpoons \frac{n}{2}CO + (m - n)H_2 + \frac{n}{2}CH_4$	4,2	11
Reforming com CO ₂	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	247,0	12
	$C_nH_m + nCO_2 \rightleftharpoons 2nCO + \frac{m}{2}H_2$	292,4	13
	$C_nH_m + \frac{n}{4}CO_2 \rightleftharpoons \frac{n}{2}CO + \left(m - \frac{3n}{2}\right)H_2 + \left(\frac{3n}{4}\right)CH_4$	45,3	14
<i>Cracking</i>	$C_{n+p}H_{m+q} + xH_2 \rightleftharpoons C_nH_{m+x} + C_pH_{q+x}$	-	15

3.2 PARÂMETROS OPERACIONAIS DA GASIFICAÇÃO

Independentemente da tecnologia específica do reator utilizada, existem parâmetros operacionais que desempenham um papel fundamental no processo de gasificação. Alguns destes parâmetros são descritos de seguida.

3.2.1 RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA

A razão de equivalência (RE) corresponde à razão entre o teor de oxigénio no fornecimento de oxidante e o necessário para a combustão estequiométrica completa. A qualidade do gás obtido de um gasificador depende fortemente do valor da RE aplicado, que deve ser significativamente inferior a 1,0 para garantir uma condição longe da combustão completa (Basu, 2006), tendo em conta que valores próximos de zero correspondem a condições de pirólise (Arena, 2012).

É considerado um parâmetro operacional importante em unidades de gasificação, uma vez que afeta fortemente a composição e energia química do gás produto. Ainda, a variação no fornecimento de oxidante controla o grau de combustão que, por sua vez, afeta a temperatura de gasificação. Quanto maior o caudal do ar, maior o grau de combustão, o que implica uma maior conversão de biomassa, uma maior quantidade de calor libertado, maior temperatura e uma maior qualidade de combustível (Basu, 2006). Porém, um excesso de grau de combustão resulta num menor conteúdo energético do gás produzido, porque uma parte da energia da biomassa é despendida durante a combustão (Kumar, Jones e Hanna, 2009).

Assim, um valor excessivamente baixo da RE (0,2) resulta em vários problemas, incluindo gasificação incompleta, formação excessiva de *char* e baixo valor calorífico do gás produto. Por outro lado, um valor muito alto da RE (0,4) resulta na formação excessiva de produtos resultantes de uma combustão completa, como o CO₂ e o H₂O, em detrimento de produtos desejáveis, como o CO e o H₂, resultando também numa diminuição no poder calorífico do gás. Em sistemas de gasificação, o valor da RE é normalmente mantido entre 0,20 a 0,30 (Basu, 2006).

3.2.2 AGENTE DE GASIFICAÇÃO

Todos os processos de gasificação requerem um oxidante para a reação de oxidação parcial. A escolha do agente de gasificação influencia a presença de contaminantes, a produção de alcatrão e a qualidade/composição do gás produto (Recari *et al.*, 2016) (Couto, Silva e Rouboa, 2016).

O ar é o mais comumente utilizado e leva à produção de um gás com um poder calorífico mais baixo, devido à diluição causada pela presença de azoto (Wang *et al.*, 2008).

De forma a ultrapassar este problema, o oxigénio pode ser usado, mas implica que este tenha de ser separado do azoto do ar, o que resulta num custo considerável (Higman e Burgt, 2003).

Uma opção de compromisso é o uso de ar enriquecido, com quantidades de oxigénio superiores às encontradas no ar, pois o efeito de diluição de azoto seria reduzido. A concentração utilizada deverá ser aquela que pode ser obtida a um custo baixo recorrendo a tecnologias como a de membrana (Pinto *et al.*, 2016).

Outra alternativa pode ser a utilização de vapor como agente de gasificação, que permite aumentar o poder calorífico do gás produto, e os custos estão entre o uso de ar e o uso de oxigénio (Ribeiro *et al.*, 2017).

O CO₂ pode também ser usado como agente de gasificação (Ruiz *et al.*, 2013), por recirculação de parte do gás de gasificação ou através de gás capturado de processos de combustão (Cheng, Thow e Wang, 2016). O CO₂ promove a destruição do alcatrão e hidrocarbonetos pelas reações de *reforming* do CO₂ (reações 8-11 da Tabela 3.1), que leva à libertação de CO e à redução das emissões de CO₂, no entanto, a adição de CO₂ precisa de ser limitada, devido à necessidade de fornecer energia para o processo de gasificação (Pinto *et al.*, 2016).

3.2.3 TEMPERATURA

A temperatura no reator é outro importante parâmetro operacional, tanto para os gasificadores alo-térmicos, onde o fornecimento externo de calor fornecido ao gasificador pode ser ajustado adequadamente, como para os gasificadores auto-térmicos, onde a temperatura do reator é uma variável do estado do processo, ou seja, o sistema responde a diferentes parâmetros, como razão

de equivalência, tempo de permanência, energia química residual, qualidade do isolamento do reator, etc. (Arena, 2012) (Basu, 2006) (Devi, Ptasinski e Janssen, 2003).

Recari *et al.*, 2016 verificaram que altas temperaturas melhoraram a composição do gás, reduzindo a concentração de contaminantes, num reator laboratorial de leito fluidizado. Em Berrueco *et al.*, 2015, onde gasificaram CDR num reator de leito fluidizado, mostraram um aumento na produção de gás a temperaturas mais altas de gasificação, juntamente com uma diminuição dos rendimentos de alcatrão e carbonizado, pois temperaturas mais elevadas (800-850 °C) provocaram o aumento das taxas das reações de gasificação (*Boudouard* e gás-água, reações 3-5 na Tabela 3.1) e o aumento no *cracking* de alcatrão nos produtos gasosos (Berrueco *et al.*, 2015). De forma semelhante, Galvagno *et al.*, 2006 gasificaram CDR, num reator de forno reativo, e verificaram que uma temperatura mais alta resultou numa maior conversão do conteúdo orgânico total e numa maior produção de gás, devido à maior produção de hidrogénio, o que resultou num gás com um poder calorífico comparável ao gás natural.

3.2.4 PRESSÃO

A gasificação sob alta pressão apresenta diversas vantagens em comparação com a operação sob pressão atmosférica: exige um menor volume e, desse modo, menores vasos de processo e tubulações e, além disso, muitas reações são aceleradas sob condições pressurizadas, que se podem aproximar mais dos produtos de equilíbrio. Ainda, para certas aplicações, um gás pressurizado a alta temperatura e com baixas impurezas é frequentemente um requisito básico, o que minimiza ou elimina os requisitos de compressão de gás de síntese (Brown, 2011).

Kitzler, Pfeifer and Hofbauer, 2011 mostraram que, quando aplicadas pressões mais elevadas, as concentrações de H₂ e CO aumentaram e, por sua vez, aumentaram as concentrações de CH₄ porque, de acordo com o Princípio de Le Châtelier, pressões mais altas alteram o equilíbrio para volumes mais baixos. Para obter maiores teores de H₂ e CO, os autores recomendam níveis de pressão abaixo de 4 bar (Kitzler, Pfeifer e Hofbauer, 2011).

Apesar das vantagens referidas, a gasificação a alta pressão enfrenta muitos desafios, destacando-se a dificuldade de transportar matérias-primas sólidas para um reator pressurizado, complexidade adicional associada ao projeto e à construção e à operação de vasos de pressão, que apresentam desafios operacionais e de segurança. As vantagens dos sistemas de gasificação pressurizada ainda não superam o alto capital e custos operacionais (Brown, 2011).

3.2.5 COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO COMBUSTÍVEL

A performance do processo de gasificação é, necessariamente, afetado pelas características específicas do material que alimenta o reator (Recari *et al.*, 2016) (Quaak, Knoef e Stassen, 1999). As propriedades mais importantes relacionadas com a conversão térmica são:

- Humidade;
- Cinzas;
- Voláteis e carbono fixo;
- Composição elementar;

- Poder calorífico;
- Contaminantes;
- Propriedades físicas.

Algumas propriedades são tão importantes, que é necessário preparar devidamente os materiais, para posterior uso na tecnologia de gasificação (Cummer, 2002) (Motta *et al.*, 2018) (Arena, 2012).

A seguir são detalhadas as propriedades enumeradas, bem como os efeitos nos processos de conversão.

3.2.5.1 HUMIDADE

A humidade é definida como a quantidade de água nos materiais. Um combustível húmido é suscetível de obstruir o sistema de alimentação e de reduzir o poder calorífico do gás (Cummer, 2002). Além disso, como existe uma fonte externa de calor aplicada, a humidade afeta a performance da gasificação, mesmo que contribua para a qualidade do gás produto (Motta *et al.*, 2018). Assim, apesar das tecnologias de conversão térmica poderem usar matérias-primas com alto teor de humidade, o balanço energético geral para o processo de conversão é afetado negativamente (McKendry, 2002).

Quando a humidade é relativamente alta o combustível a alimentar o processo de gasificação exige um pré processamento. A secagem é o método mais comum, existindo no mercado diferentes tecnologias, que permitem a secagem dentro ou fora do reator. Os processos de secagem exigem consumos energéticos significativos, o que se traduz numa redução da eficiência geral de uma planta de gasificação. Essa ineficiência pode ser mitigada direcionando o calor residual do processo de gasificação para os secadores (Anukam *et al.*, 2016). Outro método de pré-processamento existente é a torrefação, processo termoquímico que submete o combustível a uma temperatura entre 200 e 320 °C, numa atmosfera inerte, que permite obter um produto mais denso em energia (quase livre de humidade), vantajoso, por exemplo, para o transporte do material. Além disso, também aumenta a homogeneidade, moabilidade e hidrofobicidade da matéria-prima. Berrueco *et al.*, 2014 estudaram a influência do nível de torrefação e pressão sobre os rendimentos e a composição do gás produto, durante a gasificação de biomassa num reator de leito fluidizado. Os resultados obtidos mostraram um aumento no rendimento do processo com o aumento do nível de torrefação (Berrueco *et al.*, 2014). Detalhes sobre diferentes métodos de secagem em Anukam *et al.*, 2016.

Wu *et al.* 2009 estudaram a influência de diferentes parâmetros operacionais, no desempenho de um gasificador de leito fluidizado borbulhante alimentado com casca de arroz. Os autores observaram que a humidade do material mostrou ser um dos parâmetros mais significativos no desempenho operacional do gasificador. Um aumento na humidade levou a uma diminuição da temperatura do leito, uma vez que a evaporação da água é um processo endotérmico. Para teores de humidade inferiores a 15%, a temperatura operacional foi bastante estável, mas níveis mais altos de humidade levaram a flutuações intensas, deterioração da fluidização e temperatura descontrolada (Wu *et al.*, 2009). Nestas situações, o valor da RE deve aumentar para gerar calor adicional.

Relativamente ao CDR, este é um combustível muito heterogéneo, por natureza, e contém altos níveis de humidade, maioritariamente devido à fração de resíduos biodegradáveis, especialmente os resíduos alimentares, que estão frequentemente presentes nos RU (Iacovidou *et al.*, 2018). A

humidade do CDR varia tipicamente de 10 a 30%, dependendo do processo de preparação do combustível (Materazzi, 2017b). Para reduzir a humidade no CDR, ações devem ser tomadas à priori da sua produção, reduzindo a quantidade de materiais biodegradáveis.

Dong *et al.*, 2016 investigaram a gasificação de RU, num reator de leito fluidizado, e verificaram que quando o teor de humidade aumentou para 51,7%, por um lado, a concentração de H₂ aumentou para 61,0%, devido ao favorecimento da reação *water gas shift* (reação 7 na Tabela 3.1): o CO foi consumido, o que resultou na produção de CO₂ e H₂. Por outro lado, o conteúdo dos hidrocarbonetos CH₄ e C₂H₆ diminuíram, como resultado das reações de *reforming* com vapor (reações 8-11 na Tabela 3.1). Além disso, o aumento da humidade levou à diminuição do PCI do gás produto e da eficiência de conversão. Isto indica que o ganho em H₂ no gás produto não compensa a perda de energia, como resultado da redução da formação dos hidrocarbonetos CO, CH₄ e C₂H₆.

3.2.5.2 CINZAS

As cinzas correspondem à componente inorgânica e ao resíduo sólido resultante da decomposição química do combustível por processos termoquímicos (McKendry, 2002). A energia disponível do combustível é reduzida proporcionalmente ao aumento do teor de cinzas, afetando também os custos de manuseio, transporte e processamento, os custos e projeção de equipamentos (grelhas, limpeza de gases...) e custos de deposição. A Tabela 3.2 mostra os valores típicos do teor de cinzas na biomassa e no CDR, que permitem verificar que o CDR apresenta um valor mais significativo do que a biomassa.

Tabela 3.2- Valor típico do teor de cinzas na biomassa e no CDR (Materazzi, 2017b).

Propriedade [% m/m bs]	Biomassa	CDR
Cinzas	3-7	20-30

Além da quantidade de cinzas, a sua composição é, também, uma questão de grande relevância, já que pode levar a problemas operacionais significativos e emissões de poluentes, durante o processo de conversão.

Um dos componentes das cinzas corresponde aos metais alcalinos, que são encontrados organicamente ligados (sódio, potássio, etc.) e em sais, como cloretos e aluminossilicatos, dispersos na fase mineral. Quando uma quantidade substancial de componentes alcalinos é libertada na forma gasosa, esta pode condensar, resultando na produção de uma fase líquida pegajosa e móvel (McKendry, 2002) (Materazzi, 2017b) (Park *et al.*, 2018), uma base ideal para outras partículas se depositarem. Este fenómeno pode levar a bloqueios no sistema de gasificação. Além disso, os componentes alcalinos podem reagir com o material do leito, no sistema de conversão térmica, formando uma camada revestida na superfície. Isso pode levar à aglomeração do leito, que é dependente da viscosidade do revestimento e dos processos físicos, como os processos de atrito, abrasão e fragmentação, que ocorrem no leito fluidizado. Os pontos quentes e áreas onde a mistura não é perfeita são especialmente suscetíveis à aglomeração. Para uma melhor compreensão dos processos de aglomeração consultar Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2001.

Os metais alcalinoterrosos (principalmente o cálcio e o magnésio) são outros componentes conhecidos por ocorrerem primariamente como carbonatos e, que sob condições oxidativas locais, se decompõem em óxidos podendo, então, reagir com gases de enxofre e cloro (Materazzi, 2017b).

Outra classe de contaminantes presentes na fração inorgânica consiste em metais pesados, com uma densidade de aproximadamente 5000 kg/m³, ou superior, como Cd, Pb, Hg, Zn e Cu, normalmente expressos em mg/kg de cinzas. Estes constituintes são especialmente importantes quando falamos de CDR, devido à sua origem, e a sua presença pode dever-se a fragmentos residuais de metal, solda, plastificantes e tintas (Materazzi, 2017b) e que são libertados durante o processo termoquímico, levando à poluição atmosférica.

Na Tabela 3.3 tem-se a composição típica das cinzas da biomassa e do CDR, que mostra que o CDR apresenta valores tipicamente mais elevados. Confirma-se que, além de apresentar uma maior quantidade de cinzas, apresenta também uma maior concentração de inorgânicos.

Tabela 3.3- Composição de inorgânicos, típica das cinzas da biomassa e do CDR (Materazzi, 2017b).

Composição do elemento nas cinzas [% m/m bs]	Biomassa	CDR
SiO ₂	23-49	30-40
K ₂ O	4-48	0,2-10
Al ₂ O ₃	2,4-9,5	10-20
Fe ₂ O ₃	3,4-7,5	5,0-15
CaO	10-30	14-30
Na ₂ O	1,5-6,5	1,0-4,0

3.2.5.3 VOLÁTEIS E CARBONO FIXO

Durante o processo termoquímico, a energia presente na biomassa e nos resíduos é armazenada em duas formas distintas: voláteis e carbono fixo. Durante o processo de aquecimento, o combustível decompõe-se em gases voláteis e carbono fixo, sendo o teor de carbono fixo a massa de sólidos restantes após a libertação de voláteis, excluindo as cinzas e humidade. A importância dos conteúdos de matéria volátil e do carbono fixo deve-se ao facto de fornecerem uma medida da facilidade com que o material combustível pode ser queimado e, conseqüentemente, gasificado (McKendry, 2002), facilitando a escolha do combustível para o processo termoquímico.

Tipicamente, a biomassa apresenta um conteúdo elevado de matéria volátil (até 80%), enquanto o carvão apresenta valores mais baixos (menos de 20%) (Quaak, Knoef e Stassen, 1999). Quando comparado com o CDR, a biomassa apresenta um maior teor de carbono fixo e um conteúdo de matéria volátil semelhante (Tabela 3.4).

Tabela 3.4- Carbono fixo e matéria volátil da biomassa e do CDR (Materazzi, 2017b)

Propriedade [% m/m bs]	Biomassa	CDR
Carbono fixo	16-19	1-6
Matéria volátil	75-80	70-90

3.2.5.4 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

O objetivo principal da determinação da composição elementar é prever a qualidade do gás produto e controlar a quantidade necessária de oxidante para o processo, ou seja, a RE (Park *et al.*, 2018). Os componentes maioritários são: o carbono, o oxigénio, o hidrogénio, o azoto e o enxofre (Tabela 3.5).

Tabela 3.5- Composição elementar típica da biomassa e do CDR (Materazzi, 2017b).

Propriedade [% m7m bs]	Biomassa	CDR
C	42–54	30-40
H	5–6	3-7
O	35–45	5-30
N	0,2–0,8	0,2-2,0
S	0,0–0,1	0,1-0,6
Cl	0,0–0,1	0,1-0,7

3.2.5.5 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico é uma medida da energia térmica libertada após a combustão completa, dada em energia (J) por quantidade de matéria (kg), e é uma propriedade chave para realizar os balanços de energia em processos de conversão termoquímica. Essa energia não pode ser medida diretamente, mas apenas em relação a um estado de referência. Os estados de referência podem diferir e, portanto, existem vários valores de poder calorífico diferentes. Os mais conhecidos são o PCI (Poder Calorífico Inferior) e o PCS (Poder Calorífico Superior) (Quaak, Knoef e Stassen, 1999).

O PCS é o conteúdo total de energia libertado quando o combustível é queimado no ar, incluindo o calor latente contido no vapor de água e, portanto, representa a quantidade máxima de energia potencialmente recuperável de uma determinada fonte de biomassa. Noutras palavras, o PCS inclui a energia gasta na vaporização da água formada por oxidação. Em termos práticos, na maioria das aplicações, o calor latente contido no vapor de água não é usado, efetivamente, e o PCI é o valor apropriado a ser usado, com posterior aplicação (Jong e Ommen, 2014) (McKendry, 2002).

Ao citar um poder calorífico de um determinado material, o teor de humidade também deve ser exposto, pois este reduz a energia disponível na biomassa. Se houver humidade, isso reduz o poder calorífico proporcionalmente ao teor de humidade (McKendry, 2002). A Tabela 3.6 apresenta alguns exemplos de PCI, para diferentes tipos de biomassa.

Tabela 3.6- PCI de alguns tipos de biomassa (McKendry, 2002).

Biomassa	PCI [MJ/kg bs]
Madeira	18,6
Palha de trigo	17,3
Palha de cevada	16,1
Lenhite	26,8
Carvão betuminoso	34

3.2.5.6 PROPRIEDADES FÍSICAS

As características físicas do combustível utilizado têm impacto, particularmente, nos custos de transporte, na reatividade do combustível e na dificuldade e uniformidade da alimentação. A Tabela 3.7 apresenta algumas das propriedades físicas dos biocombustíveis e os efeitos possíveis na conversão termoquímica.

Tabela 3.7- Exemplos de propriedades físicas de biocombustíveis sólidos e os possíveis efeitos na conversão (adaptado de Jong e Ommen, 2014).

Propriedade física	Efeito
Densidade	Logística (armazenamento, transporte, operacional)
Higroscopia	Logística (armazenamento, transporte, operacional)
Densidade das partículas	Processo de conversão (como por exemplo, segregação)
Formato das partículas (distribuição)	Comportamento durante armazenamento (dimensão/forma de uma pilha, autoignição, etc.), características de transporte, comportamento de transferência de massa e calor em processos de conversão
Condutividade térmica	Processamento físico-químico (transferência de calor)

A densidade, em conjunto com o poder calorífico, determina a densidade energética, ou seja, o potencial de energia disponível por unidade de volume. Assim, valores de densidade elevados permitirão reduzir os custos de transporte e armazenamento.

O tamanho e a forma são parâmetros de grande relevância, já que um combustível de tamanho indevido irá resultar numa má alimentação e inibir a fluidização do leito. Ainda, partículas de pequenas dimensões apresentam uma maior área de superfície por unidade de massa e poros de tamanhos maiores facilitam maiores taxas de transferência de calor e gasificação. Serigio e Ajmar, 1997, gasificaram, com vapor, cascas de amêndoas moídas num reator de leito fluidizado, à escala laboratorial, a fim de avaliarem os efeitos do tamanho das partículas e da temperatura de operação no gás produto, face à biomassa alimentada. Verificaram que existiam resistências térmicas extra e/ou intra partículas, para partículas maiores que 1 mm de diâmetro, e que a produção de carbonizado e alcatrões foi insignificante para as partículas de alimentação de menor diâmetro (Serigio e Ajmal, 1997).

De forma a uniformizar e a reduzir o tamanho das partículas, a biomassa é frequentemente pré processada e fragmentada, sendo os equipamentos mais comuns os picadores de faca e os moinhos de martelo (Cummer, 2002). Relativamente ao CDR, existe alguma dificuldade devido à

sua heterogeneidade e variabilidade da sua composição (Park *et al.*, 2018) e é recomendado, também para este tipo de material, um pré processamento.

A Tabela 3.8 apresenta uma comparação entre a biomassa e o CDR, relativamente à densidade e o tamanho das partículas. Verifica-se que a biomassa apresenta uma densidade relativamente superior e um tamanho inferior, o que torna este material mais apropriado a processos termoquímicos.

Tabela 3.8- Valores típicos de densidade e tamanho das partículas da biomassa e do CDR (Materazzi, 2017b)

Propriedade	Biomassa	CDR
Densidade [kg/m ³]	~500	100-200
Tamanho das partículas [mm]	3-10	5-200

3.3 TIPOS DE GASIFICADORES

De acordo com dados da *Global Syngas Technologies Council*, existem mundialmente 379 instalações de gasificação operacionais, com 938 gasificadores, sendo que a China detém o maior número (*The gasification industry*, 2014). No entanto, o Japão é o maior produtor mundial de gás de gasificação, a partir de RU (Seo, Alam e Yang, 2018).

A divisão mais simples relativamente aos tipos de gasificadores, e, também, a mais utilizada, é baseada no tipo de combustível utilizado. Relativamente a este critério, os gasificadores mais comuns são os alimentados a combustíveis fósseis (Figura 3.1). Os que se prevê que aumentem mais são os de carvão.

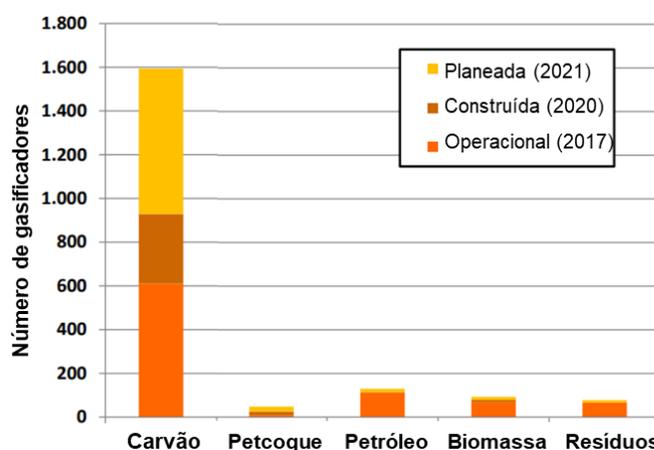


Figura 3.1- Número de gasificadores, por combustível alimentado (Higman, 2017).

Relativamente à gasificação de biomassa, o número de projetos é maior na Europa, seguindo-se a América do Norte (Figura 3.2), podendo estes valores estar relacionados com as crescentes preocupações ambientais, mas também com a disponibilidade de matéria prima.

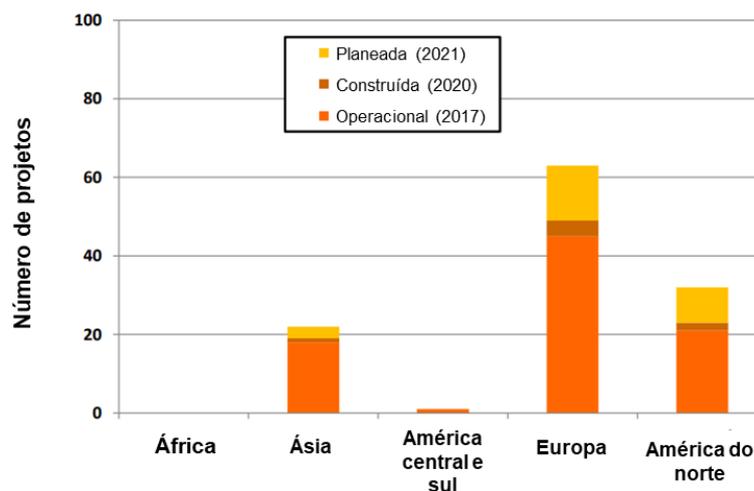


Figura 3.2- Número de gasificadores de biomassa por região (Higman, 2017).

Além da classificação de gasificadores por combustível, estes podem ser classificados de acordo com outros critérios. De acordo com Mustafa, Calay and Mustafa, 2017, de entre as diferentes divisões, os gasificadores podem dividir-se de acordo com o método de fornecimento de calor do processo de gasificação:

- Auto-térmico ou direto: o calor é fornecido pela combustão parcial do combustível e a temperatura de gasificação é influenciada pela RE (Zhang *et al.*, 2011), associado a processos de baixo custo e sustentáveis;
- Alo-térmico ou indireto: o calor é fornecido por uma fonte externa, através de permuta de calor, ou por um processo indireto, o que permite um melhor controlo da temperatura interna (Zhang *et al.*, 2011).

De acordo com o design do reator:

- Leito fixo;
- Leito fluidizado.

As experiências de gasificação, desta dissertação, foram realizadas com recurso a um reator de leito fluidizado, pelo que este tipo será detalhado no próximo subcapítulo.

3.3.1 GASIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO

Os leitos fluidizados são as tecnologias mais populares para a gasificação, pois são consideradas mais robustas e versáteis, do que outros reatores convencionais, e a sua aplicação na gasificação de biomassa surgiu de forma a ultrapassar os problemas associados aos reatores de leito fixo (Warnecke, 2000) (Knoef, 2005), que, apesar de corresponderem a uma categoria mais antiga de gasificadores com uma construção simples, robusta e confiável para certos combustíveis (Warnecke, 2000), apresentam diversas limitações.

No gasificador de leito fluidizado, a alimentação é introduzida na parte inferior, que é fluidizada, e o gás produto move-se para cima (Kumar, Jones e Hanna, 2009). A fluidização corresponde à condição na qual os sólidos se comportam como um fluido, através do contacto com o agente de gasificação. Ocorre quando o ar passa no leito a uma velocidade que permite chegar ao ponto onde

a queda de pressão iguala a força de gravidade das partículas. Nesse ponto, estas ficam suspensas e são denominadas de fluidizadas à velocidade mínima de fluidização (Knoef, 2005).

Por consequência da fluidização, neste tipo de gasificador, existe uma maior concentração de partículas no gás (Ciferno e J. Marano, 2002), mas permite, por um lado, aumentar a transferência de calor nas partículas dos resíduos, levando ao aumento da velocidade de reação e, conseqüentemente, ao aumento da eficiência de conversão, e, por outro lado, têm uma capacidade relativamente elevada de tolerar mudanças nos combustíveis (Warnecke, 2000), ou seja, é uma tecnologia especialmente importante quando há alguma heterogeneidade no material usado como combustível, como é o caso do CDR. Ainda, contrariamente ao leito fixo, o rácio ar-biomassa pode ser alterado, o que permite um melhor controlo (Knoef, 2005).

Apesar dos leitos fluidizados serem as tecnologias mais populares para a gasificação, a maioria dos gasificadores de leito fluidizado comerciais foram originalmente desenvolvidos para operacionalizarem com carvão e/ou biomassa pura e a conversão dos sistemas para operarem com resíduos é uma das questões que representa maior dificuldade técnica, que afeta a capacidade de alcançar uma operação estável a longo prazo, bem como maior confiança na viabilidade comercial (Materazzi, 2017a).

Relativamente à tecnologia em leito fluidizado, destacam-se as seguintes desvantagens (Warnecke, 2000) (Knoef, 2005):

- Não é possível distinguir as fases de gasificação, como nos gasificadores de leito fixo, já que a temperatura é uniforme no reator;
- Elevado conteúdo de partículas (e de maior dimensão) na fase gasosa;
- Perda de carbono nas cinzas, devido à não uniformização da composição de sólidos no leito;
- O intervalo de abertura é limitado pela velocidade do gás necessária para manter a fluidização;
- Operação complexa devido à necessidade de controlar tanto o fornecimento de ar como de combustível sólido.

O gasificador de leito fluidizado pode ser borbulhante ou circulante (Figura 3.3), dependendo do estado de suspensão do leito (Warnecke, 2000).

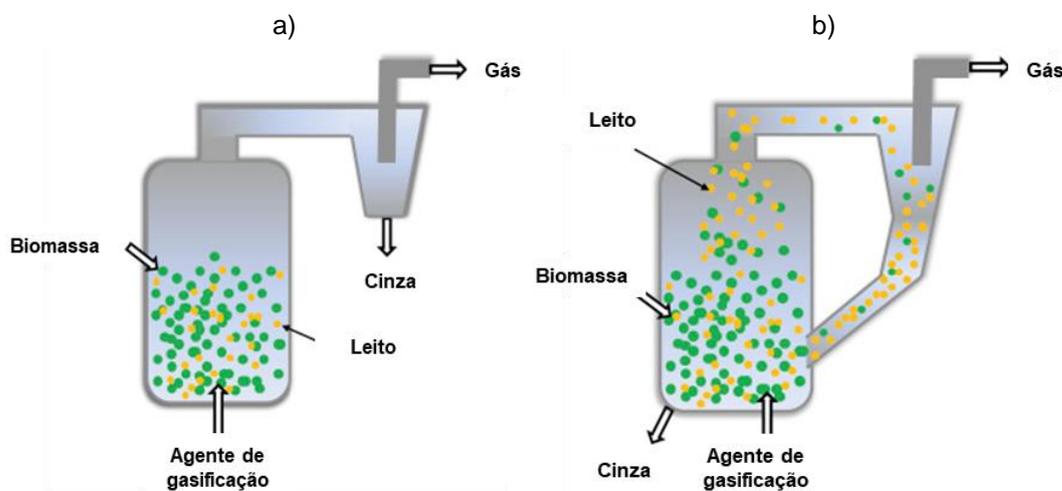


Figura 3.3- Reator leito fluidizado a) borbulhante e b) circulante (Luque *et al.*, 2016).

3.3.1.1 LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

No gasificador de leito fluidizado circulante não existe uma interface distinta entre o leito fluidizado e a *freeboard*, pois apresenta um regime de velocidade de fluidização superior, que leva a um gradiente de densidade desde a parte inferior do gasificador até ao topo (Li *et al.*, 2004). Os leitos fluidizados circulantes apresentam um caudal superior do agente de fluidização, que move a maior parte das partículas sólidas e não-gasificadas para um separador de ciclone conectado, a partir do qual os sólidos são recirculados para o leito do gasificador. O aumento do caudal do agente de gasificação provoca o aumento na taxa de transferência e conversão de calor da biomassa (Kumar, Jones e Hanna, 2009).

3.3.1.2 LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

No caso do gasificador de leito fluidizado borbulhante, o caudal do agente de fluidização é comparável à velocidade mínima de fluidização e é possível manter uma temperatura uniforme em todo o leito por fluidização (Narváez *et al.*, 1996), resultando em gases uniformes (Kumar, Jones e Hanna, 2009). É uma tecnologia bem conhecida e comumente utilizada (Lim e Alimuddin, 2008), devido às propriedades robustas e interface distinta entre a *freeboard* e a zona de reação de leito fluidizado.

Para o trabalho prático da dissertação será utilizado um reator de leito fluidizado borbulhante.

3.4 PROBLEMAS ASSOCIADOS À GASIFICAÇÃO DE RU EM LEITO FLUIDIZADO

Sendo o objetivo desta dissertação compreender a influência do CDR no gás produto, é importante compreender que problemas existem na gasificação de RU e que podem ser um entrave para a sua incorporação na gasificação de biomassa.

Enquanto que na Ásia a gasificação à escala comercial de RU e resíduos industriais tem vindo a ser aplicada nos últimos 20 anos, particularmente, no Japão e na Coreia do Sul, na Europa, a gasificação de RU tem sido uma experiência mista, onde várias instalações construídas, nomeadamente na Alemanha e na Itália, foram fechadas devido a dificuldades económicas e operacionais. Estas dificuldades foram resultado dos custos significativos e incertos, pois o investimento de capital e os custos de operação e manutenção são significativos, o que tem sido a razão principal para o número limitado de instalações comerciais. Ainda, a utilização de RU como matéria prima é uma aplicação relativamente recente e com muito poucas instalações de escala comercial. Ou seja, existe pouca mão de obra com anos de experiência no desenvolvimento e operação de instalações de dimensão comercial (Suite, 2013).

O caso particular da instalação de gasificação de RU no Lahti, na Finlândia, uma central combinada de gasificação de leito fluidizado de calor e energia, que trata 250.000 toneladas por ano de CDR (*Case Study 1 Lahti Gasification Facility, Finland, 2013*), obteve problemas em termos de licenciamento. Tal foi devido à pouca familiaridade com este tipo de tecnologia, que aumentou a incerteza quanto ao sucesso do projeto, principalmente devido ao facto da tecnologia não ter sido amplamente demonstrada na altura em que a Diretriz de Incineração de Resíduos foi implementada. No entanto, a sua operacionalização tem mostrado bons resultados: nenhuma impureza que causa corrosão acaba na caldeira de combustão, graças ao sistema de limpeza instalado. Tal permite que a pressão do vapor e a temperatura sejam mantidas altas, levando a uma taxa de geração de

eletricidade mais eficiente. Além disso, como não há problemas de corrosão, materiais mais baratos puderam ser usados nas estruturas da caldeira, o que teve um efeito positivo ao nível do custo de investimento, mesmo com a necessidade de existir uma linha de limpeza de gás eficiente (*Case Study 1 Lahti Gasification Facility, Finland, 2013*). Ainda, os primeiros anos de operação também mostraram a importância da qualidade do combustível: o conteúdo de metal no CDR foi considerado um problema operacional, já que causou o bloqueio de sistemas de manuseamento e alimentação de combustível, e o teor de humidade do CDR foi, em alguns períodos, mais alto que o recomendado, causando uma redução no output da planta (Bolhar-Nordenkampf e Isaksson, 2016).

Além dos problemas acima mencionados, ainda não existe uma compreensão completa dos fenómenos que ocorrem durante a gasificação de RU, devido à grande diferença nas características físicas e químicas dos combustíveis convencionais. Os RU são caracterizados por apresentarem elevada heterogeneidade, valores altos de humidade, uma estrutura porosa e frágil, baixa densidade e alta reatividade intrínseca (Higman e Burgt, 2003), o que, além de dificultar a operacionalização do processo, leva à produção de um gás com características instáveis e de difícil previsão.

Scala e Chirone, 2004 analisaram a combustão em leito fluidizado de vários combustíveis alternativos e verificaram que, devido às características dos RU, relacionadas com elevados teores de humidade e de voláteis, quando são alimentados em leitos fluidizados a fase de libertação dos voláteis é concluída na (ou próximo à) superfície do leito e uma grande parte da matéria volátil é libertada diretamente na *freeboard*. Nesta zona, a reação dominante é volatilização e reações em fase gasosa, em vez da formação de carbonizado e oxidação gás-sólido, como no processo de gasificação para a biomassa e o carvão (Scala e Chirone, 2004).

Além disso, o baixo nível de carbono fixo, típico dos RU, perturba o equilíbrio de energia no sistema, podendo ser necessário um combustível de suporte ou que uma proporção de gás produto seja queimada no reator (Materazzi, 2017a).

Outro problema associado à gasificação de RU é a formação de alcatrões, apontado como a principal causa de fracasso no desenvolvimento da gasificação de resíduos nos últimos 30 anos, por limitar a aplicação do gás produto. Os RU são propensos a desvolatilizarem imediatamente após a injeção no reator, tal como já referido anteriormente, tornando mais suscetível a formação de alcatrões e a libertação de contaminantes orgânicos, quando comparados a outros combustíveis. A presença de alcatrões no gás produto tende a causar problemas operacionais, associados à condensação e bloqueio no equipamento usado (Park *et al.*, 2018; Saghir, Rehan e Nizami, 2018) e podem levar à combustão incompleta quando o gás combustível é usado. Além disso, os alcatrões são solúveis em água, o que cria um problema de águas residuais, quando se utilizam purificadores para limpar o gás produzido. Os problemas identificados podem levar a falhas e ineficiências em muitas instalações às escalas piloto e comercial (Materazzi, 2017a), tornando-se imperativo a adoção de medidas que permitam reduzir a presença de alcatrões no gás.

A gasificação de resíduos está também associada à produção de uma grande quantidade de cinzas, devido às características do material, que podem ser depositadas no leito, causando aglomeração. Para que este fenómeno seja evitado, a composição química das cinzas deve ser conhecida, onde o teor de potássio, sódio, cálcio, magnésio, silício, enxofre e cloro, são os principais promotores, e a temperatura deve ser limitada consoante a temperatura de fusão de cinzas (Materazzi, 2017a) (Arena, 2012) (Scala e Chirone, 2004). Este fenómeno deve ser tido em consideração já que, no pior dos casos, pode resultar em total desfluidização do leito. Ainda, o atrito mecânico do combustível, devido à fluidização do leito, juntamente com as altas velocidades do leito e a natureza frágil dos RU, dá origem a uma transferência significativa de cinzas finas e volantes,

afetando o sistema de controle de partículas e dos dispositivos de controlo de cinzas. Apesar deste problema ser normalmente controlado com sistemas de limpeza de gás mais eficientes à saída, as frações de materiais mais finos e os vapores inorgânicos podem ainda ser depositados nas infraestruturas a jusante da instalação, antes da limpeza de gás. A deposição de finos tem sido um problema crítico em plantas térmicas convencionais (Materazzi, 2017a) (Arena, 2012) (Scala e Chirone, 2004). Além das questões operacionais, existe ainda a problemática da gestão de cinzas: o potencial de aplicabilidade de cinzas é limitado pela presença de metais pesados e outros compostos inorgânicos. Enquanto que as cinzas resultantes da gasificação de biomassa apresentam valores típicos baixos, permitindo a sua aplicação, como fertilizante no solo ou incorporado em materiais de construção, as cinzas resultantes do tratamento térmico de RU são geralmente classificadas como resíduos perigosos devido à sua alta alcalinidade e presença de poluentes, como por exemplo, metais pesados e sais solúveis de cloreto e sulfato, devido aos possíveis impactos no ecossistema onde serão introduzidas. Para que possam ser valorizadas, é necessário um custo acrescido com o tratamento das mesmas, que pode não compensar os custos da sua deposição em aterro.

3.5 PARÂMETROS DE DESEMPENHO

De forma a avaliar o desempenho de um gasificador, este é frequentemente expresso em termos de eficiência, que pode ser definida a partir de diferentes parâmetros, destacando-se:

- Poder calorífico inferior;
- Eficiência de gás arrefecido;
- Eficiência de gás quente;
- Eficiência de conversão de carbono;
- Produção específica de gás seco;
- Concentração de alcatrão (e composição).

É preciso ter-se em consideração que, apesar destes parâmetros terem o propósito de avaliar a eficiência do processo, os parâmetros acima referidos não fornecem necessariamente uma avaliação exaustiva da qualidade do gás produto obtido, uma vez que ele pode ter diferentes utilizações possíveis. (Arena, 2012) e, por isso, é necessário ter-se em consideração a aplicação final do gás produto.

Uma descrição sobre os diferentes parâmetros é apresentada de seguida.

3.5.1 PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI)

O PCI do gás produto é determinado com base no poder calorífico dos gases que o compõem e a sua concentração, obtido pela seguinte fórmula:

$$PCI_G = \sum(y_j \times PCI_j) \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde j representa todos os elementos químicos combustíveis presentes no gás produto.

A Tabela 3.9 inclui o PCI dos gases combustíveis mais comuns, constituintes do gás resultante do processo de gasificação.

Tabela 3.9- PCI dos gases da gasificação (obtidos com base na média dos valores admitidos por diferentes entidades, em resposta a um inquérito de *IEA subcommittee on Thermal Gasification of Biomass*, referidos em Waldheim, 2001).

	H ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
PCI _i (MJ/Nm ³)	10,8	35,8	12,6	59,0	63,7

3.5.2 EFICIÊNCIA DO GÁS ARREFECIDO (EGA)

É a relação entre a energia química do gás produto e a energia química da alimentação fornecida ao sistema de gasificação (Shakorfow, 2016). Um gás produto com uma EGA alta é desejável para produção de energia, enquanto valores baixos são preferenciais para aplicações baseadas na produção de gás de síntese (Higman e Burgt, 2003). A representação matemática é a seguinte:

$$EGA = \frac{PCI_G \times G_v}{PCI_F \times \dot{m}_F} \times 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

A EGA considera apenas a energia química potencial contida no combustível e no gás produzido e não considera o calor sensível do gás sintético, sendo este, por isso, denominado de gás arrefecido.

3.5.3 EFICIÊNCIA DE GÁS QUENTE (EGQ)

Para a maioria das aplicações térmicas, o gás não é arrefecido antes da combustão e o calor sensível do gás também é útil. Assim, a EGQ corresponde à relação entre a energia química total, incluindo o calor sensível do combustível, representada pela seguinte equação:

$$EGQ = \frac{PCI_G \times G_v + c_{p,G} \times \Delta T \times \rho_G \times G_v}{PCI_F \times \dot{m}_F} \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

3.5.4 EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE CARBONO (ECC)

Representa a razão entre o caudal de carbono convertido em gases no gás produto e o caudal de carbono originalmente alimentado no gasificador na forma de combustível ou, equivalentemente, representa a razão entre a massa do carbono convertido e a massa de carbono alimentada (Shakorfow, 2016). Assim, a ECC pode ser usada como uma indicação do consumo de carbono e dar uma ideia sobre a reatividade do material alimentado no gasificador, sendo que um valor alto corresponde a uma alta conversão de carbono e um valor baixo está associado à alta quantidade de carbono não convertido, que requer algum tipo de tratamento ou encaminhamento. A representação matemática da ECC é a seguinte:

$$ECC = \frac{y_C \times G_n \times M_C}{w_{CF} \times \dot{m}_F} \times 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

3.5.5 PRODUÇÃO ESPECÍFICA DE GÁS SECO ($Y_{GÁS\ SECO}$)

Além dos parâmetros de desempenho descritos, muitas vezes calcula-se a produção de gás específica de gás seco, que permite comparar a produção de gás com o combustível inicial alimentado, dado pela seguinte equação:

$$Y_{gás\ seco} = \frac{Gv}{m_F} \quad \text{Equação 3.5}$$

3.5.6 TEOR DE ALCATRÃO

A formação de alcatrões é um dos principais problemas a serem enfrentados durante o processo de gasificação. Deste modo, muitos estudos incluem a análise quantitativa e/ou qualitativa dos alcatrões formados, já que é importante também compreender que materiais combustíveis sólidos, e que condições operatórias, permitem a formação de um menor conteúdo de alcatrões (Mayerhofer *et al.*, 2012) (Nakamura, Kitano e Yoshikawa, 2016) (Pinto, Franco, André, *et al.*, 2002).

3.6 CO-GASIFICAÇÃO DE BIOMASSA

A co-gasificação é definida como a mistura de dois ou mais materiais para alimentação num gasificador, normalmente com o objetivo de melhorar a performance do processo (Koukouzas *et al.*, 2008). O processo de co-gasificação pode ser por vários métodos, destacando-se (Brar, Singh e Zondlo, 2012) (Koukouzas *et al.*, 2008):

- Gasificação de materiais separadamente e mistura do gás produto;
- Alimentação de combustíveis diferentes, a partir de dois fluxos separados no gasificador;
- Mistura de combustíveis e introdução no reator por um único fluxo;
- Gasificação paralela: gasificação de um dos materiais e queima do gás produto com um combustível sólido.

O método escolhido poderá afetar as interações dentro do reator e afetar o gás resultante e deve ser selecionado mediante outras condicionantes: a possibilidade (ou não) de existirem dois fluxos de entrada, a existência de uma infraestrutura para a pré-mistura, etc.

Nos últimos anos tem havido um desenvolvimento de processos de co-gasificação na vertente de investigação, principalmente de carvão e biomassa, pois permite reduzir os impactos ambientais associados ao uso de carvão e aproveitar os resíduos resultantes de atividades florestais e agrícolas. Ainda, permite adaptar sistemas já existentes de gasificação de carvão, que implica menos custos do que os necessários para a construção de novos sistemas dedicados a outro combustível. Além do uso de carvão, outros materiais têm vindo a ser testados para processos de co-gasificação.

Apesar da tecnologia de co-gasificação poder resultar em centrais termoelétricas limpas e eficientes, usando uma larga variedade de combustíveis, há desafios económicos, ambientais e técnicos consideráveis a serem enfrentados, sendo que muito poucos projetos em todo o mundo envolvem a co-gasificação (Koukouzas *et al.*, 2008). Destacam-se problemas relacionados com diferenças na densidade, forma e tamanho das partículas dos diferentes combustíveis, que causam segregação durante o transporte da mistura, e diferenças na forma como a mistura é processada

dentro do gasificador. A co-gasificação requer misturas pré condicionadas e uniformes (Brar, Singh e Zondlo, 2012).

A Tabela 3.10 apresenta exemplos de trabalhos de investigação desenvolvidos em termos de co-gasificação. Relativamente aos resultados obtidos, representados na tabela, destaca-se o aumento do poder calorífico do gás e redução do conteúdo de alcatrões, no entanto, é possível verificar que existem muito poucos trabalhos desenvolvidos em termos de co-gasificação de biomassa e CDR/RU. Há uma clara necessidade em aprofundar o conhecimento nesta área particular da gasificação e compreender o potencial da mistura de materiais.

Tabela 3.10- Exemplos de trabalhos de pesquisa sobre co-gasificação (adaptado de Farzad, Mandegari and Görgens, 2016).

Alimentação	Tipo de gasificador	Parâmetros operacionais	Resultados	Referência
Coque de petróleo Pellets de madeira	Leito fluidizado borbulhante	(i) Agente de gasificação: vapor (ii) Razão de biomassa: 50, 80, e 100% (iii) Temperatura: 800, 900 °C	(i) A energia de ativação diminuiu com o aumento da razão de biomassa (ii) Maior temperatura de gasificação e concentração de oxigénio levaram a uma maiores eficiências de conversão de coque e diminuição da concentração de alcatrão	Nemanova <i>et al.</i> , 2014
Carvão Serragem de pinheiro	Leito fixo	(i) Agente de gasificação: CO ₂ 40% e N ₂ 60% (ii) Razão de biomassa: 0, 25, 75 e 100% (iii) Temperatura: 900, 1000, e 1100 °C (iv) Razão combustível/CO ₂ : 0,20, 0,21 e 0,23	(i) A reatividade do carvão foi melhorada com a quantidade crescente de incorporação de biomassa (ii) O modelo desenvolvido mostrou ser útil para interpretar os dados de conversão de carbono (iii) A co-gasificação levou à conversão termoquímica bem-sucedida de plásticos em oposição à mono-gasificação	Jeong, Park e Hwang, 2014
Plástico polietileno (PE) Pellets de madeira	Leito fluidizado duplo	(i) Agente de gasificação: vapor (ii) Razão de biomassa: 0, 25, 75 e 100% (iii) Temperatura: 850 e 900 °C (iv) Relação mássica vapor/carbono: 2,3 (v) Catalisador: olivina	(i) A co-gasificação levou à conversão termoquímica bem-sucedida de plásticos em oposição à mono-gasificação (ii) O aumento do conteúdo de plásticos na alimentação resultou num aumento de frações de etano e etileno, e redução de CO ₂	Narobe <i>et al.</i> , 2014
Serragem de pinheiro Plástico PE Carvão	Leito fluidizado	(i) Agente de gasificação: ar; (ii) Mistura: 60% carvão, 20% pinheiro e 20% plástico (iii) Temperatura: 750- 880 °C (iv) RE: 0,30-0,46 (v) Catalisador: dolomite	(i) A condição ideal foi: temperatura 850 °C e RE 0,36 (ii) O gás resultante apresentou conteúdo médio de hidrogénio (até 15% em bs) e baixo teor de alcatrão. (iii) A injeção de ar secundário na <i>freeboard</i> reduziu o teor de alcatrão em 50%	Aznar <i>et al.</i> , 2006
Estilha de pinheiro Carvão	Leito fluidizado	(i) Agente de gasificação: ar-vapor (ii) Razão de biomassa: 0, 25,40 e 100% (iii) Temperatura: 840–910 °C	(i) CO aumentou com o aumento da razão de biomassa (ii) H ₂ aumentou primeiro até 25% da biomassa e depois diminuiu (iii) A eficiência térmica aumentou e a ECC aumentou	Pan <i>et al.</i> , 2000

RU <i>switchgrass</i>	Leito fixo descendente à escala comercial	(i) Agente de gasificação: ar (ii) Razão de biomassa: 60, 80 e 100% (nota: 60% de RU foi testada, mas devido à aglomeração foi descontinuado) (iii) Temperatura: 700-900°C	(i) Aumento na razão RU/(RU+ <i>switchgrass</i>) de 0 para 40% aumentou ligeiramente o poder calorífico da mistura (ii) Aumento na razão RU/(RU+ <i>switchgrass</i>) de 0 para 40% reduziu de cerca de 25 g/Nm ³ de conteúdo de alcatrão para cerca de 10 g/Nm ³ (iii) Aumento na razão RU/(RU+ <i>switchgrass</i>) de 0 para 40% aumentou a composição de H ₂ e reduziu do CO ₂	Bhoi <i>et al.</i> , 2018
Pellets de madeira Plásticos (pellets de plásticos de RU, PE, plásticos de veículos em fim de vida)	Leito fluidizado borbulhante duplo	(i) Agente de gasificação: vapor (ii) 25 a 100% de plástico (na base de energia) (iii) Temperatura: 850 °C	(i) O aumento da fração de plásticos levou à redução na formação de CO e CO ₂ e aumentou de C ₂ H ₄ ; o H ₂ não apresentou uma tendência geral na sua formação e para o aumento da razão de plásticos provenientes de RU houve redução na produção de H ₂ (ii) Mudanças não-lineares na composição do gás não foi prevista com precisão com base na mono-gasificação dos materiais (iii) A co-gasificação de plásticos e biomassa reduziram a formação de alcatrão em comparação com a mono-gasificação de plásticos	Wilk e Hofbauer, 2013
Pinheiro Plástico PE	Leito fluidizado	(i) Agente de gasificação: vapor (ii) Razão de plástico: 20-60% m/m (iii) Temperatura: 730-900 °C (iv) Vapor/combustível: 0,4 a 0,9	(i) A adição de plásticos diminuiu o teor de CO e aumentou o H ₂ (ii) A temperatura foi o parâmetro que mais influenciou a composição dos gases, altas temperaturas favoreceram a formação de H ₂ e diminuíram a de hidrocarbonetos, alcatrões e <i>char</i> . No entanto, a baixa formação de hidrocarbonetos levou a um gás com baixo poder calorífico (iii) rácios de vapor/resíduos não mostrou ter grande efeito no processo de gasificação. No entanto valores abaixo de 0,6 não são recomendadas	Pinto <i>et al.</i> , 2002
Madeira Carvão Plástico	Leito fluidizado borbulhante à escala piloto	(i) Agente de gasificação: vapor (ii) 50% plástico+0% madeira; 30% plástico+20% madeira; 40% madeira (iii) Temperatura: 850°C (iv) RE: 0,2, 0,25, 0,3	(i) A adição de plástico à mistura de combustível leva a um aumento do rendimento específico do gás produto e da energia específica (ii) O processo de co-gasificação com outros combustíveis pode ajudar a limitar a quantidade de alcatrão	Mastellone, Zaccariello e Arena, 2010

Pellets de madeira CDR	Leito fluidizado borbulhante	(i) Agente de gasificação: ar (ii) Razão CDR: 0, 25, 50, 100% m/m (iii) Temperatura: 725, 800 e 875 °C (iv) ER: 0,29-0,31	i) Gás produto com PCI de 5,3-5,7 MJ /m ³ (ii) A temperatura não influenciou significativamente o PCI do gás, mas teve um efeito significativo na ECC e na EGA (iii) Ocorrência de aglomeração do leito em temperaturas mais altas (825 °C), devido à presença de sílica e metais alcalinos, que tendem a formar silicatos com baixo ponto de fusão (iv) A co-gasificação fez com que <i>char</i> e as cinzas dos pellets de madeira sejam misturados com o <i>char</i> e as cinzas dos pellets de CDR, tornando-se resíduos perigosos	Robinson, 2015
Estilha de madeira Lamas secas	Leito fixo descendente	(i) Agente de gasificação: ar (ii) Razão de lamas: 10, 20, 33% (iii) Temperatura: 700-1000 °C (iv) RE: 0,1-0,6	(i) Um máximo de 20% m/m de lamas foi efetivamente gasificado, com um valor médio de PCI de 4,5 MJ / Nm ³ . (ii) Fração de massa de 33% de lamas na mistura causou bloqueios no gasificador devido à aglomeração de cinzas	Ong <i>et al.</i> , 2015
Pellets de carvão e madeira	Leito fluidizado	(i) Agente de gasificação (ii) Razão de biomassa: 70% (iii) Temperatura: 800 °C (iv) RE: 0,17 (v) leito: quartzite, Ni-alumina, dolomite	(i) Aumento de 4,0 para 4,5 MJ/Nm ³ no valor PCI do gás produto quando 30% do carvão foi misturado com biomassa (ii) A co-gasificação ajudou a aumentar a concentração de H ₂ no gás	Ruoppolo, Miccio e Chirone, 2010
Estilha de madeira Plástico PE	Semi-descontínuo de escala laboratorial	(i) Agente de gasificação: vapor (ii) Razão de PE: 0, 20, 40, 60, 80 e 100% (iii) Temperatura: 900 °C	(i) O aumento no conteúdo de PE na mistura resulta numa maior Y _{gás seco} , incluindo maiores rendimentos de H ₂ e C ₂ H ₄ , bem como maior ECC e PCI. (ii) Aumentos não-lineares; a interpolação linear subestima os valores (iii) Resultados confirmam interação sinérgica entre PE e madeira durante a gasificação a vapor a alta temperatura (iv) O rendimento máximo de gás é alcançado usando 80% de PE	Ahmed, Nipattummakul e Gupta, 2011

Resíduos da produção de arroz Plásticos PE	Leito fluidizado à escala laboratorial	(i) Agente de gasificação: ar, vapor, oxigénio, ar enriquecido e misturas (II) Razão de PE: 20% m/m (iii) T= 850 °C (iv) RE: 0 e 0,3	(i) O uso de oxigénio e vapor puros como agente de gasificação mostraram bons resultados, sendo o PCS do gás cerca de 42% superior ao valor obtido quando o ar era utilizado em vez do oxigénio (ii) O uso de CO ₂ e vapor como agente de gasificação levou a uma redução na produção de alcatrão de cerca de 45%, enquanto a produção de gás aumentou para 70% (iii) O uso de misturas de vapor, CO ₂ e O ₂ foi uma boa opção, pois as reações de oxidação parcial forneceram a energia necessária para as reações endotérmicas	Pinto <i>et al.</i> , 2016
Biomassa residual CDR	Leito fluidizado borbulhante laboratorial e piloto	(i) Agente de gasificação: ar, vapor, ar+vapor (ii) Razão de CDR: 50% m/m (iii) Temperatura: 750-900 °C (iv) RE:0.2-0.4 (v) Presença de minerais naturais: cal, dolomite calcinado e olivina	(i) A adição de vapor, a temperatura de gasificação superior a 850 °C e a RE entre 0,2 e 0,3 foram as condições ótimas (ii) O aumento da temperatura de gasificação e a RE levaram a maiores rendimentos de gás e a componentes gasosos indesejáveis mais baixos, mas valores mais altos de RE levaram a um gás com menor conteúdo energético (iii) Houve um aumento na reatividade geral e na produção de H ₂ e uma redução de cerca de 55% no alcatrão, sem grandes mudanças no rendimento de gás e no PCS, pela adição de biomassa (iv) Os melhores resultados relativos aos minerais adicionados foram obtidos na presença de dolomite, mas a co-gasificação foi mais eficaz para melhorar a qualidade do gás	Pinto <i>et al.</i> , 2014
Biomassa RU	-	(i) Agente de gasificação: vapor (20-100% m/m) (ii) 0, 20, 40, 60 e 80% m _{RU} / m _{biomassa} (iii) Temperatura: 700-900 °C	(i) O rendimento de H ₂ melhorou significativamente quando a temperatura do reator aumentou (ii) Aumento na relação vapor /combustível de 0,4 para 0,8 aumentou o rendimento de hidrogénio (iii) Melhoria no rendimento de H ₂ com aumento de RU na mistura	Eghtedaei <i>et al.</i> , 2017

3.7 APLICAÇÕES DO GÁS PRODUTO

O principal produto da gasificação, o gás produto, é constituído, geralmente, por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio, metano, água e hidrocarbonetos leves. Apesar de ser o produto mais relevante e produzido em maior quantidade, a gasificação também resulta na produção de dois subprodutos: uma fase líquida, conhecida como alcatrão, que consiste numa mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis acima de C1-C6, e uma fase sólida, denominada de *char* (Motta *et al.*, 2018).

Em relação à utilização do gás da gasificação, é necessário compreender que as especificações são diferentes para as várias aplicações. Com base na composição e nas aplicações típicas, são distinguidos dois tipos principais de gás de gasificação: gás produto e gás de síntese (Figura 3.4). Enquanto que o gás produto é produzido por gasificação a baixa temperatura (abaixo de 1000 °C), o gás de síntese é produzido a alta temperatura (acima de 1200 °C) ou a partir da gasificação catalítica (Rauch, 2016), e é quimicamente semelhante ao gás de síntese derivado de fontes fósseis, podendo substituí-lo em todas as aplicações. Ainda, o gás de síntese pode ser produzido a partir do gás produto, por *cracking* térmico ou reforma catalítica (Rauch, 2016).

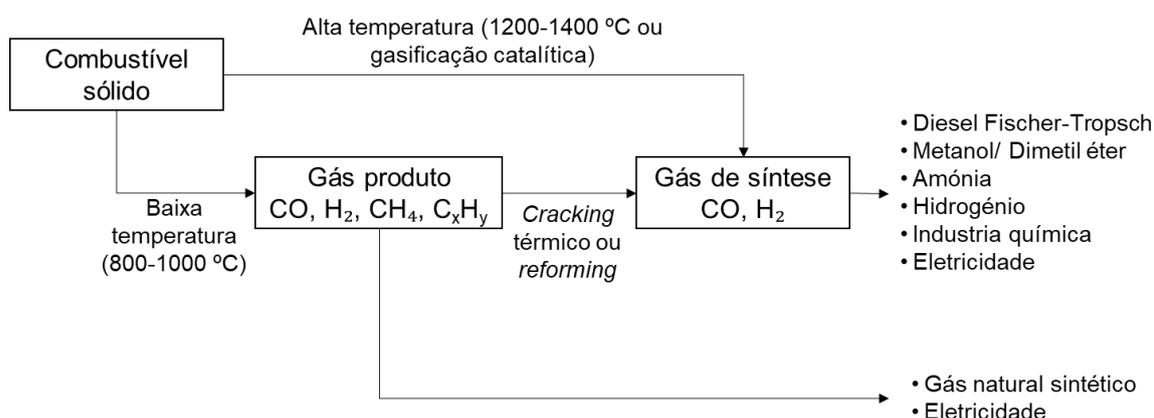


Figura 3.4- Diferença entre gás produto e gás de síntese (Rauch, 2016).

A maior aplicação do gás produto é o uso direto, na geração de energia e calor, que pode ser em centrais térmicas combinadas, isoladas ou por co-combustão, sendo que, nestes casos, o gás deve ser constituído por gases com elevado poder calorífico. Pode também ser utilizado para a produção de gás natural sintético, um gás com propriedades semelhantes ao gás natural (Rauch, 2016).

Por outro lado, a partir da conversão do gás produto em gás de síntese, onde os dois principais componentes do gás de síntese são o hidrogénio e o monóxido de carbono, o gás pode ser utilizado para a produção de químicos (Rauch, 2016).

A Figura 3.5 mostra o mercado das diferentes aplicações do gás de síntese produzido a partir do processo de gasificação. Conclui-se que o maior mercado é a produção de químicos, seguindo-se a produção de um gás combustível.

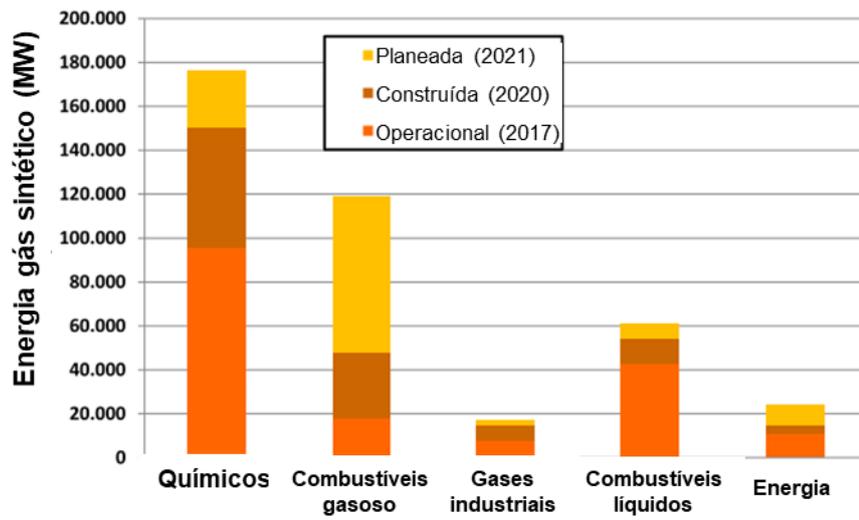


Figura 3.5- Aplicações de uso final de sistemas de gasificação (Higman, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo inclui a descrição do trabalho desenvolvido, com a apresentação dos materiais e métodos utilizados. Inicialmente é feita uma breve descrição da infraestrutura experimental a ser utilizada para a realização dos ensaios experimentais; de seguida uma descrição das tarefas de seleção, preparação e caracterização dos materiais combustíveis a utilizar nos ensaios de gasificação; os métodos de seleção e cálculo dos parâmetros operacionais a testar; seguindo-se o procedimento das experiências de gasificação e, por fim, os métodos e materiais relativos à fase de tratamento dos dados obtidos nas experiências de gasificação.

4.1 DESCRIÇÃO DA CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

A instalação experimental usada para gasificação foi o reator auto-térmico de leito fluidizado borbulhante à escala piloto, localizada e desenvolvida no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. A infraestrutura encontra-se já instalada, não sendo necessário nenhuma adaptação significativa, já que esta tem vindo a ser utilizada para a realização de diferentes ensaios, tanto de combustão como de gasificação.

O reator envolve uma potência nominal de 40 a 70 kWh, dependendo do caudal da alimentação, e é constituído pelos seguintes equipamentos:

1. Sistema reativo;
2. Sistema de alimentação de ar;
3. Sistema de alimentação do combustível;
4. Sistema de refrigeração;
5. Sistema de amostragem e análise gasosa;
6. Sistema de controlo e aquisição de dados;
7. Sistema de combustão dos gases.

Apesar da infraestrutura encontrar-se já desenvolvida, a realização das experiências de gasificação implicou um trabalho prévio de preparação dos equipamentos acima enumerados, de forma a adaptar o reator às condições operatórias testadas.

A esquematização da instalação encontra-se representada na Figura 4.1.

Segue uma descrição breve de cada sistema constituinte da infraestrutura utilizada.

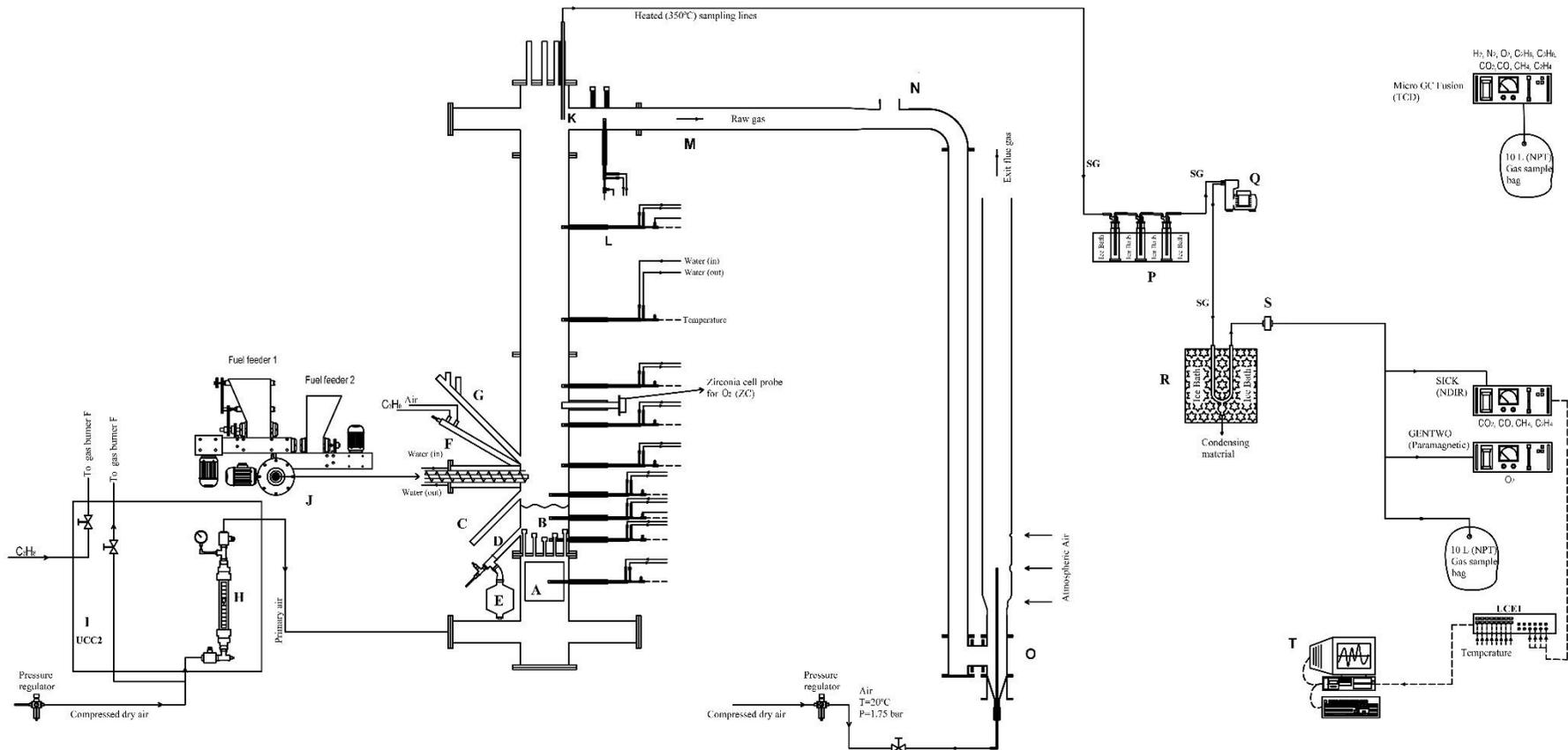


Figura 4.1- Representação esquemática da instalação experimental de gasificação. Linha a tracejado – Circuito elétrico, Linha contínua – Circuito pneumático, A – Sistema de aquecimento de ar, B – Leito, C – Nível de controlo de sólidos do leito, D – Descarga de sólidos do leito, E – Silo para recolha de sólidos do leito, F– Queimador a propano para pré- aquecimento, G – Zona de inspeção visual, H – Medidor de caudal de ar, I – Unidade de controlo e comando (UCC2), J – Sistema de alimentação de combustível, K- Sonda para amostragem do gás, L – Sonda arrefecida para monitorização da temperatura, M – Exaustão, N-Tubo de escape, O- Queimador dos gases de gasificação, P – Unidade de condensação com borbulhadores, Q – Bomba de amostragem gasosa, R- Unidade de condensação em U, S- Porta filtros, T– Computador para controlo e aquisição de dados do analisador SICK e dos termopares instalados, GENTWO- Analisador online de gás para determinação da concentração de O₂, SICK – Analisador online de gás para determinação da concentração de CO, CO₂, CH₄ e C₂H₄, Micro GC Fusion – Cromatógrafo para análise dos gases H₂, N₂, O₂, C₂H₆, C₃H₈, CO₂,CO, CH₄, C₂H₄, UCE1- Unidade de controlo eletrónico, ZC- Sonda de zircónio para determinação da concentração de O₂ na *freeboard* do reator.

4.1.1 SISTEMA REATIVO

O sistema reativo (Figura 4.2) inclui o reator piloto em leito fluidizado e o conjunto de acessórios que permite a sua operacionalização. O reator apresenta 3 m de altura, sendo que a câmara de gasificação (leito+*freeboard*) apresenta 0,24 m de diâmetro interno e 2,2 m de altura útil, e é termicamente isolado e construído em aço refratário, o que permite obter resistência à corrosão e calor (Tarelho, 2001).



Figura 4.2- Sistema reativo.

O sistema reativo apresenta uma placa de distribuição de ar constituída por 19 injetores, cada um dos quais com 3 orifícios de 1,25 mm de diâmetro (Tarelho, 2001), orientados no sentido perpendicular ao escoamento para introdução do ar. Esta funciona como suporte para os materiais do leito, e permite a distribuição uniforme do ar na secção transversal do leito, evitando-se, assim, a ocorrência de problemas de aglomeração, desfluidização e a criação de pontos quentes. O material usado para o leito é areia siliciosa, proveniente da empresa IMOSA-Indústrias Mineiras do Mondego, S. A., e foi peneirada manualmente de forma a apresentar um diâmetro inferior a 1 mm (Figura 4.3) e colocada no reator com uma altura de aproximadamente 2,16 cm.



Figura 4.3- Areia siliciosa fornecida pela empresa IMOSA-Indústrias Mineiras do Mondego, S. A. peneirada.

O reator inclui ainda um conjunto de sondas que permitem a medição da temperatura (Figura 4.1 L) e o arrefecimento do sistema, um queimador a propano (Figura 4.1 F) e um forno elétrico (Figura 4.1 A) para aquecimento do ar para a fase de pré-aquecimento do reator, uma zona de alimentação do combustível (Figura 4.1 J), dois sistemas de controlo e drenagem (Figura 4.1 C e D), que permitem controlar o nível do leito e proceder à sua análise, e uma zona de inspeção visual das condições da superfície do leito (Figura 4.1 G). A exaustão (Figura 4.1 M) encontra-se conectada a um queimador de gás (Figura 4.1 O), que visa a combustão do gás produto.

O controlo do sistema reativo é efetuado pela UCC2 (Figura 4.1 I), que suporta o circuito elétrico de comando da operação do reator e o circuito pneumático dos gases. O circuito elétrico inclui o controlo do sistema de aquecimento de ar, do sistema de pré-aquecimento com gás propano e respetivo queimador piloto, do sistema de alimentação de combustível, do sistema de refrigeração primário e da alimentação do ar (Torrão, 2015). Por outro lado, o circuito pneumático de gases engloba o ar de gasificação/fluidização, o gás propano para o pré-aquecimento do reator e ainda o ar injetado no queimador de gás, que é externo ao sistema reativo.

4.1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR

O ar de gasificação é fornecido a partir de um compressor e seco por desumidificadores, sendo depois injetado na base do leito através da placa de distribuição. Este pode também ser aquecido no forno elétrico (Figura 4.1 A) antes de entrar no reator, útil para aquecer o leito.

É, também, introduzido ar para a pré-mistura propano-ar durante o processo de arranque/aquecimento do reator, para o queimador e na alimentação como purga, para evitar a pirólise da biomassa na alimentação, evitando, também, a saída de gás de gasificação.

O caudal de ar admitido no reator é uma variável de extrema importância quando falamos de gasificação, sendo que necessita de ser conhecida com bastante rigor. Ainda, é necessário garantir-se que o sistema se encontra bem isolado de forma a não haver entrada de oxigénio, tanto na alimentação, como na abertura superior do reator. Para controlar a entrada de O_2 é importante ter dados reais e contínuos da composição de gases, que ajudam a compreender o estado de oxidação, bem como da concentração de O_2 . A concentração de O_2 no reator é medida a partir da sonda de zircónio instalada (Figura 4.1 ZC). A regulação e medição dos caudais de ar é efetuada pelo UCC2, por meio de um rotâmetro Khrône KG2122 (Tarelho, 2001), em H na Figura 4.1. No

decorrer das experiências realizadas, o caudal de ar é mantido constante, com um valor de 200 L/min PTN.

4.1.3 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DO COMBUSTÍVEL

O reator apresenta duas unidades de alimentação contínuas manuais (Figura 4.1 J), que permitem a entrada de dois materiais diferentes, e um alimentador principal, que consiste num único parafuso sem fim que alimenta o reator (Figura 4.4). As duas unidades permitem dosear a entrada de material no sistema reativo, em função de um caudal regulável. O facto de apresentar duas unidades de alimentação, permite a alimentação de dois combustíveis distintos a um único parafuso sem-fim, que encaminha o material misturado no reator. Apenas foi utilizado um dos silos para introduzir a mistura, de forma a simplificar o processo, já que se evita a utilização de dois parafusos distintos e se ocorresse uma falha num deles, comprometeria o processo de alimentação, pois iria afetar a razão de mistura.

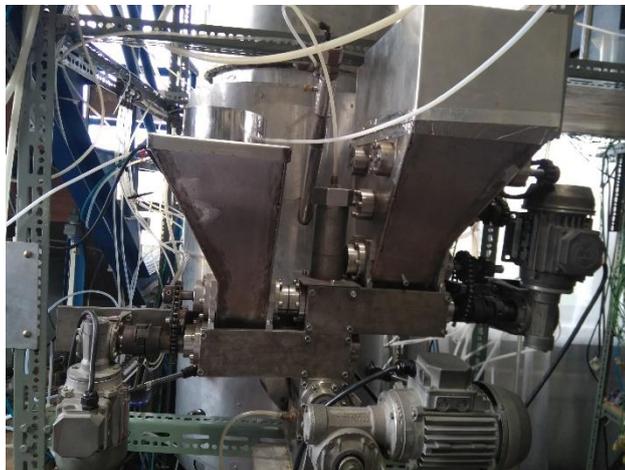


Figura 4.4- Sistema de alimentação.

Cada alimentação é composta por um silo associado a um parafuso Arquimedes (sem-fim), que pode ser substituído consoante a quantidade de material que se deseja transportar, existindo disponíveis dois parafusos, com os diâmetros 20 e 30 mm. Por sua vez, o parafuso é controlado por um moto-reductor, mais uma vez, que pode ser substituído consoante a velocidade de rotação (rotação 1:20 ou 1:50), de forma a ser possível adequar a velocidade ao tipo de material utilizado.

A velocidade de rotação é regulada por um controlador digital suscetível de ser comandado automaticamente (Figura 4.5). Já que as experiências de gasificação requerem o controlo da alimentação de combustível, é necessário relacionar o caudal de combustível com o indicador que controla a velocidade da alimentação. Assim, é feita uma calibração para os diferentes combustíveis utilizados. A partir da curva de calibração é possível determinar, para cada condição operatória, influenciada pela composição da mistura e RE, o indicador a definir no controlador digital.



Figura 4.5- Controlador digital do moto-reductor.

4.1.4 SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO

As reações que ocorrem são maioritariamente exotérmicas, pelo que tendem a elevar a temperatura do reator. De forma a que a este opere à temperatura pretendida, a instalação inclui um sistema de refrigeração composto por dois sistemas independentes e com funcionamento semelhante: sistema primário e sistema secundário.

O sistema primário de refrigeração funciona a partir das sondas no leito do reator, expondo uma área de transferência de calor variável para extrair calor e funcionar como permutadores de calor, de forma a controlar a temperatura no sistema reativo. Uma vez que o controlo da temperatura do reator implica um grande consumo de água, o arrefecimento com água funciona em circuito fechado.

O sistema permite a circulação de um caudal de água de cerca de 0.5 L/min através de cada sonda, no entanto, o valor do caudal também depende do estado dos tubos. Cada sonda apresenta uma entrada de água “fria”, e uma saída para a água “aquecida”. De forma a controlar a temperatura, quando esta é muito elevada devem-se colocar as sondas mais para o interior do reator, sendo que numa situação contrária, em que é necessário aumentar a temperatura, deve-se diminuir a área da sonda dentro do meio reativo, fazendo assim variar a área de transferência disponível para transferir calor. A água de todas as saídas segue numa mangueira que encaminha a água para a torre de refrigeração (Figura 4.6), com um depósito de água aberto à atmosfera. A torre de refrigeração funciona em contracorrente, ou seja, a água cai verticalmente, enquanto o ar usado para o resfriamento caminha no sentido oposto, pois o ar quente tem densidade inferior e tende a subir, criando uma zona de baixa pressão na parte inferior da torre que induz a entrada de nova massa de ar frio. Ainda, a torre de refrigeração apresenta um chuveiro, permitindo a subdivisão da água em gotículas, o que permite aumentar a superfície de água exposta ao ar. O chuveiro é direcionado contra uma superfície, por onde escorrem as gotas, de forma a aumentar o tempo de contacto entre a fase líquida e a fase sólida. Inicialmente a torre de refrigeração era de plástico, no entanto, foi substituída por uma de aço, de modo a aumentar a transferência de calor, aumentando assim a eficiência do arrefecimento.



Figura 4.6- Torre de arrefecimento do sistema de arrefecimento primário.

A água segue depois por uma mangueira para um reservatório de amortecimento, e, a partir de uma bomba de água controlada por pressostato, segue por um filtro de partículas, que evita a obstrução dos tubos, e é distribuída pelas sondas. De forma a reforçar a segurança da circulação de água, existe ainda um sistema de válvulas que permite colocar a água da rede pública de água em carga, para assegurar a circulação, mesmo aquando de problemas operatórios. O esquema do sistema de refrigeração primário encontra-se representado na Figura 4.7.

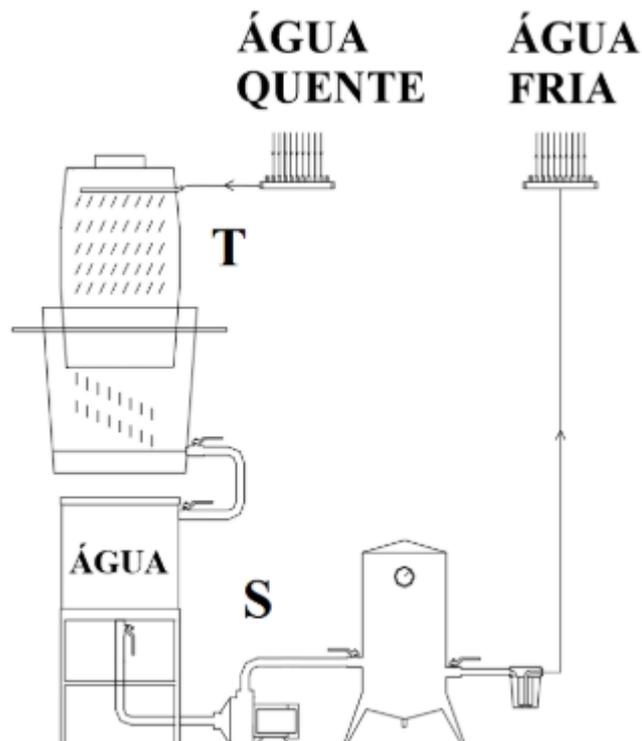


Figura 4.7- Sistema de refrigeração primário: S- Sistema de bombagem da água de refrigeração, T - Torre de refrigeração (Torrão, 2015).

O sistema secundário é constituído por um reservatório de aproximadamente 60 L (Torrão, 2015), um depósito de amortecimento com 70 L (Torrão, 2015) e um filtro para remoção do material

particulado da água. Este sistema visa o arrefecimento do interior da conduta de alimentação, para assegurar que a temperatura não atinge valores que proporcionem a pirólise do combustível sólido, e a sonda de zircónio. Adicionalmente, na parte externa da conduta de alimentação encontra-se instalada uma serpentina de cobre que permite, se necessário, aumentar a capacidade de refrigeração através da circulação de água da rede pública.

4.1.5 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA

O sistema de amostragem permite a recolha de uma amostra do gás produzido e inclui, ainda, todo o equipamento de limpeza, que permite a posterior análise, sem danificar o equipamento.

O gás amostrado é recolhido através de uma sonda (Figura 4.1 M), inserida num dos 3 portos localizados no topo do reator, que permite a amostragem de gás ao nível da exaustão. A sonda utilizada encontra-se conectada a uma linha isolada e termicamente aquecida a 300-350 °C, de forma a encaminhar o gás até ao sistema de limpeza e evitar a condensação de gases condensáveis. Ainda, de forma a reter material particulado, adiciona-se um filtro de lã cerâmica (cerablanket), tanto na linha de amostragem, como na sonda inserida no interior do reator (Figura 4.8). O filtro opera até que a perda de carga se torne excessiva, ou seja, até a porosidade do filtro diminuir de tal forma, devido à acumulação de sólidos, que fica colmatado. Nesta situação, o caudal de amostragem pode deixar de ser suficiente que permita analisar o gás nos equipamentos e provocar a entrada de O₂ no gás de amostragem. Nesta situação, o filtro deve ser substituído.



Figura 4.8- Filtros de lã cerâmica.

De seguida, o gás passa num condensador, com um conjunto de 6 borbulhadores em água em equilíbrio com gelo (Figura 4.1 P), para remover a água e alcatrões, seguros por uma estrutura de madeira e areia (Figura 4.9). Por sua vez, o condensador está conectado a uma bomba de amostragem (Figura 4.1 Q), instalada devido à perda de carga que ocorre, e que envia o gás para outro condensador (Figura 4.1 R). Por fim, a amostra de gás passa por um filtro de partículas de quartzo (Figura 4.10), inserido no porta filtros, em S na Figura 4.1, para reter material particulado. Estes equipamentos de limpeza de gás são de extrema importância, pois permitem evitar problemas no equipamento de medição.



Figura 4.9- Conjunto de borbulhadores para limpeza do gás amostrado.



Figura 4.10- Filtro de partículas.

O caudal de ar de amostragem é controlado por uma válvula de agulha e encaminhado, com recurso a uma bomba, e dividido em 3 saídas.

Por um lado, o gás é encaminhado para o analisador online SICK para medição em contínuo dos gases CO, CO₂, CH₄ e C₂H₄ (Figura 4.1 SICK).

Por outro lado, parte do gás segue para um analisador paramagnético de O₂ (Figura 4.1 GENTWO), que permite detetar fugas no sistema de amostragem. O oxigénio medido por este equipamento resulta, assim, não do processo de gasificação, mas do ar que entra durante o percurso do gás de gasificação, desde a saída do reator, pela linha de amostragem, até ao analisador.

Além disso, o gás amostrado segue para uma saída que possibilita a amostragem descontínua em sacos, para posterior análise num cromatógrafo com detetor por condutividade térmica (DCT) (Figura 4.1 Micro GC Fusion), que permite analisar os gases H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈. Esta análise permite conferir os dados medidos pelo analisador online e medir gases que não são medidos pelo SICK. Quando não está a ser recolhido gás para amostragem em sacos, o gás é encaminhado para a exaustão, para o exterior.

Antes da realização das experiências de gasificação, todos os acessórios do sistema de amostragem são alvo de uma verificação do isolamento, de forma a evitar entradas de ar durante a amostragem. Ainda, no final de cada experiência, todo o equipamento é sujeito a limpeza.

4.1.6 SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS

A monitorização e controlo ao longo da experiência de gasificação são conseguidos a partir de um computador, recorrendo-se ao software Web Access HMI (Figura 4.1 T), com um design desenvolvido anteriormente no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, que viabiliza, por um lado, o controlo visual das concentrações dos gases medidos em contínuo pelo analisador SICK e, por outro, o controlo das temperaturas medidas pelos termopares instalados no reator. Os dados são posteriormente adquiridos para tratamento da informação.

Ainda, os dados da temperatura são adquiridos por três Testos 176 T4, conectados aos 10 termopares. A posição dos termopares (T2-T9) encontra-se representada na Figura 4.11, sendo que o T-1 assume-se que está a 0 m do distribuidor de ar.

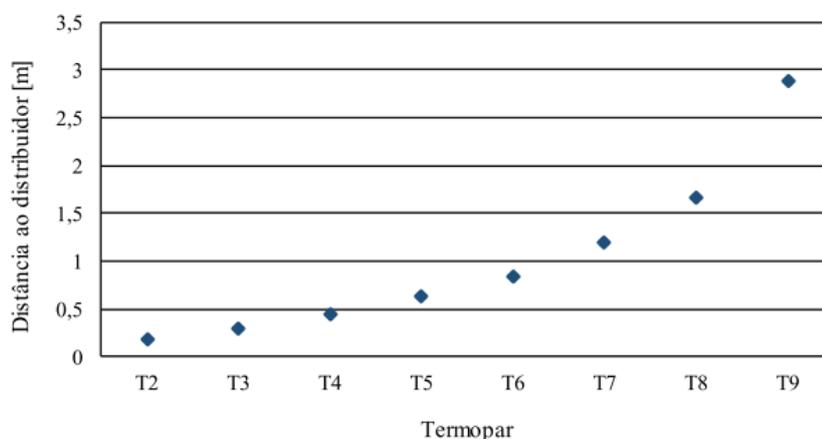


Figura 4.11- Posição dos termopares (T2-T9), relativamente ao distribuidor de ar do reator (Torrão, 2015).

4.1.7 SISTEMA DE COMBUSTÃO DOS GASES

O sistema de combustão de gases permite a eliminação de gases prejudiciais para o ambiente e saúde, bem como, evitar distúrbios no espaço exterior, aquando da realização da experiência. Após aspirar os gases de gasificação (exaustão), o queimador obriga-os a passar por uma chama piloto para ocorrer a ignição da mistura combustível. A chama piloto é suportada por um queimador externo sustentado a gás propano (Figura 4.12 e Figura 4.1 em O).

O sistema de combustão e a exaustão são apenas montados para a realização das experiências e, no fim, são removidos e sujeitos a limpeza com recurso a ar comprimido, de forma a remover material que fica acumulado na conduta.



Figura 4.12- Sistema de combustão de gases.

4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES

O trabalho realizado resultou na utilização de duas tipologias distintas de biomassa, ambas provenientes de biomassa florestal residual (BFR): estilha de pinheiro e pellets de madeira

A estilha de pinheiro foi fornecida pela Madeca-Madeiras de Caxarias Lda. (Figura 4.13a)) e constitui um subproduto da atividade económica da empresa. A estilha de pinheiro foi seca ao ar livre durante 1 dia (Figura 4.13 b)), já que, dias antes da sua recolha, o material esteve exposto a condições de precipitação. Além disso, a estilha de pinheiro foi sujeita a um processo de crivagem manual, com recurso a um crivo com malha quadrada inferior a 15 mm, de forma a garantir a sua alimentação no reator, sem problemas operacionais.



Figura 4.13- a) Recolha e b) secagem da estilha de pinheiro, fornecida pela empresa Madeca-madeiras de Caxarias Lda..

Os pellets de madeira são comercializados pela Pinewells, através de biomassa florestal residual densificada (Figura 4.14 a)), proveniente de serrim e resíduos de madeira. Os pellets foram previamente triturados (Figura 4.14 b)), para evitar problemas na alimentação, e peneirados, para eliminar os finos de dimensões inferiores a 4 mm.

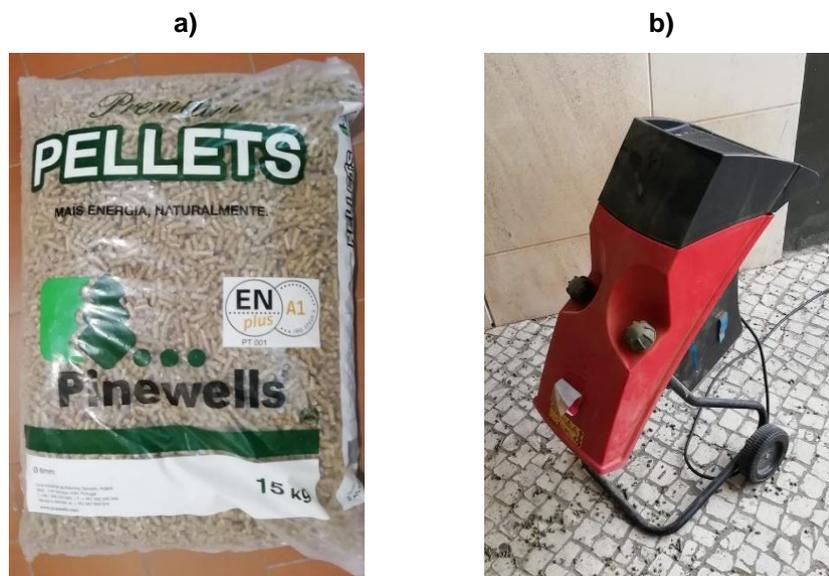


Figura 4.14- a) Pellets comercializados pela Pinewells e b) triturador utilizado para destruir os pellets de biomassa.

A Figura 4.15 mostra o aspeto macroscópico das duas biomassas utilizadas, após a fase de processamento descrita.



Figura 4.15- Aspeto macroscópico de a) estilha de pinheiro e b) pellets de madeira, sobre papel milimétrico.

Relativamente às tipologias de CDR, foram selecionados dois materiais diferentes, fornecidos por duas entidades gestoras de RU em Portugal: CDR em forma de pellets (Figura 4.16 a)), e CDR em forma de fluff (Figura 4.16 b)), fornecido e comercializado pela ERSUC.



Figura 4.16- Aspeto macroscópico de a) CDR em pellets e b) CDR em fluff, sobre papel milimétrico.

De forma semelhante ao realizado com a estilha de pinheiro, o CDR em fluff foi submetido a um processo de secagem ao ar livre, durante 1 dia, devido à elevada humidade apresentada. No entanto, devido à baixa densidade, foi necessário colocar uma cobertura durante a fase de secagem (Figura 4.17).



Figura 4.17- Secagem do CDR em fluff.

Além da elevada humidade do CDR em fluff, a alimentação deste material levou à formação de bolbos nos silos e entupimento na alimentação do reator, ilustrado na Figura 4.18. Este problema foi, também, identificado na literatura. Em Pinto et al., 2014, alguns problemas de alimentação ocorreram devido à formação de ponte nos silos, devido à baixa densidade da material, levando à necessidade de serem produzidos pellets (Pinto *et al.*, 2014).



Figura 4.18- Obstrução na alimentação com mistura de CDR em fluff.

De forma a contornar a situação, o material foi triturado num moinho de martelo (Figura 4.19), de forma manual, até se obter quantidade suficiente para alimentar o reator numa experiência de gasificação.



Figura 4.19- Trituração do CDR em fluff.

A trituração do material permitiu resolver o problema do entupimento, permitiu remover da mistura alguns metais e outros materiais de elevada dureza, que poderiam provocar danos na alimentação, e melhorar a homogeneização deste material. No entanto, não eliminou, de forma eficaz, a formação de bolbos, pelo que, para evitar a sua formação, durante a realização das experiências com este material, foi necessário agitar, de forma periódica, o material nos silos.

O material resultante da trituração foi o utilizado para as experiências de gasificação com CDR em fluff e está representado na Figura 4.20.



Figura 4.20- CDR em fluff triturado, sobre papel milimétrico.

Depois de recolhidos e preparados, ambos os materiais foram caracterizados através das seguintes análises:

- Análise elementar CHNS, a partir do equipamento *Fisons Instruments*, modelo EA1108 (oxigénio por diferença);
- Análise imediata: humidade, cinzas e matéria volátil (carbono fixo por diferença);
- Análise dos inorgânicos: cálcio, silício, alumínio, titânio, ferro, magnésio, sódio, potássio, fósforo, cloretos, mercúrio, vanádio, crómio, cobalto, níquel, cobre, zinco, arsénio, selénio, estrôncio, zircónio, molibdénio, cádmio, estanho, antimónio, bário, chumbo e enxofre.
- Análise de temperaturas de fusibilidade das cinzas, em atmosfera oxidante: temperatura de contração inicial, temperatura de deformação, temperatura de hemisfério e temperatura de escoamento, pelo método CEN/TS 15370-1:2006.

As análises elementar, inorgânicos e temperaturas de fusibilidade de cinzas foram realizadas a partir de um laboratório externo, enquanto que a análise imediata foi realizada no Departamento de Ambiente e Ordenamento, de acordo com as seguintes normas:

- ISO 14780:2017, para a preparação das amostras;
- CEN/TS 14774-1:2004 e BS EN 15414-3:2011, para a determinação da humidade da biomassa e CDR, respetivamente;
- CEN/TS 14775:2004 e BS EN 15403:2011, para a determinação de cinzas da biomassa e CDR, respetivamente;
- CEN/TS 15148:2006 e BS EN 15402:2011, para a determinação de voláteis da biomassa e CDR, respetivamente.

Ainda, a biomassa e o CDR foram caracterizados em termos do PCI. O PCI do combustível, com base na sua definição, foi determinado a partir da seguinte equação:

$$PCI_F = PCS_F - h_{fg,T} \times w_{HF} \times \frac{1}{M_H} \times Y_{H_2O,H} \times M_{H_2O} \quad \text{Equação 4.1}$$

Com $h_{fg,T}$ 2,50 MJ/kg H₂O, para 273,15 K, e $Y_{H_2O,H}$ 0,5 mol H₂O/mol H.

Para o cálculo do PCS_F existem diversas fórmulas na literatura. Buckley, 1991 comparou o PCS medido e calculado a partir da análise elementar para mais de 140 materiais, incluídas diferentes espécies de biomassa e resíduos urbanos. Uma das fórmulas que demonstrou melhores resultados,

e que foi usada para o cálculo do PCS neste trabalho, foi a fórmula de Dulong com coeficientes melhorados desenvolvida por Mott and Spooner:

$$PCS = 33,6w_{CF} + 141,8w_{HF} - 14,5w_{OF} + 9,41w_{SF} \quad \text{Equação 4.2}$$

Depois de preparadas e caracterizadas as amostras de biomassa e CDR, foram preparadas misturas para as experiências de co-gasificação. Para tal, com o objetivo de se preparar 30 kg de cada mistura (base tal e qual), pesou-se a percentagem de CDR e biomassa e misturou-se manualmente até se obter uma mistura homogénea, visualmente. Deste modo, obtiveram-se as misturas: CDR em pellets – estilha de pinheiro (Figura 4.21), CDR em pellets – pellets de madeira (Figura 4.22) e CDR em fluff – pellets de madeira (Figura 4.23).

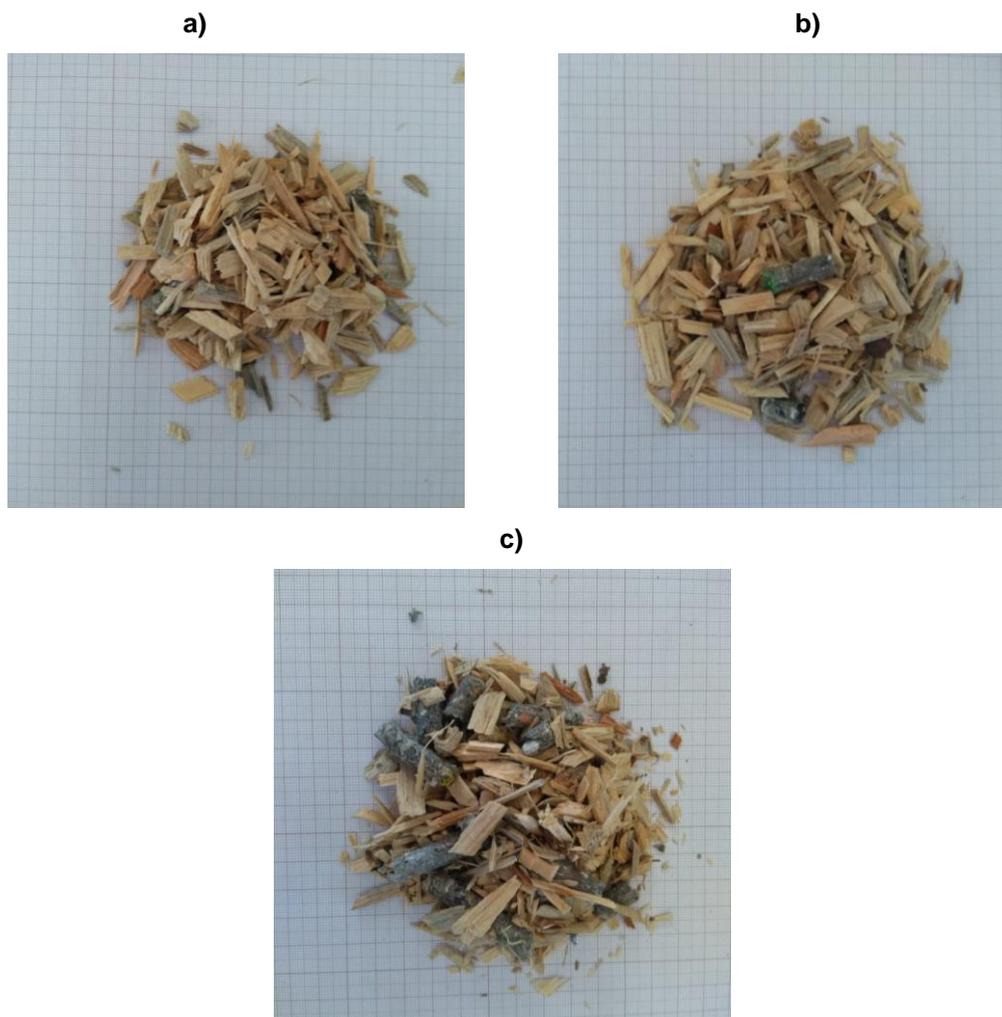


Figura 4.21- Aspeto macroscópico de a) 10% m/m, b) 20% m/m e c) 50% m/m de CDR em pellets numa mistura de estilha de pinheiro, sobre papel milimétrico.

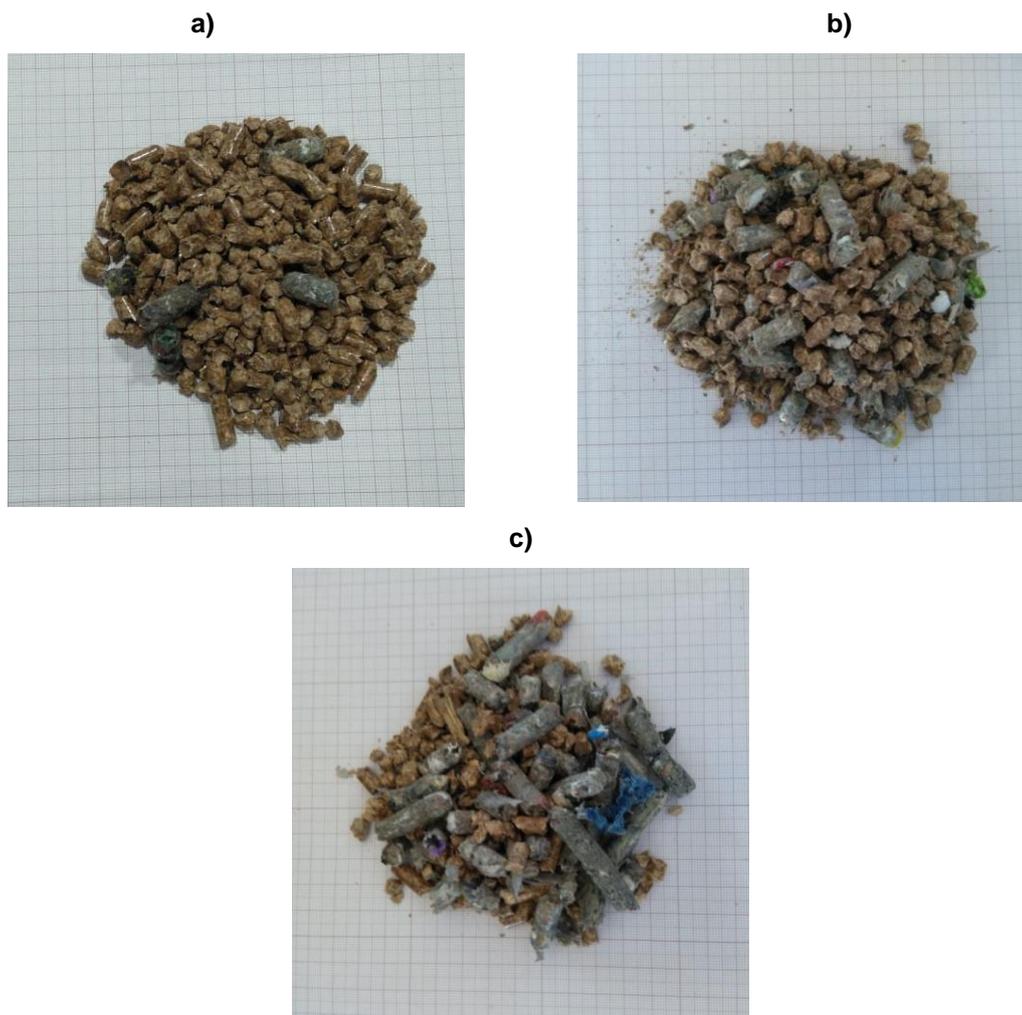


Figura 4.22- Aspeto macroscópico de a) 10% m/m, b) 20% m/m e c) 50% m/m de CDR em pellets numa mistura de pellets de madeira, sobre papel milimétrico.

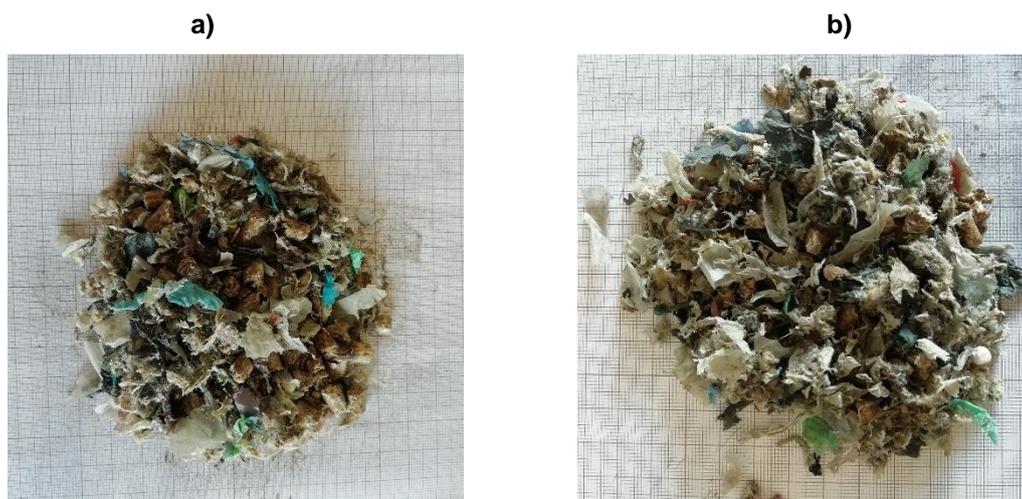


Figura 4.23- Aspeto macroscópico de a) 10% m/m e b) 20% m/m de CDR em fluff numa mistura de pellets de madeira, sobre papel milimétrico.

As diferentes características das misturas (humidade, composição elementar e PCI) foram determinadas com base na razão mássica de cada componente na mistura (biomassa e CDR) e suas características:

$$W_{WH} = \frac{\sum w_{iH} \times w_{wi}}{\sum w_{iH}} \quad \text{Equação 4.3}$$

$$W_{WF} = \frac{w_{WH}}{1 - w_{WH}} \quad \text{Equação 4.4}$$

$$W_{jF} = \frac{\sum w_{ji} \times w_{iF}}{\sum w_{iF}} \quad \text{Equação 4.5}$$

$$PCI_F = \frac{\sum w_{iF} \times PCI_i}{\sum w_{iF}} \quad \text{Equação 4.6}$$

Com i os componentes CDR e biomassa e j os elementos químicos C, H, N, S e O.

4.3 DETERMINAÇÃO E SELEÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

A temperatura de gasificação foi selecionada para os 800 °C, a pressão foi a atmosférica e o agente de gasificação o ar seco.

A percentagem mássica de CDR incorporado na gasificação de biomassa foi variada para valores de 10, 20 e 50% m/m e foram realizados ensaios de gasificação de biomassa e CDR separadamente, de forma a comparar com os ensaios de co-gasificação. Quando o material de CDR foi utilizado na forma de fluff, apenas foi possível testar-se a incorporação de 10 e 20% m/m, devido à dificuldade que este material representou em termos de alimentação, relacionada com a baixa densidade, que leva à formação de bolbos na alimentação e, conseqüente, falha na alimentação para valores entre 50 e 100% m/m de CDR, mesmo utilizando o material triturado, depois de ser testado um moto-reductor de maior velocidade ou, até mesmo, para o parafuso com menor diâmetro.

Em relação ao parâmetro RE, este foi imposto para os valores 0,22 e 0,30, para cada mistura combustível. Procurou-se, desta forma, selecionar dois valores distintos, que permitam verificar a influência deste parâmetro nos ensaios de co-gasificação e atribuir maior confiança aos resultados obtidos para as diferentes misturas. Ainda, de forma a verificar-se com maior clareza a influencia deste parâmetro, para a mistura de estilha de pinheiro e pellets de CDR para incorporação 10 e 20% m/m e a gasificação de estilha de pinheiro foram testadas, além de 0,22 e 0,30, as RE 0,25 e 0,36, respetivamente.

A Tabela 4.1 resume as experiências realizadas, bem como a referência utilizada para identificar cada condição. A estilha de pinheiro é denotada de “E”, os pellets de madeira por “M”, os pellets de CDR por “P” e o CDR em fluff por “F”. Assim, “PE” faz referência a experiências com misturas de CDR em pellets com estilha de pinheiro, “PM” faz referência a misturas de pellets de CDR com pellets de madeira e, por sua vez, “FM” refere-se a misturas de CDR em fluff com pellets de madeira.

Tabela 4.1- Condições operatórias testadas nas experiências de gasificação.

Referência da experiência	CDR [% m/m, btq]	RE	Temperatura do leito [°C]
PE-22C10	10%	0,22	800
PE-22C20	20%	0,22	
PE-22C50	50%	0,22	
PE-25C10	10%	0,25	
PE-25C20	20%	0,25	
PE-30C10	10%	0,30	
PE-30C20	20%	0,30	
PE-30C50	50%	0,30	
PM-22C10	10%	0,22	
PM-22C20	20%	0,22	
PM-22C50	50%	0,22	
PM-30C10	10%	0,30	
PM-30C20	20%	0,30	
PM-30C50	50%	0,30	
FP-22C10	10%	0,22	
FP-22C20	20%	0,22	
FP-30C10	10%	0,30	
FP-30C20	20%	0,30	
E-22C0	0%	0,22	
E-30C0	0%	0,30	
E-36C0	0%	0,36	
M-22C0	0%	0,22	
M-30C0	0%	0,30	
P-22C100	100%	0,22	
P-30C100	100%	0,30	

Tal como referido anteriormente, na infraestrutura existente, a RE é controlada pelo caudal de combustível, já que o caudal de ar no reator é constante (200 L/min). Assim, para cada RE a impor no sistema, é indispensável calcular o caudal de combustível.

A RE é definida como a razão entre o teor de oxigénio fornecido (W_a) e o necessário para a combustão estequiométrica completa (W_s):

$$RE = \frac{W_a}{W_s} \quad \text{Equação 4.7}$$

Por sua vez, a necessidade estequiométrica de oxigénio dependente da composição da mistura e é obtida pela seguinte equação:

$$W_s = M_{O_2} \times \sum \left(\left(\frac{Y_{O_2, j} W_{jF}}{M_j} \right) - \frac{w_{OF}}{M_{O_2}} \right) \quad \text{Equação 4.8}$$

Onde j corresponde a C, H, O, N e S.

Impondo o valor da RE e calculando o W_s , determina-se a necessidade de oxigénio a fornecer:

$$W_a = W_s \times RE \quad \text{Equação 4.9}$$

O W_a também se relaciona com o caudal de combustível, já que o caudal de ar, e consequentemente de oxigénio, é conhecido e constante. Desta forma, obtém-se o caudal de combustível a alimentar o reator:

$$\dot{m}_F = G_{v,ar} \times \rho_{ar\ PTN} \times \frac{1}{M_{ar}} \times y_{O_2,ar} \times M_{O_2} \times \frac{1}{W_a} \quad \text{Equação 4.10}$$

Com $\rho_{ar\ PTN}$ 1,30 kg/m³, para as condições de pressão e temperatura normais (PTN), ou seja, P 1 atm e T 273,15 K; e $y_{O_2,ar}$ 0,21 mol O₂/mol ar seco.

O caudal de combustível a introduzir no reator, em base tal e qual, é, então, dado por:

$$\dot{m}_H = \frac{\dot{m}_F}{(1-w_{WF})} \quad \text{Equação 4.11}$$

Assim, com base na RE a impor e a composição da mistura, é possível determinar o caudal de combustível para cada condição operatória.

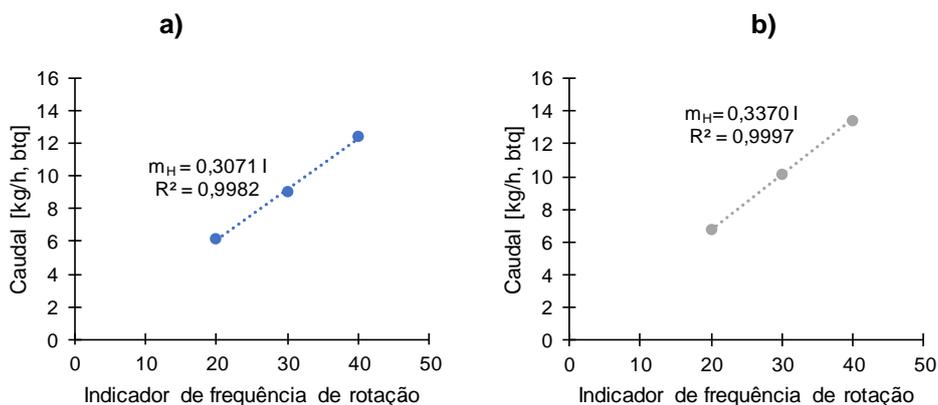
O caudal do combustível a introduzir é controlado pelo moto-redutor do parafuso que alimenta o reator. O moto-redutor é controlado através do controlador digital que este apresenta, a partir de uma válvula que regula de 0 a 50 a velocidade de rotação. Deste modo, foi realizada a calibração do controlador, para cada combustível utilizado, de forma a relacionar o caudal a alimentar com o indicador do controlador digital.

Para cada material combustível, pesou-se a massa alimentada pelo parafuso durante 30 minutos, para 3 indicadores diferentes, e obteve-se um comportamento linear, expresso pela equação matemática:

$$\dot{m}_H = m \times I \quad \text{Equação 4.12}$$

Com I o indicador de frequência de rotação do controlador digital, \dot{m}_H o caudal de combustível e m o declive da reta.

Os resultados da calibração do parafuso estão apresentados na Figura 4.24, na Figura 4.25 e na Figura 4.26.



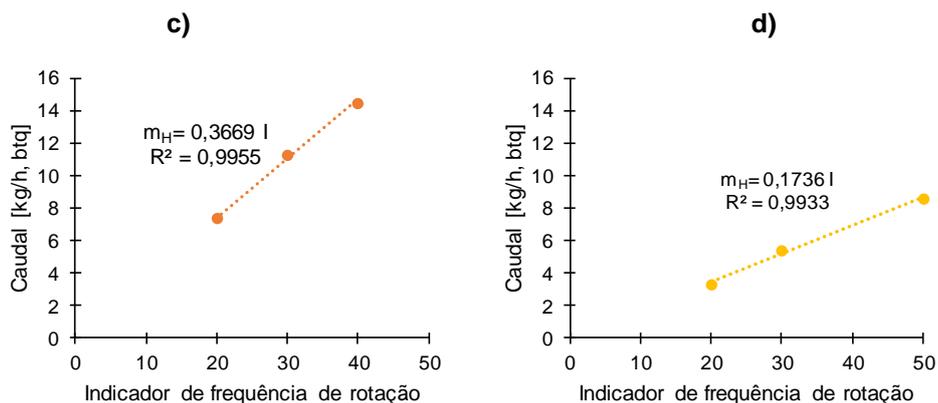
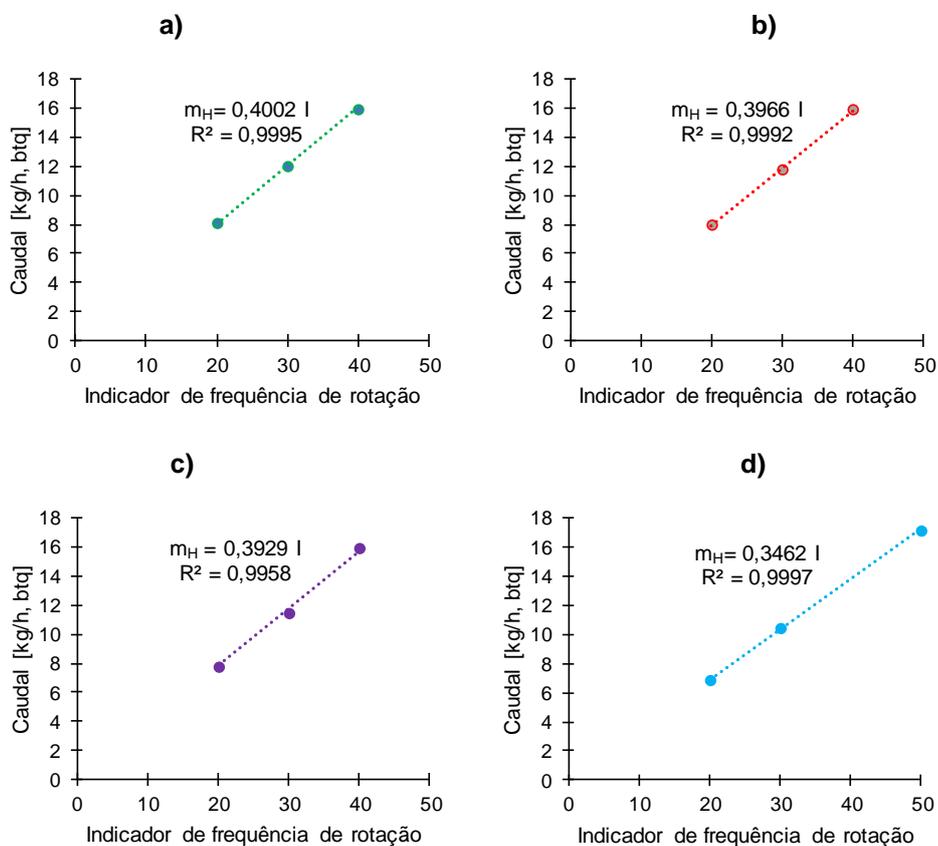


Figura 4.24- Curva de calibração do motor com redução 1:20 para a) estilha de pinheiro, b) mistura 10% m/m CDR em pellets, c) mistura 20% m/m CDR em pellets e curva de calibração do motor com redução 1:50 para d) mistura 50% m/m CDR em pellets, com estilha de pinheiro.



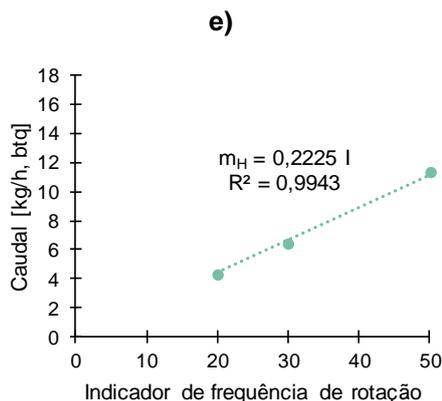


Figura 4.25- Curva de calibração do motor com redução 1:50 para a) pellets de madeira, b) mistura 10% m/m, c) mistura 20% m/m, d) mistura 50% m/m CDR em pellets com pellets de madeira e e) CDR em pellets.

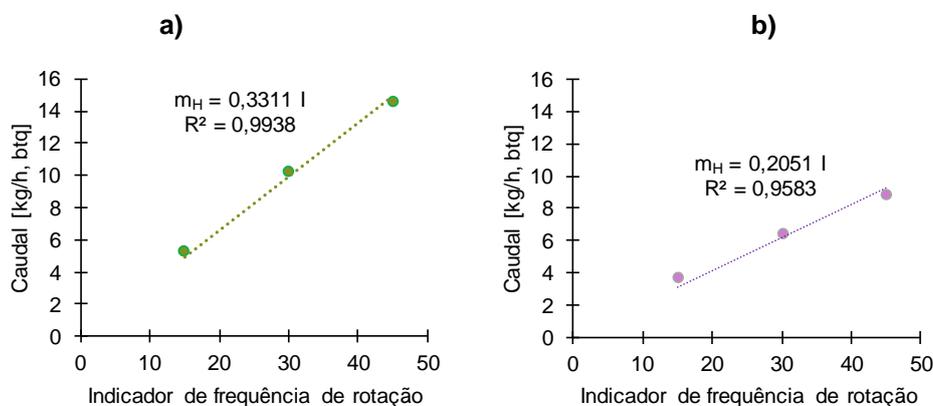


Figura 4.26- Curva de calibração do motor com redução 1:50 para a) mistura 10% m/m e b) mistura 20% m/m CDR em fluff com pellets de madeira.

Atendendo às equações e a partir do caudal de combustível a alimentar para cada RE imposta, obteve-se o indicador do moto-reductor. Os parâmetros determinados estão esquematizados na Tabela 4.2. As condições com o indicador superior a 50 (marcadas a cor vermelha) não foram testadas, já que o controlador apenas permite atingir o 50.

Tabela 4.2- Caudal e indicador, para cada condição operatória.

Referência da condição operatória	RE	Caudal [kg/h, btq]	Diâmetro parafuso [mm]	Moto-redutor	Indicador de frequência de rotação
PE-22C10	0,22	13,55	30	1:20	40
PE-22C20	0,22	13,05			36
PE-22C50	0,22	11,11		1:50	64
PE-25C10	0,25	8,28		1:20	25
PE-25C20	0,25	7,97			27
PE-30C10	0,30	9,94		1:20	29
PE-30C20	0,30	9,57			26
PE-30C50	0,30	8,15		1:50	47
PM-22C10	0,22	12,68		1:50	32
PM-22C20	0,22	12,24			31
PM-22C50	0,22	11,08			32
PM-30C10	0,30	9,30			23
PM-30C20	0,30	8,97			23
PM-30C50	0,30	8,12			23
FM-22C10	0,22	12,41			37
FM-22C20	0,22	11,75			50
FM-30C10	0,30	9,10			27
FM-30C20	0,30	8,62			42
E-22C0	0,22	14,11		1:20	46
E-30C0	0,30	10,35			34
E-36C0	0,36	8,62			28
M-22C0	0,22	13,16		1:50	33
M-30C0	0,30	9,65			24
P-22C100	0,22	9,56			43
P-30C100	0,30	7,01			32

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Depois de serem preparados os reagentes, selecionados e determinados os parâmetros operacionais e preparação da instalação experimental, associada a cada sistema constituinte descrito anteriormente, dá-se início à operacionalização do reator.

A operação do reator inicia-se com a fase do pré-aquecimento em que o leite é aquecido até uma temperatura que permite a autoignição da biomassa (aproximadamente 400 °C), através de ar aquecido, recorrendo-se ao forno elétrico e ao queimador a gás propano.

A segunda fase inicia-se com a alimentação da biomassa para combustão, de forma a atingir-se aproximadamente 800 °C.

A terceira fase corresponde à alteração do regime de alimentação para um regime de gasificação e oxidação parcial da biomassa, que permite que o sistema seja autónomo, isto é, não necessite de sistemas exteriores de aquecimento auxiliar. Nesta fase, o reator opera em regime auto-térmico, com o leito nos 800 °C, aproximadamente. A temperatura é monitorizada e controlada através das 8 sondas móveis arrefecidas pelo sistema de refrigeração. A alimentação é feita de forma manual e periódica nos silos, de forma a evitar paragens na alimentação e mudanças no caudal da alimentação e o caudal da alimentação é mantido consoante o valor da RE que se pretende manter no reator, tendo em conta os dados da Tabela 4.2. Assim, durante a experiência, é registada a massa de combustível introduzida no reator e o tempo que demora a ser consumida, de forma a confirmar o caudal de alimentação e para o cálculo da RE real.

O gás para amostragem é recolhido a partir de uma sonda dentro do reator, introduzida num porto cimeiro do reator, com a extremidade ao nível da exaustão, aproximadamente 22,50 cm (Figura 4.27). A sonda está conectada a uma linha aquecida, que encaminha o gás para o sistema de limpeza de gás e posterior amostragem, tal como descrito anteriormente em 4.1.5.



Figura 4.27- Sonda de amostragem de gás utilizada nas experiências de gasificação.

Se a altura de o leito ultrapassar a entrada do material, deve-se proceder à drenagem de material do leito. Se ocorrer desfluidização do leito, causada, por exemplo, por aglomeração de material no leito, deve-se aumentar a quantidade de ar a injetar e a alimentação deve parar.

Ainda, é registada a hora de início e fim de amostragem, ou seja, quando o gás produto é bombeado para os analisadores, e a hora de início e fim da recolha de gás em sacos (Figura 4.28). Tal procedimento permite obter os perfis de temperatura e de composição de gás durante o tempo de amostragem. Cada condição operatória foi mantida, pelo menos, por um período de 30 minutos, de forma a estabilizar as condições, e foi realizada a amostragem de gás para cada condição por, pelo menos, 10 minutos.



Figura 4.28- Saco vazio, para amostragem de gás, de 10 L.

Outras tarefas importantes durante a realização da experiência incluem o controlo das condições operatórias (Figura 4.29); controlo do sistema de arrefecimento, de forma a evitar falhas; controlo do sistema de limpeza de gás, de forma a assegurar a troca de borbulhadores e dos filtros, para situações de grande acumulação de alcatrões e material particulado; e controlo do funcionamento do queimador.



Figura 4.29- Controlo dos dados operatórios durante uma experiência de gasificação no software HMI.

Após a realização das experiências de gasificação, os dados são recolhidos e tratados, de forma a poder-se verificar como é que a composição do gás produto variou, para as diferentes condições operatórias, e calculam-se os parâmetros de desempenho, para se comparar a eficiência entre as diferentes condições de operação e com os resultados obtidos na literatura.

No fim dá-se início a tarefas de manutenção e limpeza onde se destaca: aspiração do leito contaminado, limpeza das sondas de arrefecimento, limpeza de todo o sistema de amostragem, desmontagem do queimador e da exaustão e limpeza dos mesmos, e, ainda, a limpeza e controlo dos termopares.

4.5 TRATAMENTO DE DADOS

Os dados obtidos nas experiências de gasificação foram recolhidos, obtendo-se como *outputs*: variação da temperatura no reator ao longo do tempo em ficheiro *Excel*, variação da composição dos gases CO, CO₂, CH₄ e C₂H₄ ao longo do tempo em ficheiro *Notepad* e composição dos gases H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₈, resultante da análise de sacos, em ficheiro *Notepad*.

A partir da hora inicial e final da amostragem de gases de cada condição operatória e os dados medidos em continuo da temperatura e composição de gases, foram elaborados gráficos com o perfil de temperatura e de composição do gás produto.

Ainda, a composição de gases, para comparação entre condições, foi obtida com base na média entre os valores obtidos pelo SICK e pela análise por cromatógrafo, para os gases que são medidos pelos dois, e pelos dados do cromatógrafo, para os gases apenas por este medido. Esta informação foi, também, utilizada para o cálculo dos parâmetros de desempenho, tendo sido selecionados quatro: PCI; EGA; ECC e $Y_{\text{gás seco}}$. Foram escolhidos os parâmetros mais usuais e aqueles que são mais apropriados para avaliar o potencial de produção energética, sendo esta a finalidade do caso de estudo.

O PCI foi determinado com base na equação descrita em 3.5.1, sendo que, para efeitos de cálculo, se consideraram todos os gases enumerados na Tabela 3.9.

O cálculo da EGA foi feito a partir da sua definição, a partir da Equação 3.2, em 3.5.2. De acordo com a equação, é necessário calcular, previamente, o caudal de gás seco produzido durante a gasificação. Para tal, faz-se um balanço mássico ao azoto, já que é um gás inerte. Ou seja, o número de moles de azoto no gás produto é igual à soma do número de moles de azoto presente no ar fornecido no processo como agente de gasificação, no combustível utilizado (valor obtido com base na análise elementar) e no ar que entra na zona da alimentação do gasificador. Assim, obtém-se:

$$G_{n(N-ar)} + G_{n(N-F)} + G_{n(N-p)} = G_{n(N)} \quad \text{Equação 4.13}$$

O caudal molar de azoto presente no ar obtém-se a partir de:

$$G_{n(N-ar)} = y_{N_2, ar} \times G_{v, ar} \times \rho_{ar PTN} \times \frac{1}{M_{ar}} \times Y_{N, N_2} \quad \text{Equação 4.14}$$

Com $y_{N_2, ar}$ 0,79 mol N₂/mol ar seco; Y_{N, N_2} 2 mol N₂/mol N; e $\rho_{ar PTN}$ 1,30 kg/m³, para as condições PTN.

O caudal molar de azoto presente no combustível obtém-se a partir de:

$$G_{n(N-F)} = \dot{m}_F \times w_{NF} \times \frac{1}{M_N} \quad \text{Equação 4.15}$$

Relativamente ao caudal de azoto na alimentação para purgar, o valor é desprezível, já que estamos a trabalhar com um caudal muito baixo, de aproximadamente 1 L/min. Então:

$$G_{n(N-p)} = 0 \quad \text{Equação 4.16}$$

O caudal de azoto no gás produto é:

$$G_{n(N)} = G_v \times y_{N_2} \times Y_{N, N_2} \quad \text{Equação 4.17}$$

Como o caudal de ar é constante e conhecido, 200 L/min, e a partir da composição do combustível, é possível, então, determinar o caudal de gás seco produzido:

$$G_v = \frac{G_n(N-ar) + G_n(N-F)}{y_{N_2,ar} \times \rho_{ar} \times P \times T \times \frac{1}{M_{ar}} \times Y_{N,N_2}} \quad \text{Equação 4.18}$$

O cálculo da ECC é obtido através da seguinte equação, tendo em conta, mais uma vez, a sua definição, anteriormente descrita, em 3.5.4 pela Equação 3.4, que permite obter a seguinte equação:

$$ECC = \frac{\sum [y_j \times G_v \times \frac{P}{R \times T} \times Y_{C,j} \times M_C]}{w_{CF} \times \dot{m}_F} \quad \text{Equação 4.19}$$

Com j todos os compostos presentes no gás produto com o elemento C: CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₈, com os coeficientes estequiométricos (Y_{C,j}) 1; 1; 1; 2; 2 e 3, respetivamente.

Por último, o cálculo da Y_{gás seco} é obtido pela Equação 3.5, em 3.5.5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho experimental desta dissertação resultou em 24 condições operatórias, que incluem a variação do material a gasificar, a razão de mistura e a RE. O Anexo A- Condições de operação das experiências de gasificação inclui as condições testadas, com referência ao caudal de alimentação, RE e temperatura do leito (T-2) média reais, obtidos nas experiências de gasificação.

Seguem-se os resultados para as diferentes tarefas realizadas ao longo do trabalho, bem como a discussão dos mesmos, que pretendem responder aos objetivos propostos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES

Os resultados referentes à caracterização dos reagentes utilizados encontram-se representados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Composição dos CDR e das biomassas utilizadas nas experiências de gasificação.

		Pellets de CDR	CDR em fluff	Estilha de pinheiro	Pellets de madeira
Análise imediata	Humidade (% m/m, btq)	4,26±0,50	4,06±0,13	11,00±0,01	4,60±0,16
	Matéria volátil (% m/m, bs)	78,56±1,65	71,89±0,80	87,52±0,08	82,30±0,06
	Carbono fixo (% m/m, bs) (por diferença)	7,44	10,17	12,16	17,40
	Cinzas (% m/m, bs)	14,01±1,79	17,94±0,62	0,32±0,29	0,30±0,71
Análise elementar (% m/m, bs)	C	53,999±1,123	56,016±6,296	46,372±0,363	47,205±0,146
	H	7,358±1,409	9,247±1,252	6,638±0,079	6,571±0,268
	N	0,539±0,096	0,897±0,140	0,191±0,017	0,161±0,039
	S	nd	nd	nd	nd
	O (por diferença)	24,096	15,904	46,476	45,7630
PCI [MJ/kg] (bs)		23,4	27,6	16,8	16,7

nd- não determinado por ser inferior ao limite de deteção ≤ 100 ppm (m/m).

Verifica-se que a estilha apresenta o teor de humidade mais elevado, com 11,0 % m/m, e os restantes materiais utilizados apresentam valores semelhantes. Destaca-se também um teor mais elevado de cinzas nos CDR, por detrimento do O₂, o que corresponde aos valores típicos encontrados na literatura (Materazzi, 2017b).

Ainda, as biomassas apresentam um teor de carbono fixo superior aos CDR, sendo que o teor de carbono é maior nos CDR, o que sugere que, apesar dos CDR apresentarem elevado teor de carbono, apenas uma pequena parte está disponível na forma de energia. Apesar desta observação, as diferenças observadas são pouco significativas, pois a entidade responsável pelas análises destacou a dificuldade em obter uma caracterização de CDR, entre réplicas, semelhante, devido à elevada heterogeneidade do material.

Relativamente à composição das misturas, esta encontra-se representado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Composição das misturas utilizadas nas experiências de gasificação, com base na média ponderada.

		PE-C10	PE-C20	PE-C50	PM-C10	PM-C20	PM-C50	FM-C10	FM-C20
Análise imediata	Humidade (% m/m btq)	10,3	9,7	7,6	4,6	4,5	4,4	4,6	4,5
Análise elementar (% m/m bs)	C	47,2	48,0	50,3	48,2	48,8	50,8	48,4	49,2
	H	6,7	6,8	7,0	6,3	6,4	6,8	6,4	6,8
	N	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3
	O (por diferença)	44,1	41,6	34,9	43,7	41,5	35,0	42,9	39,9
	Cinzas	1,8	3,3	7,4	1,7	3,1	7,2	2,1	3,8
PCI [MJ/kg] (bs)		17,5	18,2	20,2	17,4	18,1	20,1	17,8	18,9

Verifica-se que, para as diferentes misturas de combustível, a que apresenta teor de humidade inferior é a mistura de pellets de madeira e pellets de CDR 50% m/m, e o mais elevado para a mistura de estilha de pinheiro e pellets de CDR 10% m/m, pois é a mistura com maior teor de estilha, material com maior humidade. A mistura com mais cinzas é a mistura 50% m/m CDR em pellets. Relativamente ao PCI, este é mais elevado para a incorporação de pellets de CDR 10% m/m na mistura com pellets de madeira e mais baixo para a mistura de pellets de madeira e pellets de CDR para 20% m/m.

Relativamente à análise de inorgânicos, os resultados estão representados na Tabela 5.3. Ainda, de forma a facilitar a interpretação dos resultados relativos à análise de inorgânicos, para as concentrações superiores a 1 mg/kg em cinzas e concentrações superiores ao limite detetável, construiu-se um gráfico, na qual obteve-se a Figura 5.1.

De forma geral, os CDR apresentam concentrações superiores dos inorgânicos analisados, em relação às biomassas, sendo os cloretos, o cálcio e o alumínio os elementos em maior concentração. Apesar disso, os valores de mercúrio apresentam-se baixos para todos os combustíveis. A presença dos inorgânicos poderá afetar o processo de gasificação e ocorrer a sua deposição nas cinzas ou emissão atmosférica.

Tabela 5.3- Composição de inorgânicos das biomassas e dos CDR utilizados.

Elemento [mg/kg cinzas]	Estilha de pinheiro	Pellets de madeira	CDR em pellets	CDR em fluff
Cd	< 0,50×10 ⁰	< 0,50×10 ⁰	8,60×10 ¹	8,20×10 ¹
Co	< 0,50×10 ⁰	< 0,50×10 ⁰	8,00×10 ⁰	1,70×10 ⁰
Mo	< 0,50×10 ⁰	< 0,50×10 ⁰	2,90×10 ⁰	2,40×10 ⁰
Zr	< 2,50×10 ⁰	< 2,50×10 ⁰	< 2,50×10 ⁰	< 2,50×10 ⁰
Sn	< 0,50×10 ⁰	< 0,50×10 ⁰	9,30×10 ⁰	2,90×10 ⁰
V	< 2,50×10 ⁰	< 2,50×10 ⁰	1,90×10 ¹	4,00×10 ⁰
Cr	< 2,50×10 ⁰	< 2,50×10 ⁰	2,10×10 ¹	1,30×10 ¹
Ni	5,90×10 ⁰	< 2,50×10 ⁰	3,40×10 ¹	2,40×10 ¹
Pb	< 2,50×10 ⁰	< 2,50×10 ⁰	4,20×10 ¹	3,30×10 ¹
Sr	2,50×10 ⁰	4,70×10 ⁰	1,80×10 ²	4,70×10 ¹
Cu	< 2,50×10 ⁰	3,20×10 ⁰	3,80×10 ²	5,70×10 ¹
Ba	< 2,50×10 ⁰	< 2,50×10 ⁰	1,90×10 ²	6,70×10 ¹
Zn	4,70×10 ⁰	6,80×10 ⁰	1,80×10 ²	2,20×10 ²
Ti	< 2,50×10 ⁰	4,30×10 ⁰	2,00×10 ²	3,00×10 ²
P	3,30×10 ¹	4,80×10 ¹	3,70×10 ²	1,30×10 ³
Mg	1,90×10 ²	2,80×10 ²	9,50×10 ²	2,70×10 ³
Fe	2,90×10 ¹	7,30×10 ¹	3,10×10 ³	3,50×10 ³
Na	2,80×10 ²	2,80×10 ²	1,40×10 ³	4,40×10 ³
K	4,10×10 ²	5,90×10 ²	6,80×10 ²	5,00×10 ³
Al	2,20×10 ¹	9,60×10 ¹	2,00×10 ⁴	5,20×10 ³
Si	< 0.02×10 ⁴	< 0.02×10 ⁴	1,80×10 ⁴	2,40×10 ⁴
Ca	5,40×10 ²	6,00×10 ²	2,90×10 ⁴	2,80×10 ⁴
Cl	1,00×10 ¹	1,50×10 ³	7,10×10 ²	5,80×10 ⁴
Hg	< 0.50×10 ⁰	< 0.50×10 ⁰	< 0.50×10 ⁰	< 0.50×10 ⁰
S	< 0.60×10 ⁴	< 0.60×10 ⁴	< 0.60×10 ⁴	< 0.60×10 ⁴
Se	< 0.75×10 ⁰	< 0.75×10 ⁰	< 0.75×10 ⁰	< 0.75×10 ⁰
Sb	< 0.75×10 ⁰	< 0.75×10 ⁰	< 0.75×10 ⁰	< 0.75×10 ⁰
As	< 1.00×10 ⁰	< 1.00×10 ⁰	< 1.00×10 ⁰	< 1.00×10 ⁰

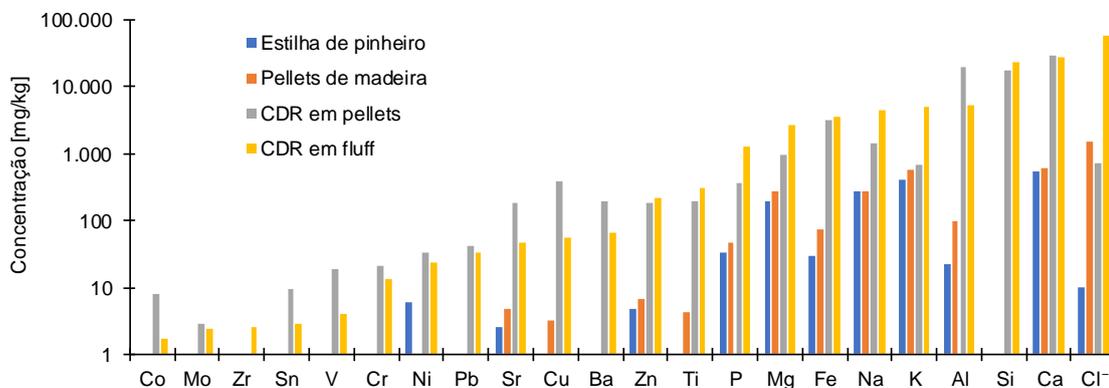


Figura 5.1- Concentração de inorgânicos para os combustíveis utilizados.

Tendo em consideração os valores da concentração de mercúrio, da concentração dos cloretos e do PCI obtidos para os CDR analisados, é possível verificar a classe a que pertencem de acordo com a Norma Portuguesa (NP) 4486, descrita na secção 2.1.1, apesar que, para aplicação real da norma, seria necessário a realização de réplicas e ter em consideração, para cada parâmetro, a medida estatística. Assim, considerando apenas os valores obtidos pela caracterização, obtém-se:

Tabela 5.4- PCI, teor em cloro e teor em mercúrio das tipologias de CDR utilizadas.

Propriedade	Unidade	CDR em pellets	CDR em fluff
PCI	MJ/kg	23,4	27,6
Teor em cloro	% bs	0,071	5,80
Teor em mercúrio	mg/MJ	<0,02	<0,02

Tendo em consideração as classes da Tabela 2.2 e os resultados apresentados na Tabela 5.4, os pellets de CDR podem ser classificados como PCI 2, CI 1 e Hg 1, enquanto que o CDR em fluff como PCI 1, CI 5 e Hg 1.

Relativamente à análise das temperaturas de fusibilidade das cinzas, os resultados encontram-se resumidos na Tabela 5.5. Os testes de fusibilidade das cinzas auxiliam na compreensão do comportamento dos materiais a altas temperaturas, e permitem a determinação de temperaturas que traduzem a tendência das cinzas para a fusão. Este teste serve, essencialmente, para a previsão de fenómenos de *slagging* e *sintering*. Menores temperaturas de fusibilidade, inferiores às encontradas nos reatores de gasificação, estão relacionadas com proporções crescentes de minerais que levam à formação de depósitos e incrustações graves, que podem pôr em causa as instalações de gasificação (Materazzi, 2017a).

Tabela 5.5- Temperaturas de fusibilidade das cinzas da biomassa e CDR utilizados.

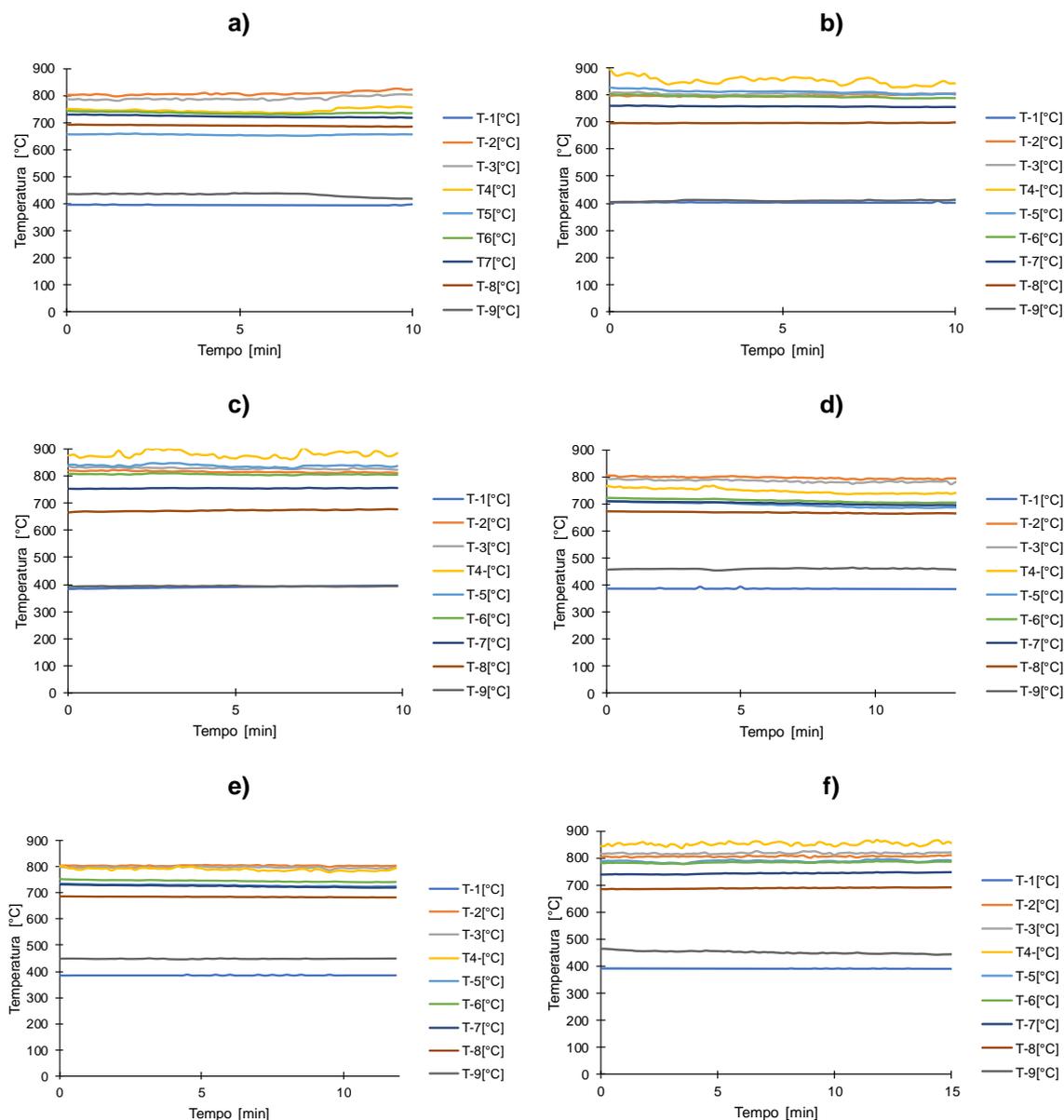
Parâmetro (atmosfera oxidante)	Estilha de pinheiro	Pellets de madeira	CDR em pellets	CDR em fluff
Temperatura de contração inicial [°C]	1020	1140	1200	1140
Temperatura de deformação [°C]	1100	1190	1250	1150
Temperatura de hemisfério [°C]	> 1500	1290	1420	1170
Temperatura de escoamento [°C]	> 1500	1330	1450	1180

Verifica-se que a temperatura de contração inicial é superior nos CDR em pellets e inferior na estilha de pinheiro, verificando-se o mesmo comportamento para a temperatura de deformação. Relativamente às temperaturas de hemisfério e de escoamento, estas foram maiores para a estilha de pinheiro, sendo que as temperaturas foram superiores ao limite detetável, e menores no CDR em fluff. Apesar das pequenas diferenças, os materiais apresentam temperaturas de fusibilidade semelhantes e elevadas, significativamente superiores à temperatura de gasificação, nos ensaios realizados (800 °C).

5.2 PERFIL DE TEMPERATURA

Para verificar o comportamento da temperatura ao longo do tempo, recorreu-se aos dados obtidos a partir dos termopares instalados. A T-1 corresponde ao termopar instalado junto do distribuidor de ar do reator, a T-2 ao instalado no leito, e assim sucessivamente até à T-9, que corresponde ao termopar na exaustão, tal como ilustrado na Figura 4.1. As distâncias dos termopares encontram-se representadas na Figura 4.11.

Os resultados obtidos relativos à gasificação de estilha de pinheiro e co-gasificação de estilha de pinheiro apresentam-se na Figura 5.2.



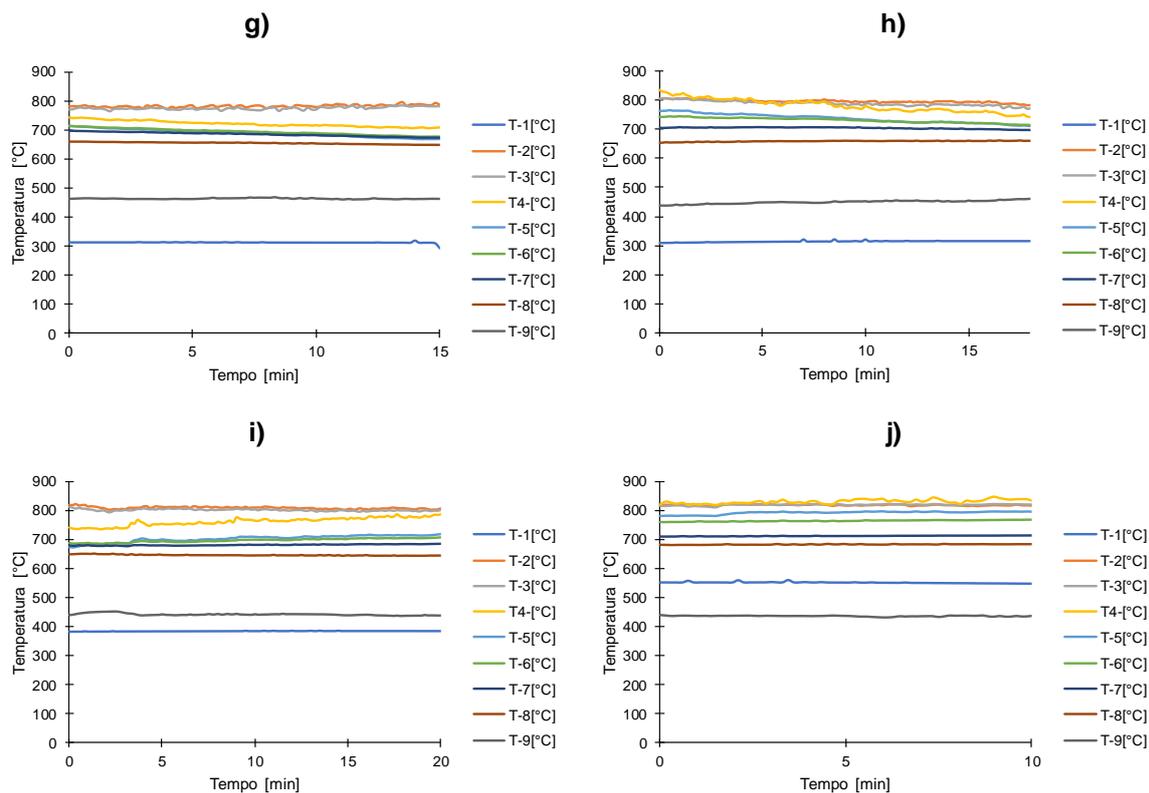
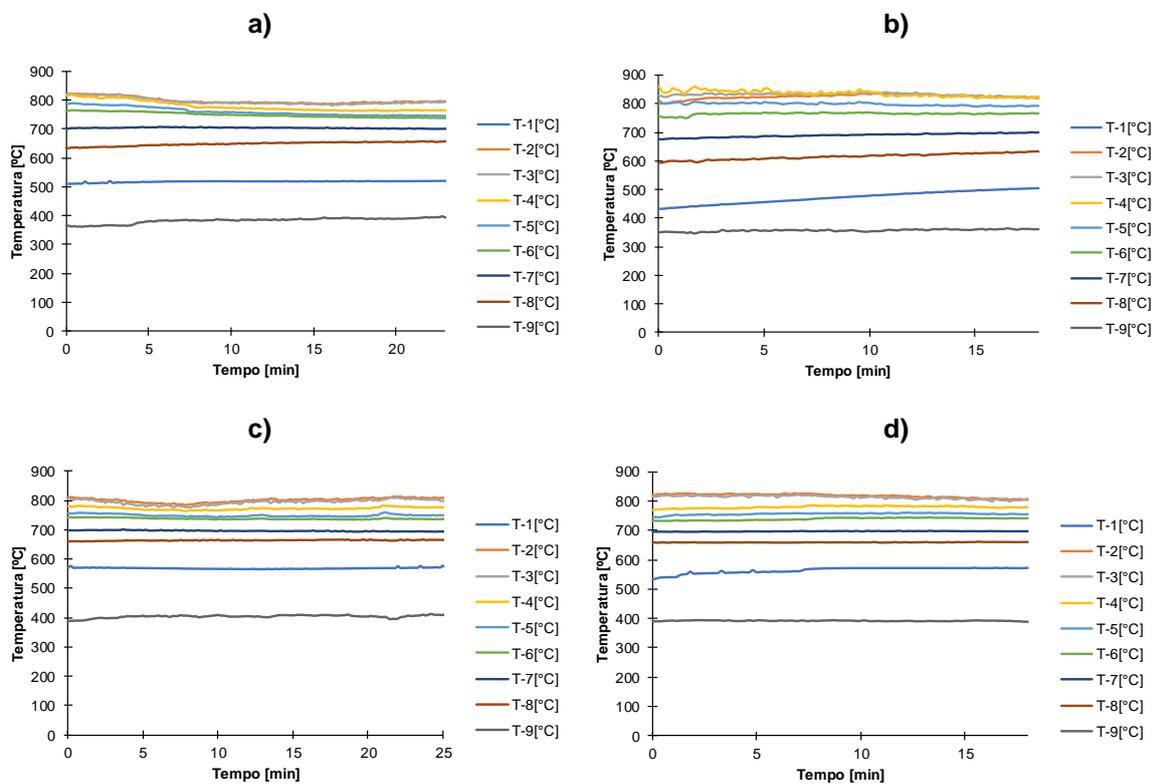


Figura 5.2- Perfis de temperatura das condições a) E-22C0, b) E-30C0, c) E-36C0, d) PE-22C10, e) PE-25C10, f) PE-30C10, g) PE-22C20, h) PE-25C20, i) PE-30C20 e j) PE-30C50.

Relativamente aos perfis de temperatura referentes à gasificação de pellets de madeira e co-gasificação de pellets de madeira e CDR em pellets, estes encontram-se na Figura 5.3.



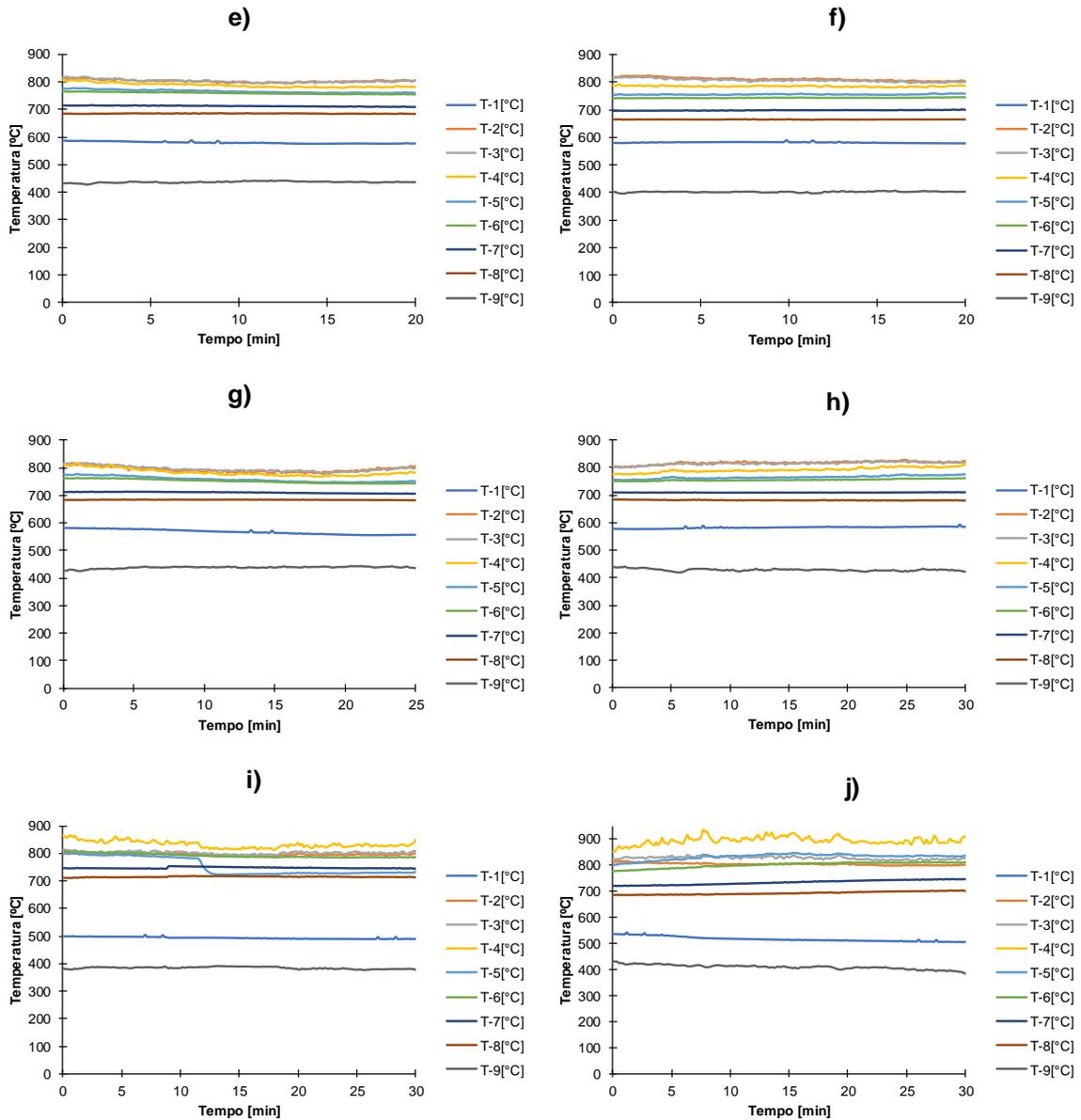
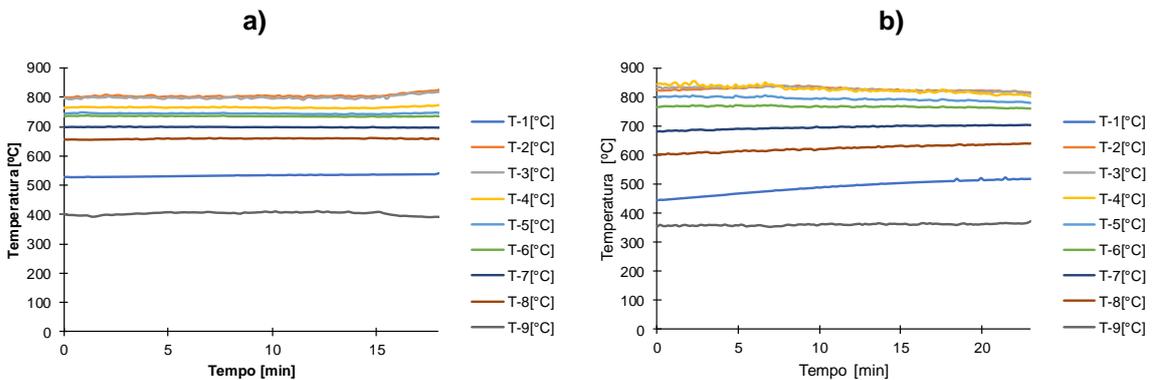


Figura 5.3- Perfis de temperatura das condições a) PM-22C0, b) PM-30C0, c) PM-22C10, d) PM-30C10, e) PM-22C20, f) PM-30C20, g) PM-22C50, h) PM-30C50, i) P-22C100 e j) P-30C100.

A Figura 5.4 apresenta os resultados relativos à co-gasificação de pellets de madeira e CDR em fluff.



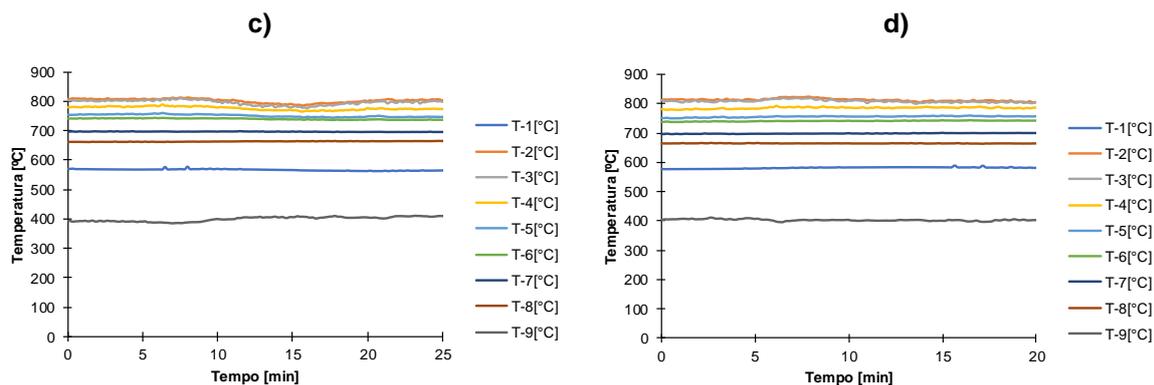


Figura 5.4- Perfis de temperatura das condições a) FM-22C10, b) FM-30C10, c) FM-22C20, d) FM-30C20.

Os perfis de temperatura permitem verificar que as condições foram estáveis, para as diferentes amostragens realizadas, e que a temperatura do leito (T-2) foi mantida constante, próxima dos 800 °C, como pretendido. De forma geral, o reator operou sem problemas para as diferentes condições de forma auto térmica. Importa salientar que a secagem do material a gasificar foi uma fase importante, realizada previamente às experiências, que permitiu evitar altos valores de humidade, que posteriormente impedisse o reator de atingir a temperatura desejada.

Verifica-se ainda que para as RE próximas de 0,3, a temperatura do leito tende a ser ligeiramente superior do que nas condições onde se manteve uma RE próxima de 0,2, que se deveu à maior oxidação, que, por sua vez, provocou uma maior libertação de calor.

5.3 COMPOSIÇÃO DO GÁS PRODUTO

A composição do gás seco para as condições operatórias realizadas encontra-se representada na Figura 5.5.

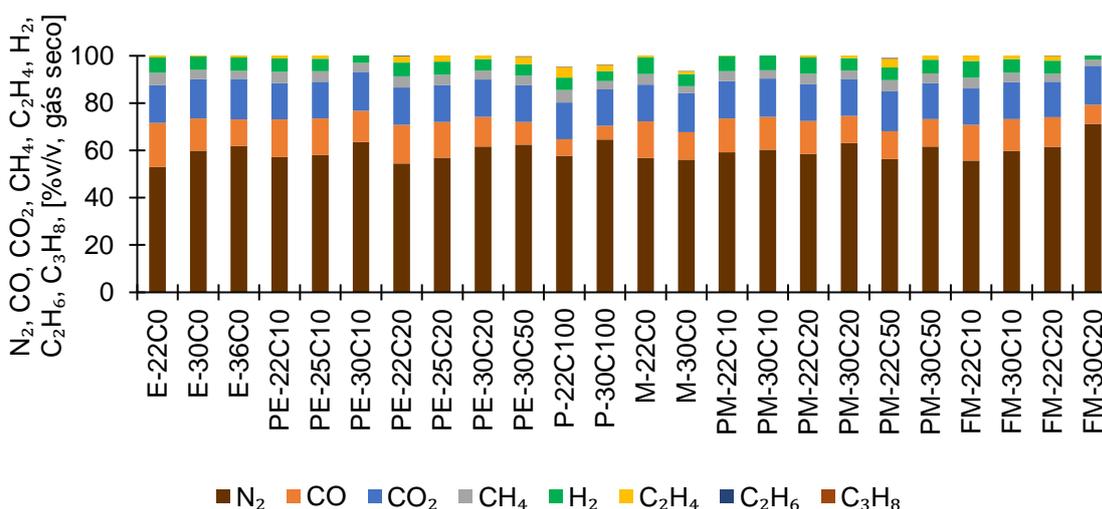


Figura 5.5- Composição do gás seco (CO , CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_4 , H_2 , C_2H_6 , C_3H_8), para as diferentes condições realizadas.

O gráfico da composição dos gases para as condições operatórias testadas mostra que o maior constituinte no gás produto foi o N_2 , já que o agente de gasificação utilizado foi o ar. Este gás variou entre 53,0 e 71,2% v/v. Verifica-se, ainda, que a composição do N_2 tende a aumentar com o aumento

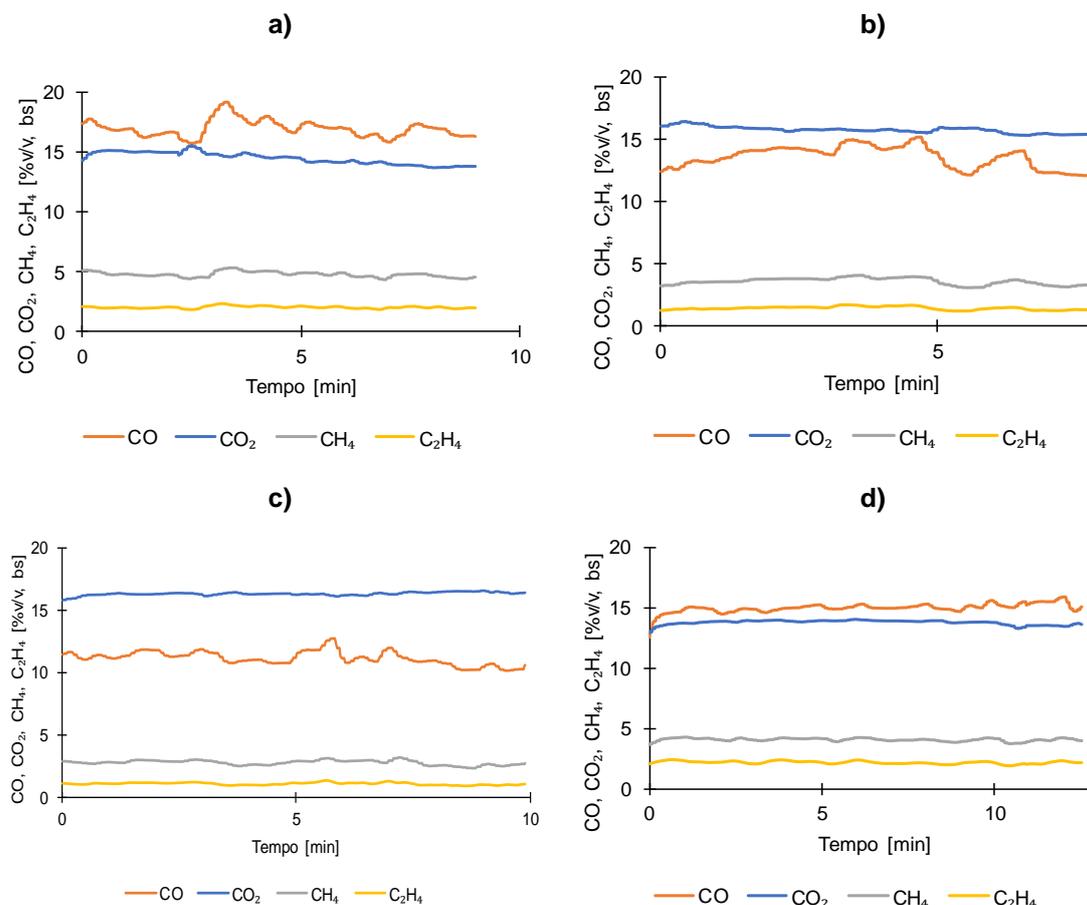
da RE, o que resulta num gás mais diluído, resultando, também, numa redução do CO e CO₂. Apesar de influenciar a redução na concentração destes gases, essa redução é mais acentuada para o CO, pois, além deste fator, o aumento da RE influencia o grau de oxidação e favorece a formação de CO₂.

Olhando para os restantes, os gases maioritários foram o CO, CO₂, CH₄, H₂ e C₂H₄, enquanto que os gases, C₂H₆ e C₃H₈ foram os gases minoritários. A concentração do CO variou entre 5.8 e 18.6% v/v, para as condições P-30C100 e E-22C0, respetivamente; do CO₂ entre 15,0 e 17,2% v/v, obtido nas condições FM-22C20 e E-36C0, respetivamente; do CH₄ entre 2,5 e 5,3% v/v, nas condições FM-30C20 e E-22C0, respetivamente; do H₂ entre 3,0% v/v, para FM-30C20, e 7,1% v/v, em M-22C0; do C₂H₄ entre 1,2% v/v, na condição operatória M-30C0, e 4,4% v/v, na condição P-22C100; do C₂H₆ entre 0,034 e 0,40% v/v, para as condições E-36C0 e PE-22C20, respetivamente e, por fim, a concentração do C₃H₈ variou entre 0% v/v e 0,10% v/v, para as condições E-36C0 e P-22C100, respetivamente.

5.3.1 PERFIL DE COMPOSIÇÃO DO GÁS PRODUTO

O perfil de composição do gás seco analisado para as diferentes condições permite, de forma semelhante ao perfil de temperatura, verificar a estabilidade no processo de gasificação.

Na Figura 5.6 estão representados os perfis de composição para a gasificação de estilha de pinheiro e para a co-gasificação de estilha de pinheiro e CDR em pellets.



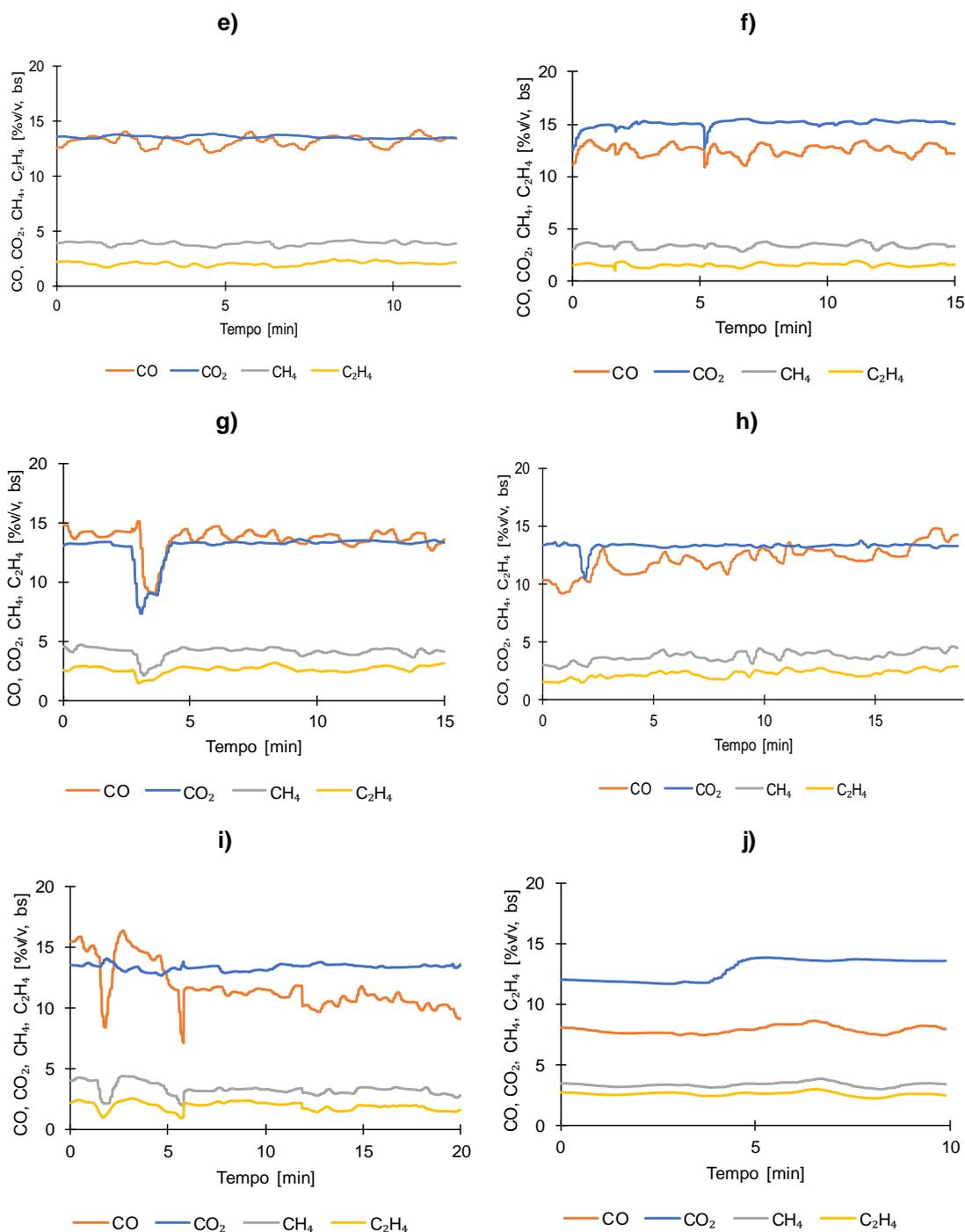
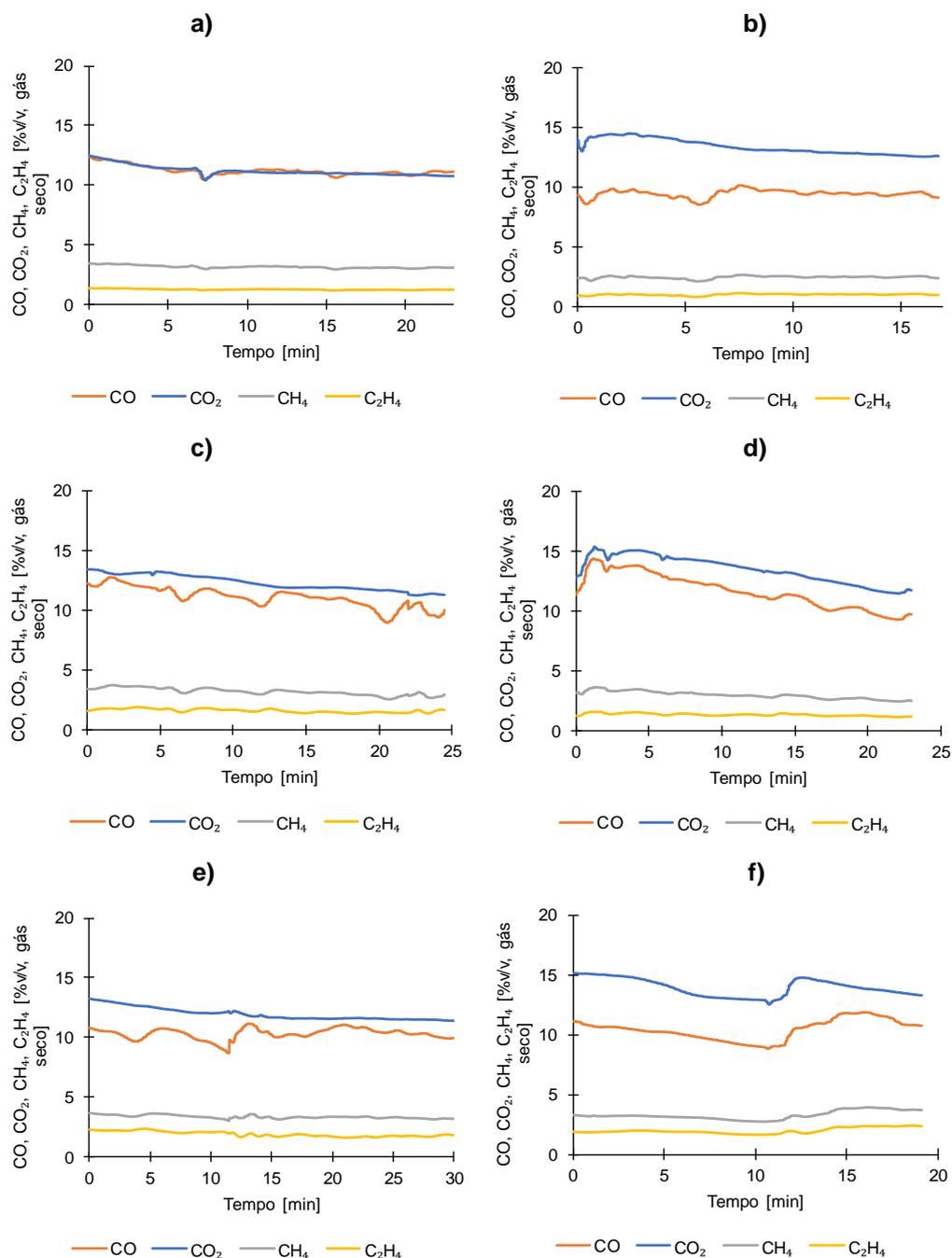


Figura 5.6- Composição do gás seco (CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4) ao longo do tempo de amostragem, para as condições a) E-22C0, b) E-30C0, c) E-36C0, d) PE-22C10, e) PE-25C10, f) PE-30C10, g) PE-22C20, h) PE-25C20, i) PE-30C20 e j) PE-30C50.

Algumas falhas na composição devem-se a falhas na alimentação (por exemplo em f), na Figura 5.6), onde a composição volta ao estado anterior à depressão. Ainda, devido à constante colmatção dos filtros e baixo caudal de amostragem, que levou à entrada de ar, houve dificuldade em recolher informação durante um período mais alargado. Por isso, os perfis de composição de gás foram curtos e relativamente instáveis. Ainda, a instabilidade observada pode também ter sido causada pela heterogeneidade da alimentação, característica de processos de co-gasificação.

Relativamente às condições operatórias de misturas de pellets de madeira e de CDR em pellets, as composições de gás seco ao longo do tempo de amostragem encontram-se representados na Figura 5.7.



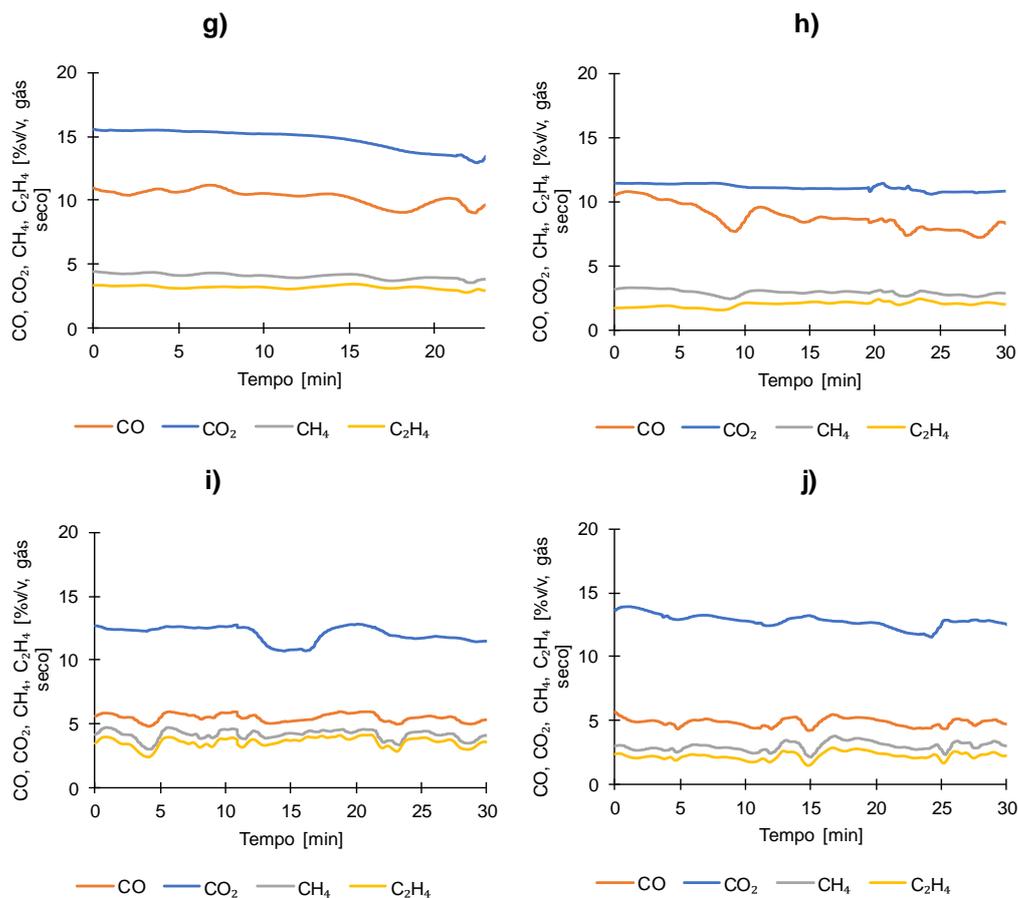


Figura 5.7- Composição do gás seco (CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4) ao longo do tempo de amostragem, para as condições a) M-22C0, b) M-30C0, c) PM-22C10, d) PM-30C10, e) PM-22C20, f) PM-30C20, g) PM-22C50, h) PM-30C50, i) P-22C100 e j) P-30C100.

Verifica-se, pelos gráficos de composição, que as misturas com pellets de madeira apresentaram mais estabilidade do que as resultantes de experiências de gasificação com estilha de pinheiro, o que pode ser explicado pelo facto de não ter sido utilizado um filtro na sonda de amostragem durante os ensaios com pellets de madeira, o que resultou numa recolha de dados de amostragem mais longos, com um caudal mais estável.

Analogamente aos gráficos obtidos para as condições operatórias anteriores, obteve-se, também, a composição de gás seco ao longo do tempo de amostragem para as condições operatórias com misturas de CDR em fluff e pellets de madeira (Figura 5.8). Tal como aconteceu com os ensaios realizados com pellets de madeira e CDR na forma de pellets, os ensaios de gasificação com CDR em fluff permitiram a obtenção de perfis de composição mais longos e estáveis, pela não colocação de filtros na sonda de amostragem. O gráfico c) na Figura 5.8 é muito estável, a partir de 5 minutos de amostragem, comparando com as restantes condições, o que pode ser uma falsa leitura da realidade. Tal pode ter ocorrido devido ao baixo caudal amostrado no equipamento, que acabou por acumular gás durante o intervalo de tempo de amostragem, e o valor obtido representa apenas uma média, tal como o obtido pelos sacos de amostragem.

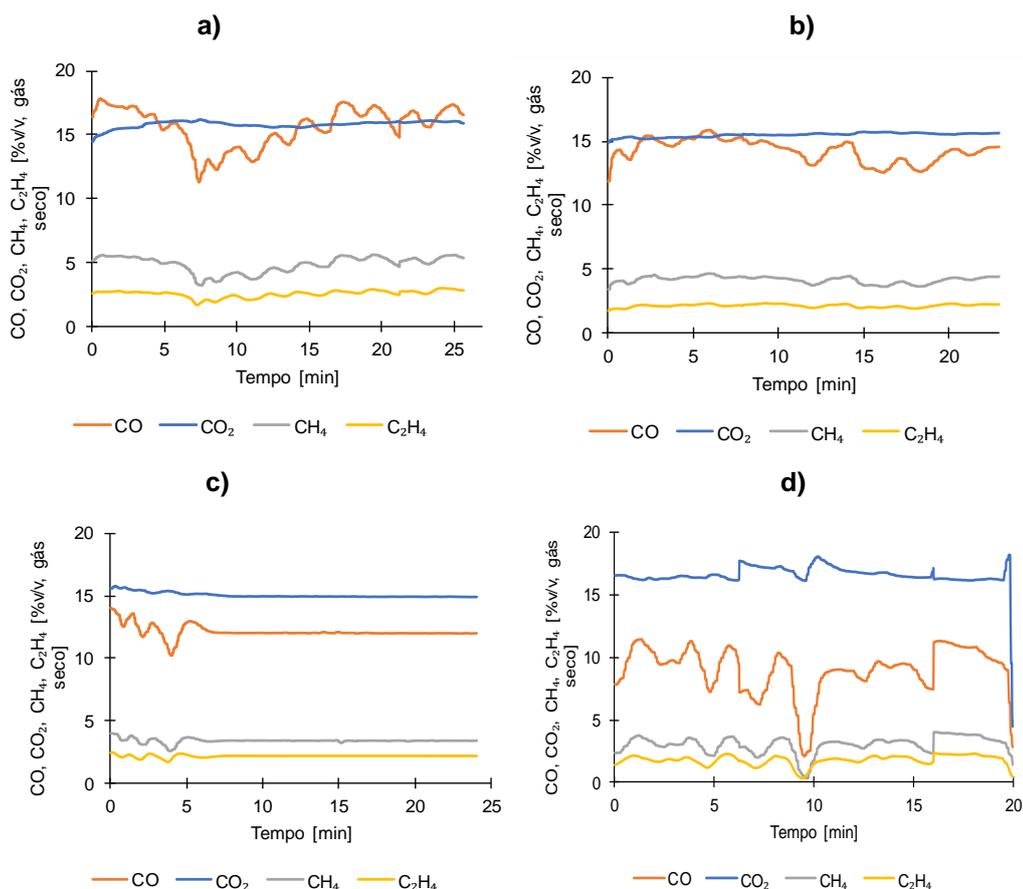


Figura 5.8- Composição do gás seco (CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4) ao longo do tempo de amostragem, para as condições a) FM-22C10, b) FM-30C10, c) FM-22C20 e d) FM-30C20.

De forma geral, os intervalos de amostragem foram relativamente baixos devido à dificuldade de recolher gás para amostragem, face à colmatação constante dos filtros. No entanto, essa questão foi resolvida pela remoção dos mesmos. Ainda, os gráficos mostram perfis relativamente instáveis, devido, maioritariamente, à elevada heterogeneidade do material alimentado.

5.3.2 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO COMBUSTÍVEL

Devido às diferentes concentrações dos gases, os gases maioritários e minoritários considerados foram analisados em separado de forma a facilitar a análise. Ainda, para se compreender o efeito da incorporação de CDR na gasificação de biomassa, os resultados obtidos foram agrupados em 3 grupos: ensaios realizados com misturas de CDR em forma de pellets e estilha de pinheiro (Figura 5.9); misturas de CDR em forma de pellets e pellets de madeira (Figura 5.10) e, por último, a incorporação de CDR na forma de fluff na gasificação de pellets de madeira (Figura 5.11), sendo que os resultados de co-gasificação foram sempre comparados com a gasificação dos materiais combustíveis em separado, exceto quando não foi possível, como o caso da gasificação de CDR em fluff.

De acordo com a Figura 5.9 a), para RE entre 0,22 e 0,23, o aumento da incorporação de CDR levou ao aumento da concentração de C_2H_4 de 1,2 até 4,4% v/v. No entanto, como não foi feito um ensaio de gasificação com 50% m/m para a RE 0,22, os resultados dão a entender que o aumento

de incorporação de CDR até 100% m/m levou ao aumento linear da concentração de C_2H_4 , o que não se verifica pela Figura 5.9 b), onde a concentração vai aumentando até aos 50% com concentração 3,1% v/v, mas, quando é gasificado apenas CDR em pellets, a concentração de C_2H_4 foi inferior. Ainda, existe uma tendência para a redução da concentração do CO, sendo que para a RE entre 0,22 e 0,23 esse valor foi máximo para a incorporação 0% m/m, 18,6% v/v, e mínimo para a gasificação 100% m/m de CDR, com 7,0% v/v. A concentração de H_2 sofreu alterações pouco significativas com a incorporação de CDR, tendo-se obtido o valor máximo para a gasificação de apenas biomassa e valor mínimo para a gasificação de CDR.

Para a RE entre 0,29 e 0,31 (Figura 5.9 b)), o comportamento foi semelhante, onde para a incorporação de CDR 0% m/m, a concentração de C_2H_4 foi de 13,7% v/v e para 100% m/m 5,8% v/v, sendo que, para a gasificação de misturas se verifica um aumento da concentração de C_2H_4 com o aumento de CDR até 50% m/m. Relativamente à concentração de CO, obteve-se a concentração máxima para a gasificação de estilha de pinheiro e mínima na gasificação de pellets de CDR. Quanto à concentração de CH_4 , não se verificam alterações significativas com o aumento da incorporação de CDR, tendo-se obtido valores superiores para RE inferiores.

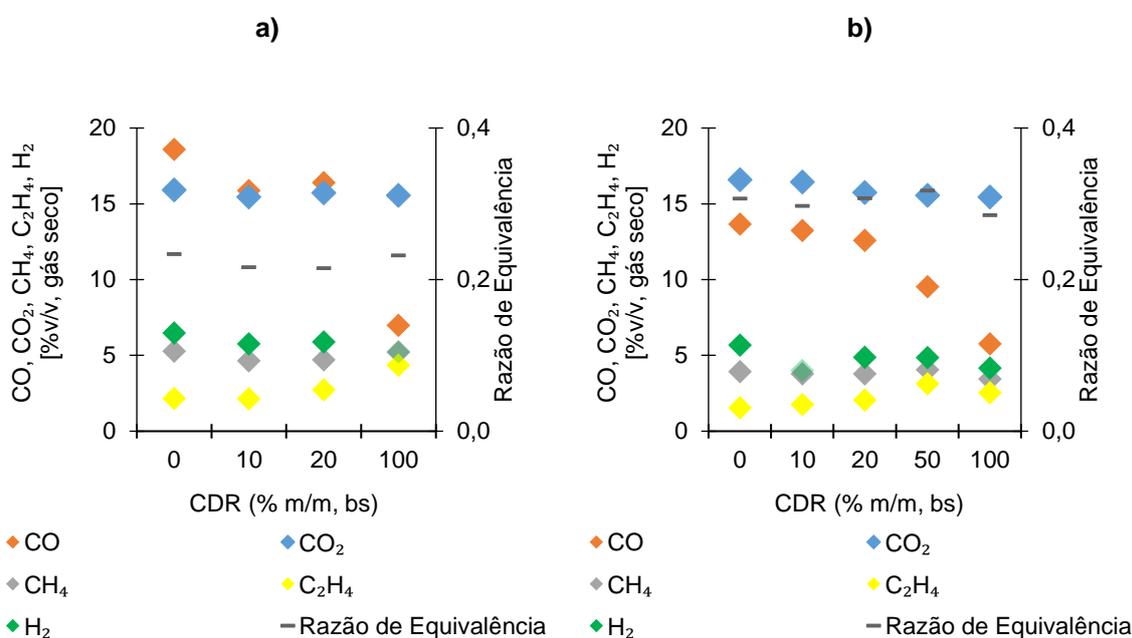


Figura 5.9- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e H_2) para as condições a) E-22C0, PE-22C10, PE-22C20 e PE-22C100 e b) PE-30C0, PE-30C10, PE-30C20, PE-30C50 e P-30C100.

De acordo com a Figura 5.10 a), para RE entre 0,21 e 0,23, tal como se verificou com as misturas de estilha de pinheiro e CDR em pellets, o aumento da incorporação de CDR levou ao aumento da concentração de C_2H_4 de 1,8 para 4,4% v/v e uma redução no CO de 15,5, quando 0% m/m, para 7,0% v/v, para 100% m/m CDR. A concentração de H_2 não apresentou uma relação com o aumento da incorporação de CDR, tendo-se mantido relativamente semelhante até 20% m/m, no entanto, para as incorporações 50 e 100% m/m, o valor das concentrações foi inferior. A concentração de CH_4 sofreu pequenas variações, e houve um ligeiro aumento da concentração de 10 até 100% m/m de CDR.

Para as RE entre 0,29 e 0,31, representadas na Figura 5.10 b), verifica-se, também, o mesmo comportamento observado na Figura 5.9 b). A concentração de C_2H_4 foi de 1,2, para 0% de CDR a 3,0% v/v para 50% m/m de CDR, sendo que quando se gasificou 100% CDR, a concentração foi

ligeiramente inferior à obtida para a incorporação de 50% m/m, com um valor de 2,5% v/v. Houve, ainda, uma redução na concentração de CO de 11,6, quando 0% m/m de CDR, para 5,8% v/v, exceto para a mistura 10% m/m CDR, que obteve um valor superior ao obtido na mistura 0% m/m. Mais uma vez, verifica-se um comportamento não linear do H₂, tendo-se obtido o valor máximo para a incorporação 10%, sendo que, para a mesma percentagem de incorporação, obteve-se também concentração máxima de CO. Tal não foi de acordo com os resultados obtidos na Figura 5.9 b), para 10% m/m de CDR.

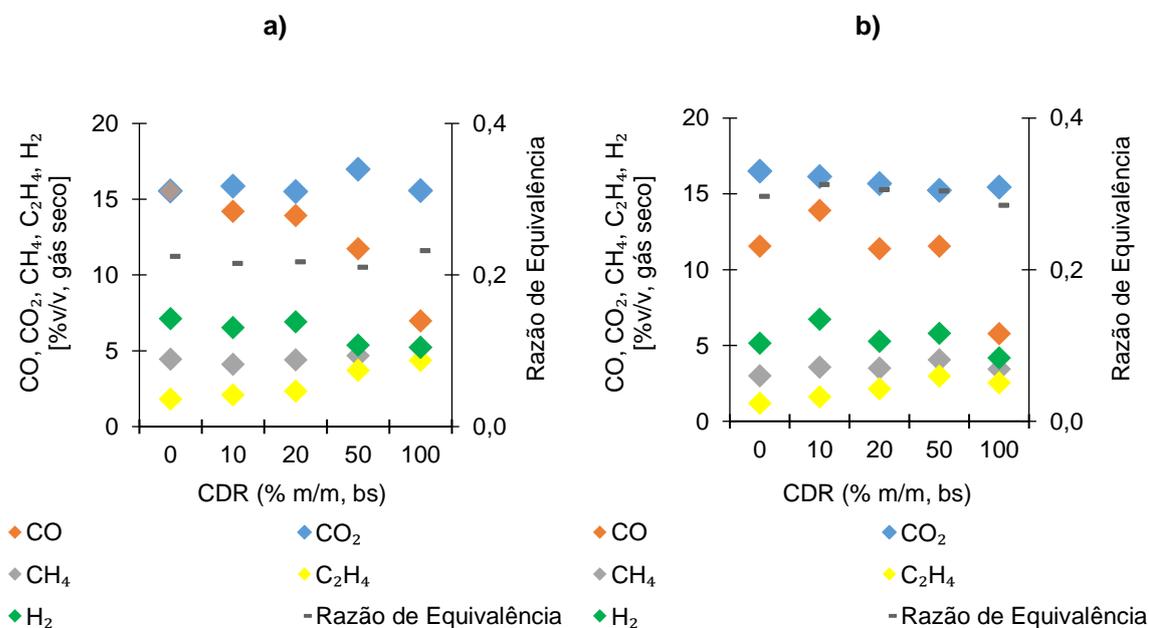


Figura 5.10- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e H₂) para as condições a) M-22C0, PM-22C10, PM-22C20, PM-22C50 e P-22C100, b) M-30C0, PM-30C10, PM-30C20, PM-30C50 e P-30C100.

Relativamente às experiências realizadas com misturas de CDR do tipo fluff e pellets de biomassa (Figura 5.11), os resultados mostram que, para as RE entre 0,17 e 0,22 (Figura 5.11 a)), para o ensaio com maior incorporação de CDR (20% m/m), verificam-se valores de concentração mais baixos de CO com 12,5% v/v, de H₂, 5,5% v/v, de CH₄, com 3,4% v/v, e C₂H₄, com 2,1% v/v, comparando com o ensaio de 10% m/m, no entanto, a diferença obtida entre a incorporação de 10 e 20% m/m pode ter sido, também, influenciada pela diferença entre as RE.

Para a RE entre 0,27 e 0,30, entre a incorporação de CDR de 0 e 10% m/m, verifica-se um aumento nas concentrações dos gases CO, H₂, CH₄ e C₂H₄, no entanto, entre as percentagens 10 e 20% m/m de CDR, verifica-se que as concentrações dos gases foram inferiores para a mistura 20% m/m. Por outro lado, a concentração de CO₂ foi mais baixa para a mistura 10%, com um valor de 15,6% v/v, comportamento inverso aos restantes gases. Os valores obtidos para a mistura 10% m/m, podem, também, ter sido influenciados pela RE obtida (0,27), que foi mais baixa que a obtida para as restantes incorporações testadas (0,30), no entanto, esse fenómeno foi observado, também, na Figura 5.10 b).

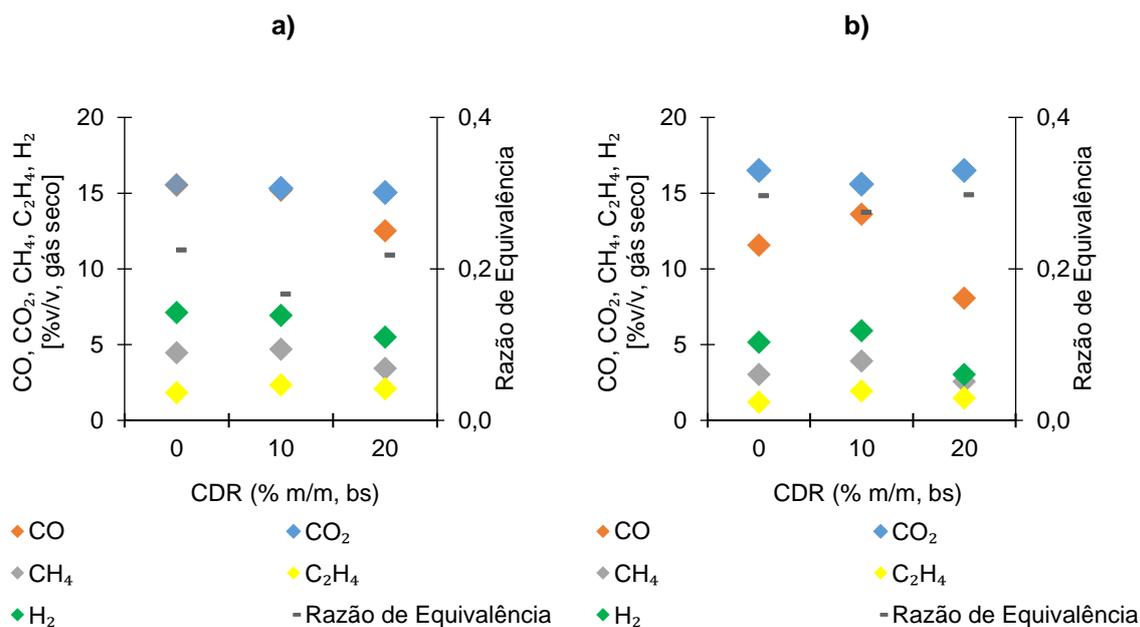


Figura 5.11- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e H₂) para as condições a) FM-22C10, FM-22C20 e b) FM-30C10, FM-30C20.

Relativamente à Figura 5.12, o aumento na incorporação de CDR teve um efeito propulsor na formação de C₂H₆, até 20% m/m de incorporação de CDR, obtendo-se 0,40% v/v para RE entre 0,22 e 0,33, e até 50% m/m para RE entre 0,29 e 0,32, obtendo-se 0,13% v/v. No entanto, quando apenas foi gasificado CDR em pellets, a formação deste composto foi mais baixa, obtendo-se uma concentração mais baixa à obtida na gasificação de biomassa de estilha de pinheiro, obtendo-se 0,15 e 0,057% v/v, para os intervalos da RE 0,22-0,23 e 0,29-0,32, respetivamente. Com menos intensidade, também se verifica uma tendência para o aumento na produção de C₃H₈ com o aumento da incorporação de CDR, com valor máximo de 0,096% v/v para o combustível 100% m/m de CDR em pellets, para RE 0,22-0,23, e de 0,047% v/v para a mistura 50% m/m, para o intervalo da RE 0,29-0,32.

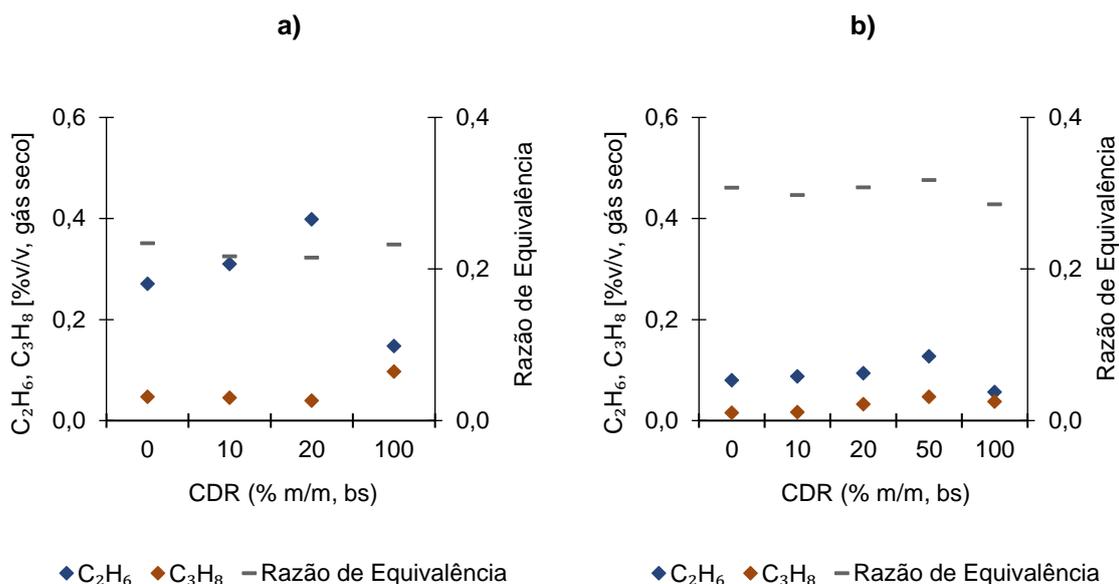


Figura 5.12- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (C₂H₆, C₃H₈) para as condições a) E-22C0, PE-22C10, PE-22C20 e PE-22C100, b) PE-30C0, PE-30C10, PE-30C20, PE-30C50 e P-30C100.

Para os ensaios com misturas de pellets de madeira e CDR em pellets (Figura 5.13), para a RE entre 0,21 e 0,23, os resultados não mostram um comportamento linear para a concentração de C₂H₆ (Figura 5.13 a)), como se observou para misturas com estilha de pinheiro e CDR em pellets na Figura 5.12 a) onde, para 10% m/m, se verificou um valor mais elevado do que o obtido para a mistura 20% m/m de CDR. Relativamente às concentrações obtidas para o gás C₃H₈, os resultados foram consistentes com os obtidos pela mistura de estilha e CDR em pellets, na Figura 5.12 a), onde se observa uma tendência para aumentar a sua concentração com o aumento da incorporação de CDR, onde a concentração mais elevada foi obtida para os 100% m/m de CDR, 0,097% v/v.

Para a RE entre 0,29 e 0,31 (Figura 5.13 b)), a concentração de C₂H₆ foi máxima para 50% m/m de incorporação de CDR, sendo que a concentração teve um comportamento crescente dos 0% até aos 50% m/m de CDR, no entanto, para a gasificação de 100% m/m de CDR obteve-se o valor mínimo, tal como o que se verificou na Figura 5.12 b). O gás C₃H₈ teve um comportamento semelhante, no entanto, a concentração foi superior para os 100% m/m de CDR, com uma concentração de 0,0372% v/v.

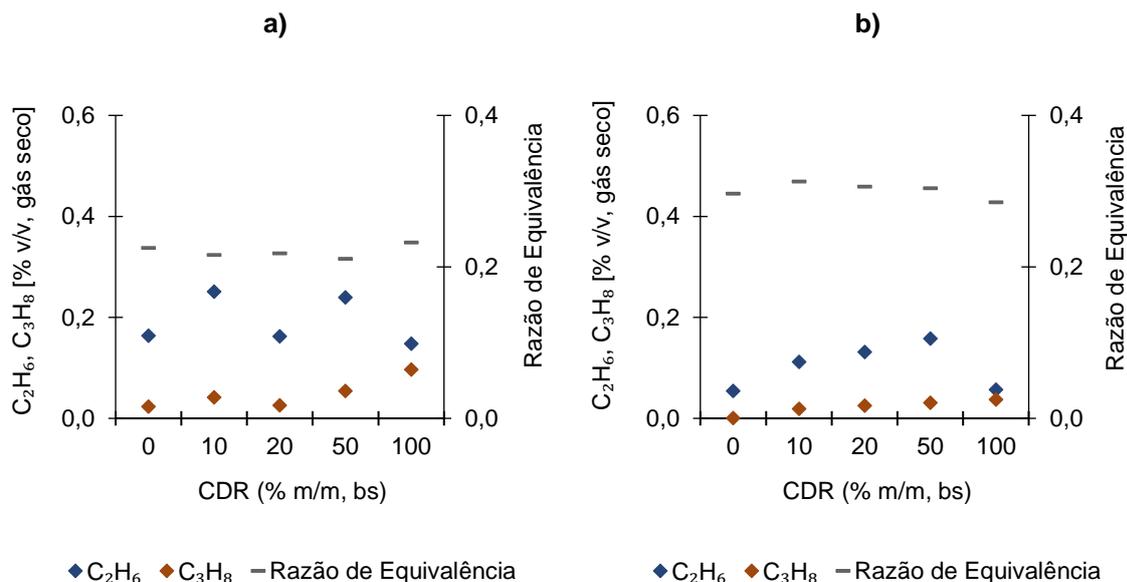


Figura 5.13- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (C_2H_6 , C_3H_8) para as condições a) M-22C0, PM-22C10, PM-22C20, PM-22C50 e P-22C100, b) M-30C0, PM-30C10, PM-30C20, PM-30C50 e P-30C100.

De acordo com a Figura 5.14, para a RE entre 0,17 e 0,22, verifica-se que, ao contrário do observado anteriormente, a concentração de C_3H_8 reduziu com o aumento da incorporação de CDR, sendo que as concentrações obtidas foram relativamente mais baixas às obtidas com misturas de CDR em pellets. A concentração de C_2H_6 foi superior para a percentagem de CDR de 10%, verificando-se o mesmo que o reportado pela Figura 5.13 a). Os resultados referentes ao intervalo da RE entre 0,27 e 0,31, mostram o mesmo comportamento para os gases C_2H_6 , C_3H_8 , que o obtido para o intervalo 0,17-0,22.

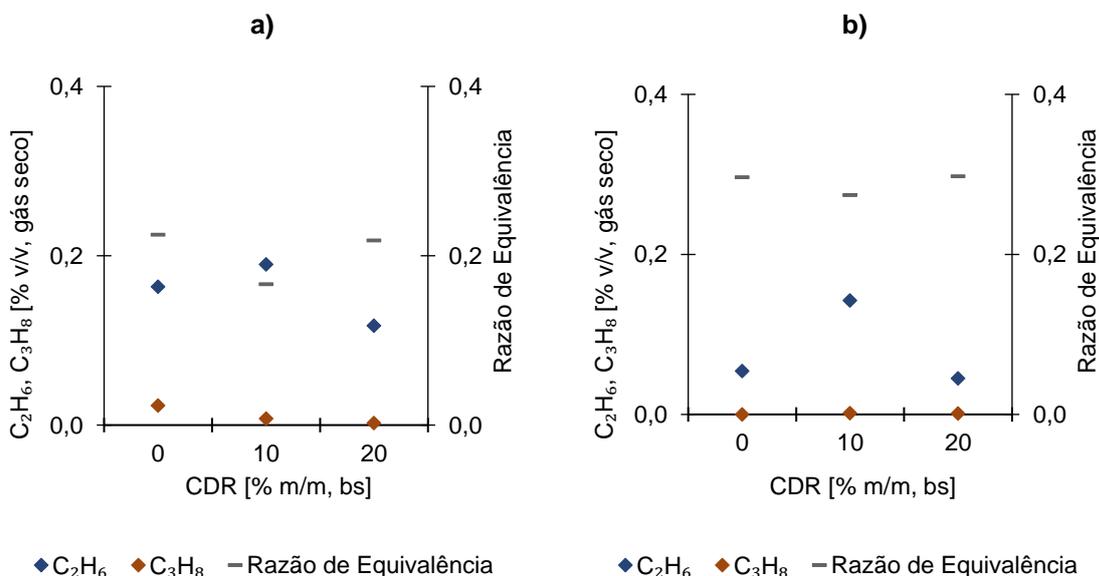


Figura 5.14- Efeito da composição do combustível na composição do gás seco (C_2H_6 , C_3H_8) para as condições a) FM-22C10, FM-22C20 e b) FM-30C10, FM-30C20.

Assim, de forma geral, os resultados foram consistentes para os dois intervalos distintos de RE, no entanto, para valores mais elevados obteve-se uma menor concentração dos gases H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ e CO, quando comparado com os valores obtidos para RE entre 0,17 e 0,22. Ainda, para as diferentes misturas realizadas, destaca-se a formação de C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₈ e a redução de CO, com o aumento da incorporação de CDR, consistente com a literatura (Wilk e Hofbauer, 2013) (Pinto *et al.*, 2014) (Bhoi *et al.*, 2018) (Wilk e Hofbauer, 2013) (Aznar *et al.*, 2006) (Robinson, 2015) e que pode ser ou não vantajoso, dependendo das aplicações do gás produto. Em Narobe *et al.* 2014, os resultados foram semelhantes aos observados, onde as tendências mais visíveis da composição de gás seco foram a redução de CO₂ e CO e o aumento simultâneo das frações de etano e etileno, ao elevar o conteúdo de plástico na razão de mistura, que foi explicado pela mudança das reações predominantes de descarboxilação, característica da biomassa lignocelulósica, para as de *cracking*.

Além disso, é possível verificar que ocorreram fenómenos não lineares na co-gasificação de biomassa e CDR, reconhecidos, também, noutros estudos (Wilk e Hofbauer, 2013) (Jakab, Várhegyi e Faix, 2000) (Ahmed, Nipattummakul e Gupta, 2011), e que seriam facilmente ignorados se fossem apenas realizados ensaios de gasificação com materiais na forma pura, e depois adicionada a contribuição de cada matéria-prima de acordo com a razão de peso na mistura, como acontece com alguns estudos de co-gasificação já realizados, nomeadamente a partir de modelos (Eghtedaei *et al.*, 2017), como se verifica pelos resultados esperados em Wilk and Hofbauer, 2013 e em Ahmed, Nipattummakul and Gupta, 2011.

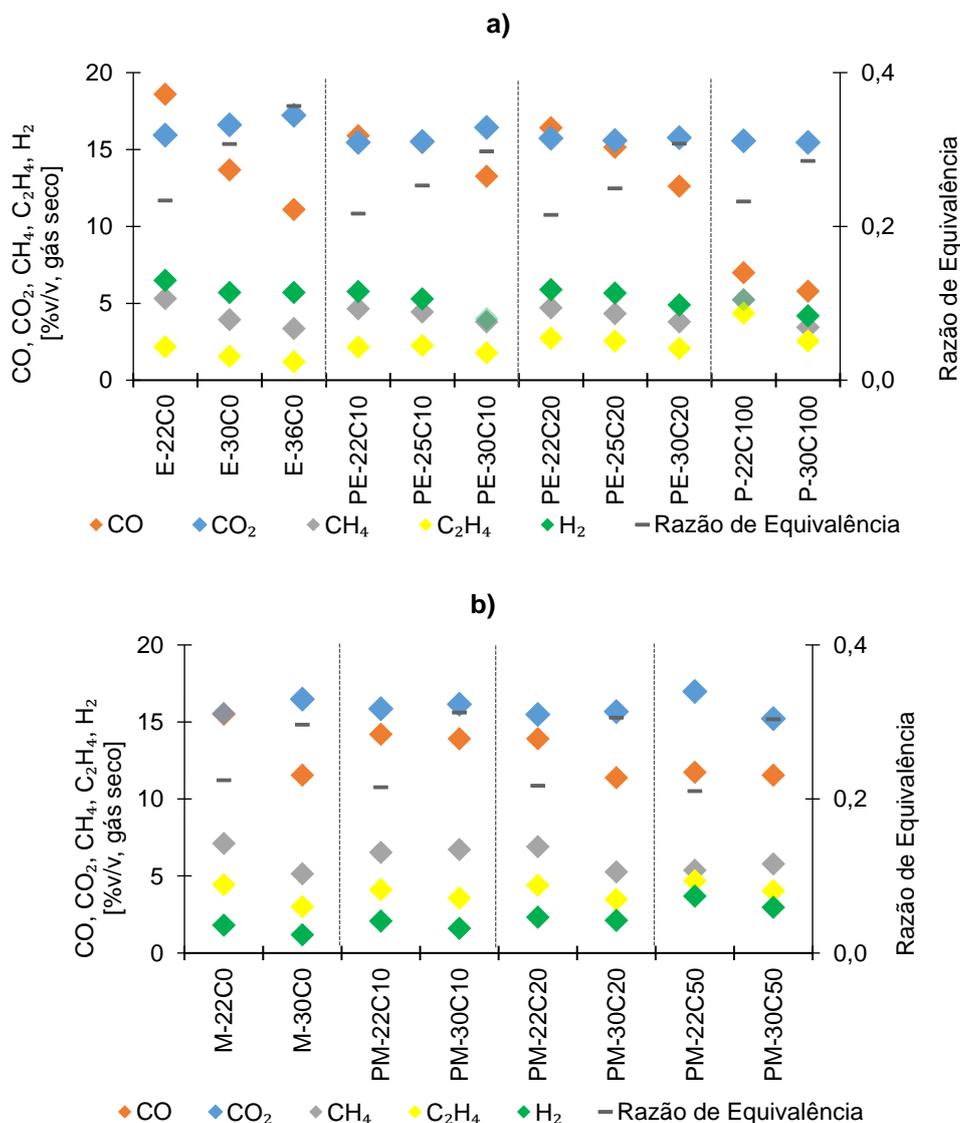
Esse comportamento distinto, que ocorre entre as misturas e a gasificação de combustíveis em separado, mostra a existência de interações com a incorporação de CDR na gasificação de biomassa. Jakab, Várhegyi e Faix, 2000 estudaram a decomposição térmica de polipropileno (PP) na presença de pó de madeira para compreender o comportamento pirolítico da mistura desses componentes. Verificaram que a fase principal de desvolatilização da madeira ocorria a uma temperatura mais baixa que a do polipropileno, levando à formação de *char* antes da decomposição do PP. A presença de *char* mostrou ter um efeito significativo na distribuição do produto e que influenciou a transferência inter e intramolecular de hidrogénio durante o mecanismo de decomposição radical dos polímeros, resultando em comportamentos diferentes entre materiais e misturas puras, e esse efeito dependeu do tipo de polímero utilizado (Jakab, Várhegyi e Faix, 2000). Resultados semelhantes deste estudo foram, também, obtidos por Berrueco *et al.*, 2014, que concluíram a existência de um efeito sinérgico na deposição do Polietileno (PE) e pó de pinho, possivelmente devido à existência de partículas de *char*, resultantes da pirólise de pó de pinho (Berrueco *et al.*, 2004). Os resultados obtidos por estes autores poderão explicar os resultados obtidos.

Apesar dos estudos enumerados explicarem as diferenças ocorridas entre os materiais de forma isolada e os obtidos na co-gasificação, não ocorreu de forma geral a produção de H₂ com o aumento da incorporação de CDR, como apontado em alguns estudos de co-gasificação de biomassa e plástico (Pinto, Franco, Andreã, *et al.*, 2002). Tal pode ser explicado pelo facto de se ter usado um material que resulta de uma mistura de diferentes componentes, e não só de plástico, e os plásticos presentes são de diferentes tipos e não só um em particular. Em Wilk and Hofbauer, 2013 não se verifica a produção de H₂ para misturas de plásticos a partir RU, até 50%, e a sua produção não é linear, semelhante aos resultados obtidos.

5.3.3 EFEITO DA RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA

Apesar do principal objetivo do trabalho desenvolvido ser analisar a influencia da incorporação de CDR, é também importante mostrar que os resultados se replicam para diferentes RE, adicionando mais credibilidade aos resultados. Assim, como para cada condição de mistura foram realizados ensaios para diferentes RE, é possível verificar também o efeito deste parâmetro operacional na composição do gás. Os resultados foram agrupados consoante a mistura realizada e, mais uma vez, foi feita uma análise para os gases maioritários (Figura 5.15) e depois minoritários (Figura 5.16).

Verifica-se que o aumento da RE promoveu uma maior concentração de CO_2 e uma diminuição acentuada na concentração de CO , mas também de CH_4 , C_2H_4 , H_2 , C_2H_6 e C_3H_8 , refletindo a crescente relevância das reações de combustão em decorrência da maior disponibilidade de O_2 , como também observado noutros estudos (Pio, Tarelho e Matos, 2017) (Lv *et al.*, 2004). Tal foi verificado com mais clareza nos ensaios realizados com estilha, pois foram realizadas 3 variações na RE para três composições do combustível, 0, 10 e 20% m/m (Figura 5.15 a)), no entanto, para as restantes condições também é possível verificar a influencia deste parâmetro.



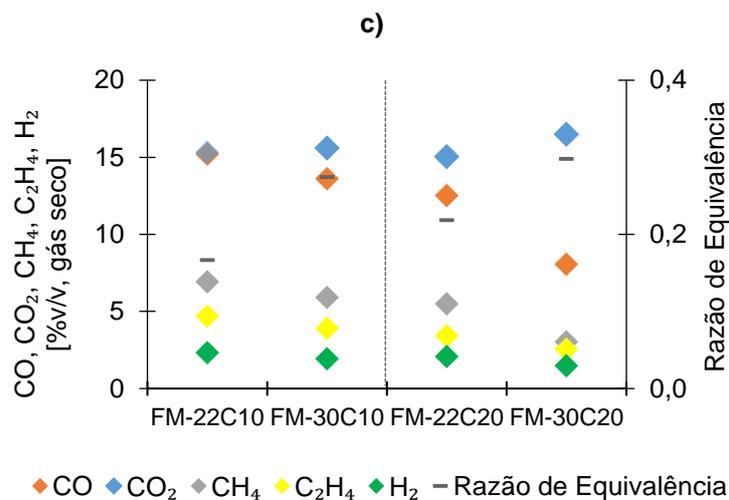
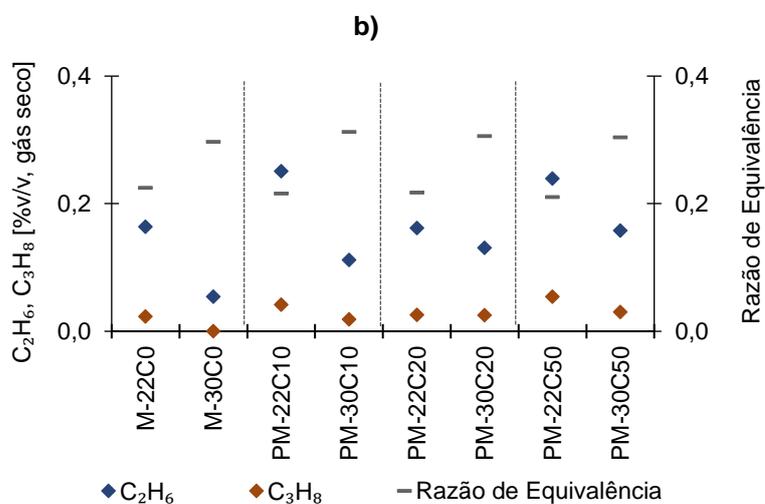
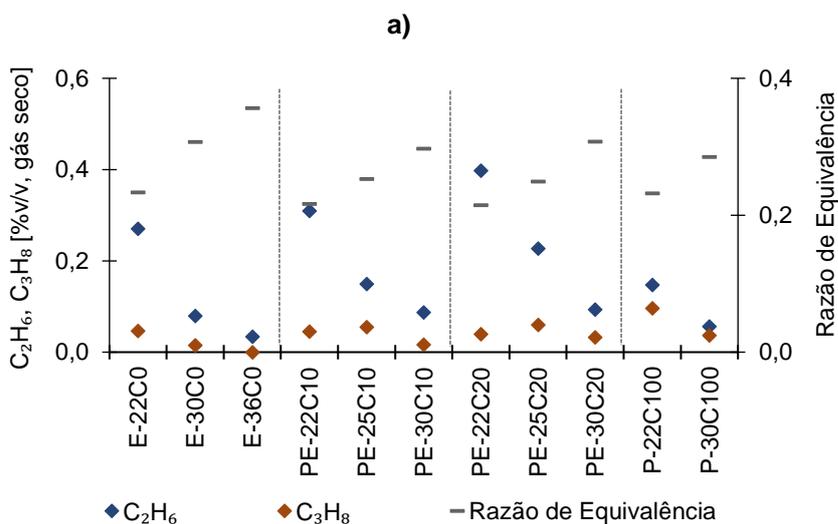


Figura 5.15- Efeito da RE na composição do gás seco (CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, H₂), para as condições a) E-22C0, E-30C0, E-36C0, PE-22C10, PE-25C10, PE-30C10, PE-22C20, PE-25C20, PE-30C20, P-22C100 e P-30C100; b) PM-22C10, PM-30C10, PM-22C20, PM-30C20, PM-22C50 e PM-30C50 e c) FM-22C10, FM-30C10, FM-22C20 e FM-30C20.



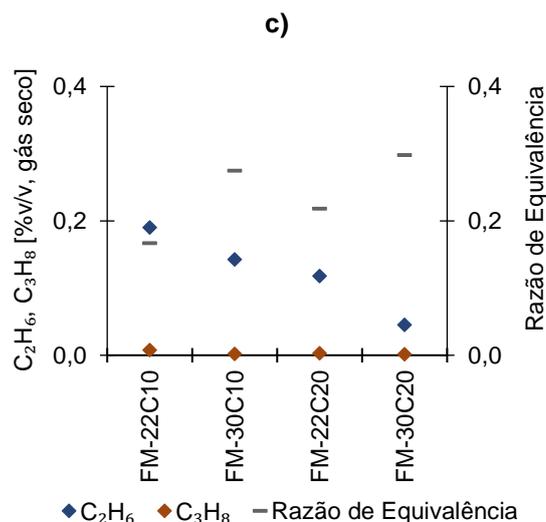


Figura 5.16- Efeito da RE na composição do gás seco (C₂H₆, C₃H₈) para as condições a) E-22C0, E-30C0, E-36C0, PE-22C10, PE-25C10, PE-30C10, PE-22C20, PE-25C20, PE-30C20, P-22C100 e P-30C100; b) PM-22C10, PM-30C10, PM-22C20, PM-30C20, PM-22C50 e PM-30C50 e c) FM-22C10, FM-30C10, FM-22C20 e FM-30C20.

5.3.4 EFEITO DO TIPO DE BIOMASSA

Considerando que foram executados ensaios com a mesma percentagem de incorporação de CDR, para RE semelhantes, mas utilizando duas tipologias de biomassa, é possível comparar os resultados obtidos e verificar a influência deste parâmetro na composição do gás.

Com base na Figura 5.17 a), é possível verificar que, à exceção das condições PE-30C10/PM-30C10 e PE-30C50/PM-30C50, a concentração de CO foi superior para a gasificação/co-gasificação de estilha, sendo este gás o que apresenta diferenças de concentração mais significativas entre tipologias de biomassa. Relativamente à concentração de CO₂ no gás produto, esta foi relativamente semelhante entre as misturas realizadas com estilha de pinheiro e pellets de madeira, no entanto, foi maioritariamente superior para a gasificação/co-gasificação de estilha, com exceção das PE-22C10/PM-22C10. As concentrações de CH₄ e C₂H₄ também foram maiores na estilha de pinheiro. Ao contrário dos restantes gases, a concentração de H₂ é maior para os pellets de biomassa, no entanto, isso não se verifica entre as condições E-30C0/M-30C0.

Em relação à Figura 5.17 b) pode-se concluir que C₂H₆ e C₃H₈ foram, também, maiores para a estilha de pinheiro.

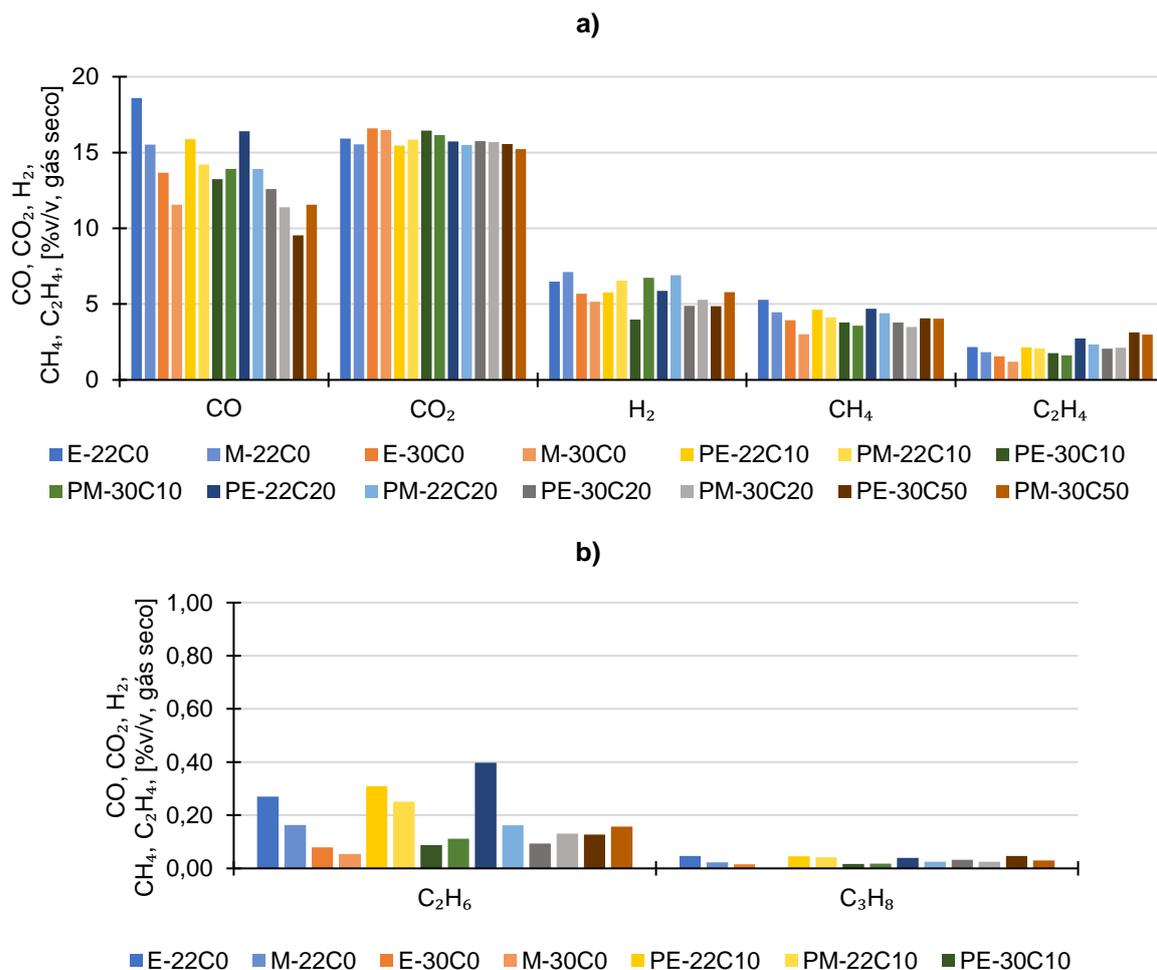


Figura 5.17- Efeito do tipo de biomassa na composição do gás seco a) CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ e b) C₂H₆, C₃H₈.

Os resultados sugerem que o tipo de biomassa influencia as interações entre a biomassa e o CDR, afetando a composição do gás produto, e que as diferenças analisadas para as duas tipologias de biomassa foram decrescendo à medida que comparamos as condições para uma percentagem de incorporação de CDR superior, já que a influência da biomassa é cada vez menor. Para a incorporação 50% m/m de CDR não é tão relevante a biomassa utilizada.

A diferença verificada pode ser explicada pelas dimensões e densidades das partículas do material, que poderão ter tido um efeito na distribuição de massa e calor, afetando a composição do gás produto. Por outro lado, olhando para a composição elementar entre as duas tipologias de biomassa na Tabela 5.1, é verificável que os pellets de madeira apresentam uma composição semelhante à obtida na estilha de pinheiro, verificando-se apenas um valor ligeiramente superior de C e ligeiramente inferior de O nos pellets de madeira. Por apresentar menos O, para se obter a mesma RE para o mesmo caudal de ar, foi necessário introduzir menos pellets de madeira no reator, resultando numa maior diluição por azoto, e, por consequência, levando a menores concentrações de outros gases na mistura. Esta explicação é confirmada pelos caudais obtidos pela Tabela 4.1 e pela Figura 5.5, que mostra que a concentração de N₂ foi superior para a gasificação de estilha.

Ainda, seria expectável que se observassem diferenças entre as duas tipologias devido ao elevado teor de humidade na estilha de pinheiro, comparando com os pellets de madeira, e que levasse ao aumento o teor de H₂ porque a reação *water gas-shift* (reação 7, na Tabela 3.1) seria

favorecida, devido ao consumo de CO de forma a produzir CO₂ e H₂, e que o conteúdo dos hidrocarbonetos CH₄ e C₂H₄ diminuiria com o aumento da quantidade de água, como resultado de reações *reforming* com vapor (reações 8-11, na Tabela 3.1). No entanto, tal não se verifica.

5.3.5 EFEITO DO TIPO DE CDR

De acordo com os resultados obtidos pela Figura 5.18, as diferenças entre a composição dos gases com a gasificação de misturas de CDR em fluff e CDR em pellets são pouco significativas e verifica-se que quanto maior a incorporação de CDR mais se acentua a diferença, o inverso do que se verificou com a influência da biomassa, o que seria expectável devido ao aumento da relevância deste material. Ainda, foi mais fácil identificar as diferenças no caso da biomassa, pois a percentagem de biomassa nas misturas foi predominante, enquanto que com os CDR apenas é possível comparar as misturas 10 e 20%, na qual a presença de biomassa é mais significativa, tornando difícil avaliar a influência do CDR de forma clara.

O CDR na forma de fluff apresentou uma menor concentração de CO no gás produto, exceto quando se compara as condições PM-22C10/FM-22C10, mas pode ser explicado pela baixa RE obtida experimentalmente na condição da FM-22C10, que levou a um menor estado de oxidação. Quanto ao CO₂, obteve-se uma concentração inferior para o fluff, exceto para a RE 0,30 e mistura 20% CDR. Mais uma vez, para o H₂ verifica-se uma menor concentração no fluff, exceto quando se compara as condições PM-22C10/FM-22C10, mas pode ser explicado pela baixa RE obtida experimentalmente na condição da FM-22C10, que levou a um menor estado de oxidação, tal como aconteceu com o gás CO. Os gases CH₄ e C₂H₄ tiveram uma concentração superior para o fluff nas misturas 10 e superior para os pellets nas misturas 20% m/m. Por fim, os gases C₂H₆ e C₃H₈ apresentam uma maior concentração no CDR em pellets.

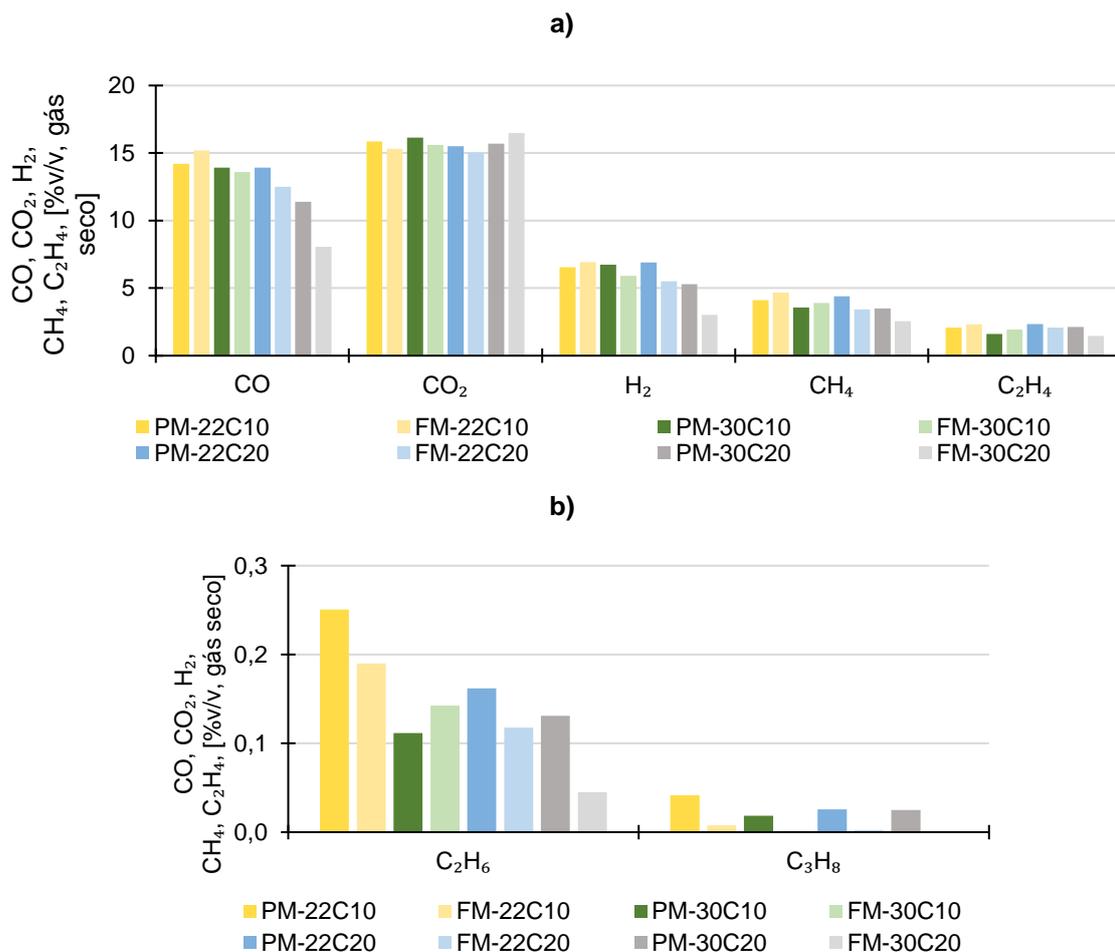


Figura 5.18- Efeito do tipo de biomassa na composição do gás seco a) CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ e b) C₂H₆, C₃H₈.

Com base na composição dos CDR apresentada na Tabela 5.1, era expectável que o CDR em fluff resultasse num gás com melhores características, nomeadamente como resultado do maior teor em carbono e hidrogénio, no entanto, não se verifica. A não conformidade pode ser explicada pela elevada heterogeneidade dos materiais, que resultaram numa caracterização com elevado erro associado, e as pequenas diferenças encontradas na caracterização dos reagentes não são suficientes para prever a qualidade do gás produto. Além disso, as diferenças observadas não são suficientemente significativas, de forma a se poder concluir sobre o efeito da tipologia de CDR na composição do gás produto.

5.4 PARÂMETROS DE DESEMPENHO

De forma a avaliar a performance do processo de gasificação, para cada condição operatória testada foram determinados: o PCI, a EGA e ECC (Figura 5.19) e o $Y_{\text{gás seco}}$ (Figura 5.20) do gás produto.

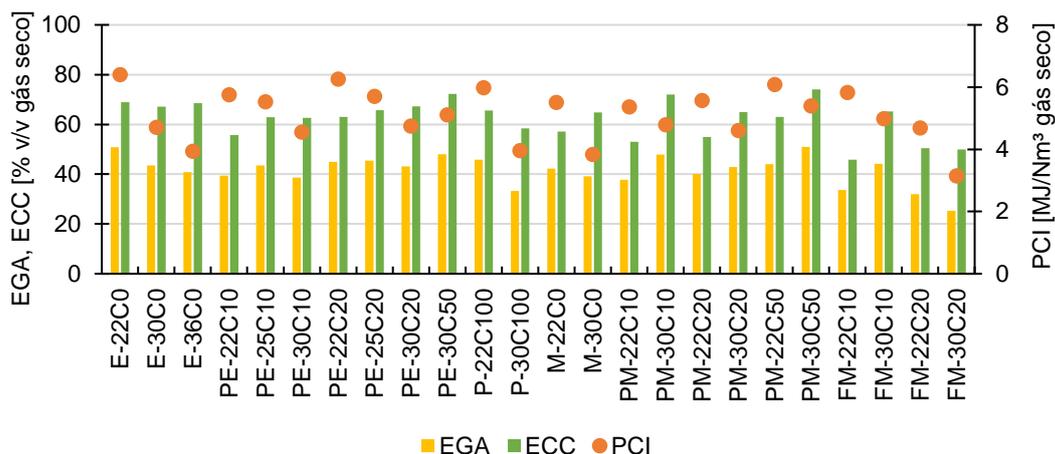


Figura 5.19- Parâmetros de desempenho PCI, EGA e ECC para as experiências de gasificação.

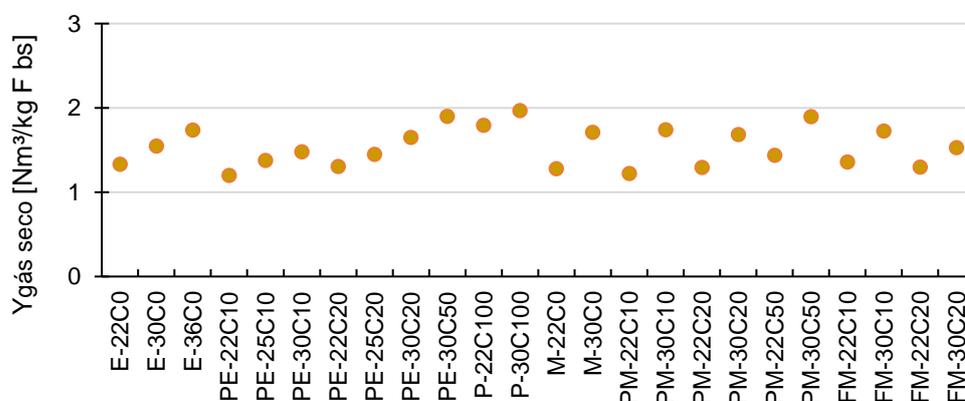


Figura 5.20- Parâmetro de performance $Y_{\text{gas seco}}$ para as experiências de gasificação.

O PCI variou entre 3,1 e 6,4 MJ/Nm³ para as condições FM-30C20 e E-22C0; a EGA entre 25 e 51% v/v para FM-30C20 e PM-30C50, respetivamente, a ECC entre 46 e 74% v/v, para FM-22C10 e PM-30C50, respetivamente, e a $Y_{\text{gas seco}}$ entre 1,2 e 2,0 Nm³/kg F, para as condições operatórias PE-22C10 e P-30C100, respetivamente.

Os resultados foram de seguida divididos de forma semelhante ao realizado na análise da composição do gás produto, de forma a avaliar-se o efeito da composição do combustível, da RE, do tipo de biomassa e do tipo de CDR, nos parâmetros de desempenho, anteriormente enumerados.

5.4.1 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO COMBUSTÍVEL

Pela Figura 5.21 a), é possível verificar que o PCI, a EGA e ECC diminuíram de 0 para 10% m/m de CDR, no entanto, até 50% m/m aumentam. Para a gasificação de CDR, os parâmetros são inferiores aos obtidos para a gasificação de biomassa. Verifica-se que os resultados são consistentes para os 2 intervalos de RE considerados.

A produção de gás seco, Figura 5.21 b), aumentou com a incorporação de CDR e é máxima para a gasificação de CDR e, mais uma vez, verifica-se um comportamento semelhante para os dois intervalos distintos de RE. Uma maior produção de gás não resulta necessariamente num gás com

maior PCI, já que o gás formado pode ter um PCI baixo, o que está de acordo com a composição dos gases obtida, pois para a gasificação de 100% m/m de CDR a concentração de CO foi significativamente inferior. Ainda, o comportamento das eficiências é semelhante ao observado na composição dos gases C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_8 , o que sugere que o aumento da concentração destes gases, com o aumento da incorporação de CDR, teve como efeito direto o aumento das eficiências.

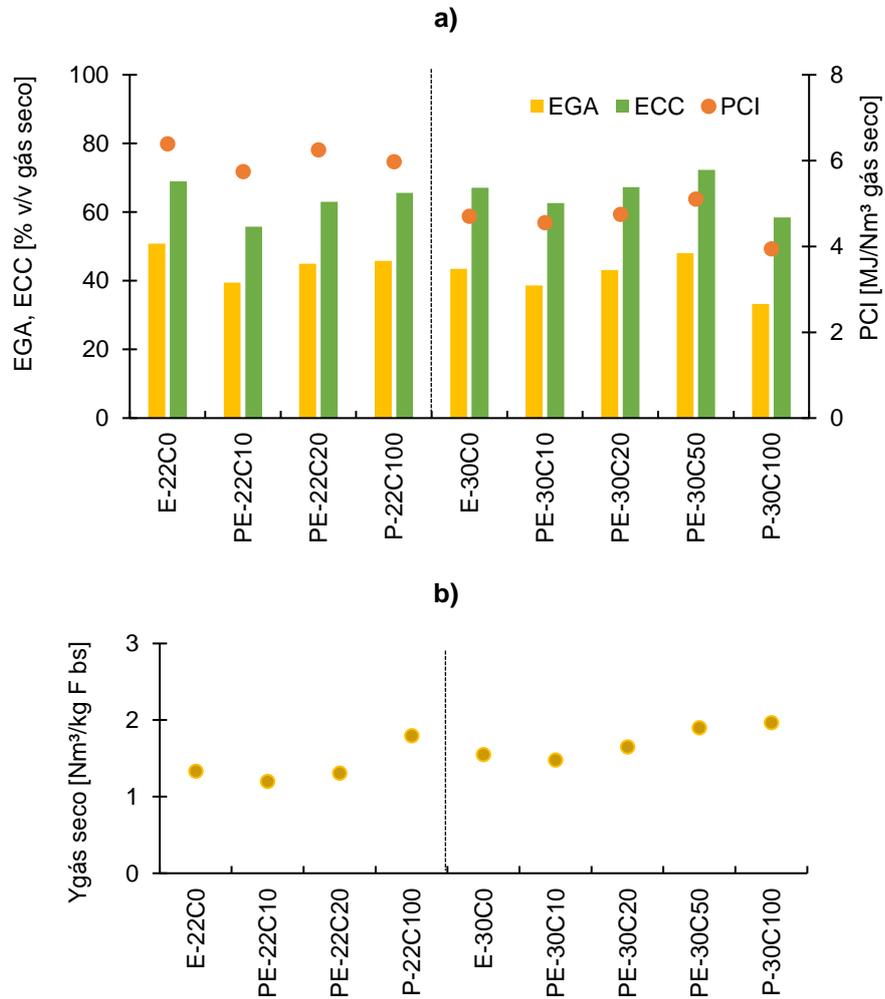


Figura 5.21- Efeito da composição do combustível nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{gás\ seco}$, para as condições E-22C0, PE-22C10, PE-22C20, PE-22C100, PE-30C0, PE-30C10, PE-30C20, PE-30C50 e P-30C100.

De acordo com a Figura 5.22 a), para a RE entre 0,21 e 0,23, os resultados foram semelhantes aos obtidos anteriormente, onde os parâmetros de desempenho PCI, EGA e ECC para 10% m/m de CDR são inferiores aos obtidos para a gasificação de biomassa, no entanto, o aumento da co-gasificação aumentou os parâmetros. Relativamente aos resultados obtidos para RE entre 0,29 e 0,321 (Figura 5.22 b)), os parâmetros PCI, EGA e ECC também aumentaram com o aumento da percentagem de CDR.

A produção de gás aumenta com a incorporação de CDR e o obtido para a gasificação de CDR é máximo. Mais uma vez, verifica-se um comportamento semelhante para os dois intervalos distintos de RE.

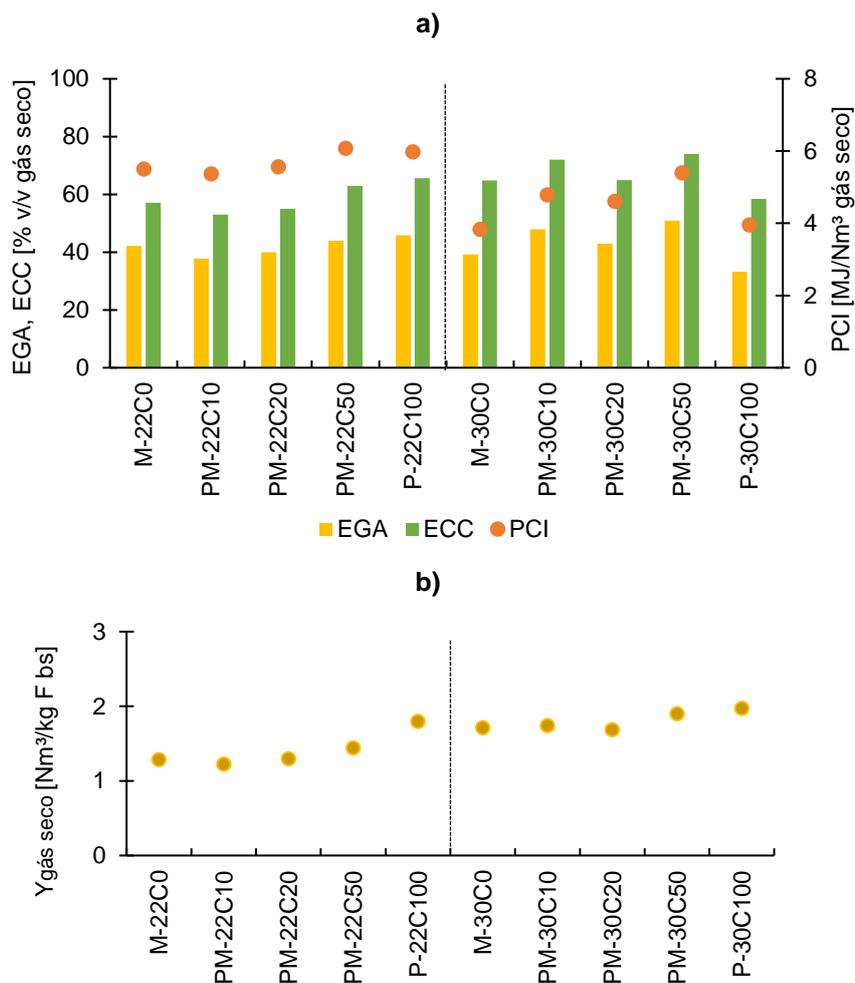


Figura 5.22- Efeito da composição do combustível nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$ para as condições M-22C0, PM-22C10, PM-22C20, PM-22C50, P-22C100, M-30C0, PM-30C10, PM-30C20, PM-30C50 e P-30C100.

Para os ensaios realizados com CDR em fluff os resultados foram diferentes do verificado nas figuras anteriores, onde para os ensaios com RE entre 0,17 e 0,22 (Figura 5.23 a)), verifica-se que a incorporação de 10% m/m CDR apresentou um gás produto com PCI superior ao obtido para a mistura 20% m/m. Para a RE entre 0,27 e 0,30 (Figura 5.23 b)) não se verifica o mesmo, onde o PCI é máximo para a co-gasificação de 20% m/m de CDR, acompanhado também de um valor máximo de EGA e ECC, com 44 e 65% v/v, respetivamente.

Relativo à produção de gás, pela Figura 5.23, não se verificam diferenças significativas entre as condições analisadas.

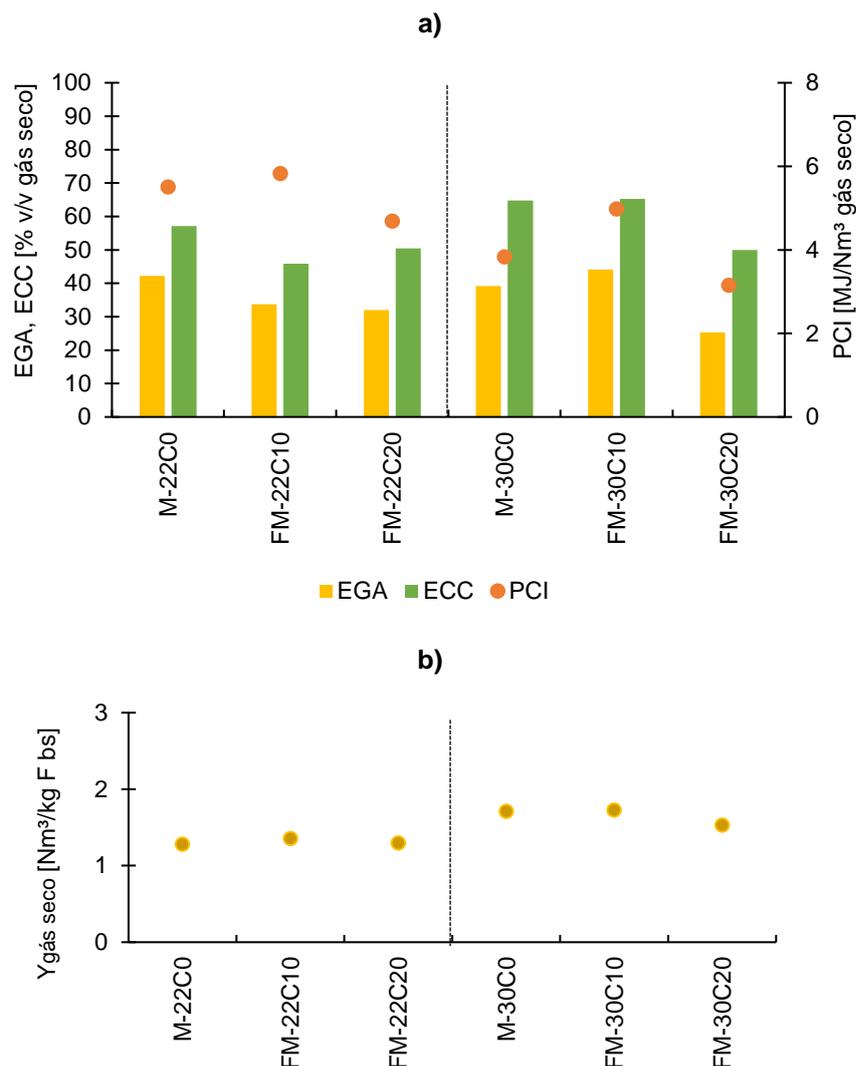


Figura 5.23- Efeito da composição do combustível nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$, para as condições M-22C0, FM-22C10, FM-22C20, M-30C0, FM-30C10 e FM-30C20.

Assim, de forma geral, a co-gasificação aumentou o PCI, a EGA e a ECC do gás produto e aumentou a produção de gás seco, refletindo, principalmente, o aumento da concentração de C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_8 , o mesmo observado por Wilk e Hofbauer, 2013 e Bhoi *et al.*, 2018. Ainda, o aumento da co-gasificação aumentou a EGA e a ECC, mas a gasificação de apenas biomassa apresentou eficiências superiores à incorporação de 10% m/m de CDR, como observado em Bhoi *et al.*, 2018.

5.4.2 EFEITO DA RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA

De acordo com a Figura 5.24, o aumento da RE teve um efeito negativo no PCI do gás produto, comparando condições com a mesma mistura e, pelo contrário, um aumento do $Y_{\text{gás seco}}$, semelhante ao observado na literatura (Pinto *et al.*, 2014) (Aznar *et al.*, 2006). Tal correu já que, para RE maiores, há uma maior formação de produtos resultantes de uma combustão completa, como o CO_2 e o H_2O , em detrimento de produtos desejáveis, como o CO e o H_2 , resultando também numa

diminuição no poder calorífico do gás. Além disso, o aumento na RE, de forma geral, levou a maiores eficiências de conversão de carbono e gás arrefecido.

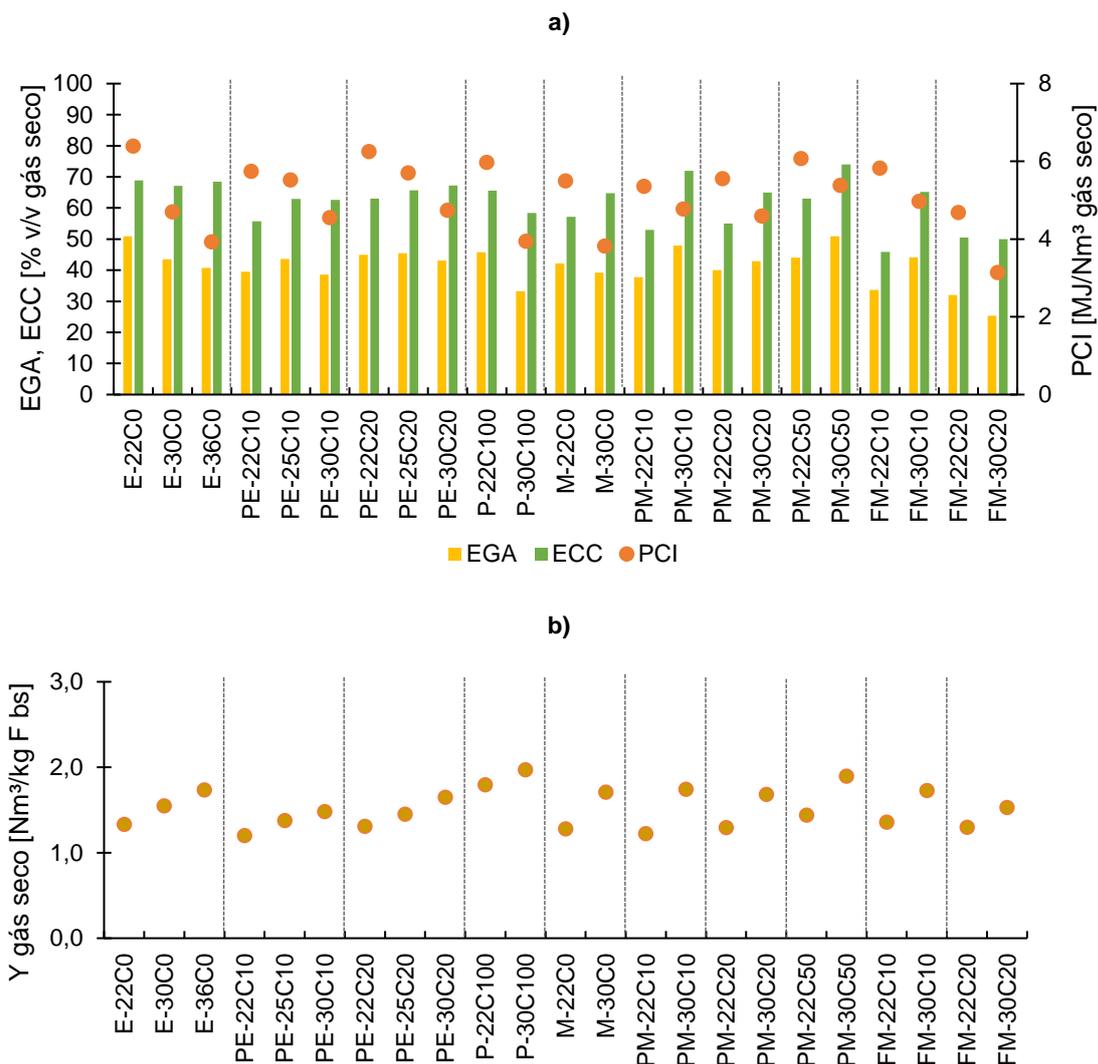


Figura 5.24- Efeito da RE nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$, para as experiências de gasificação.

5.4.3 EFEITO DO TIPO DE BIOMASSA

De acordo com a Figura 5.25, de forma geral, a gasificação de biomassa em estilha resultou em maiores valores do PCI, da EGA, da ECC e da $Y_{\text{gás seco}}$, no entanto, existem exceções, que vão de encontro à análise da composição realizada em 5.3.4 na Figura 5.17.

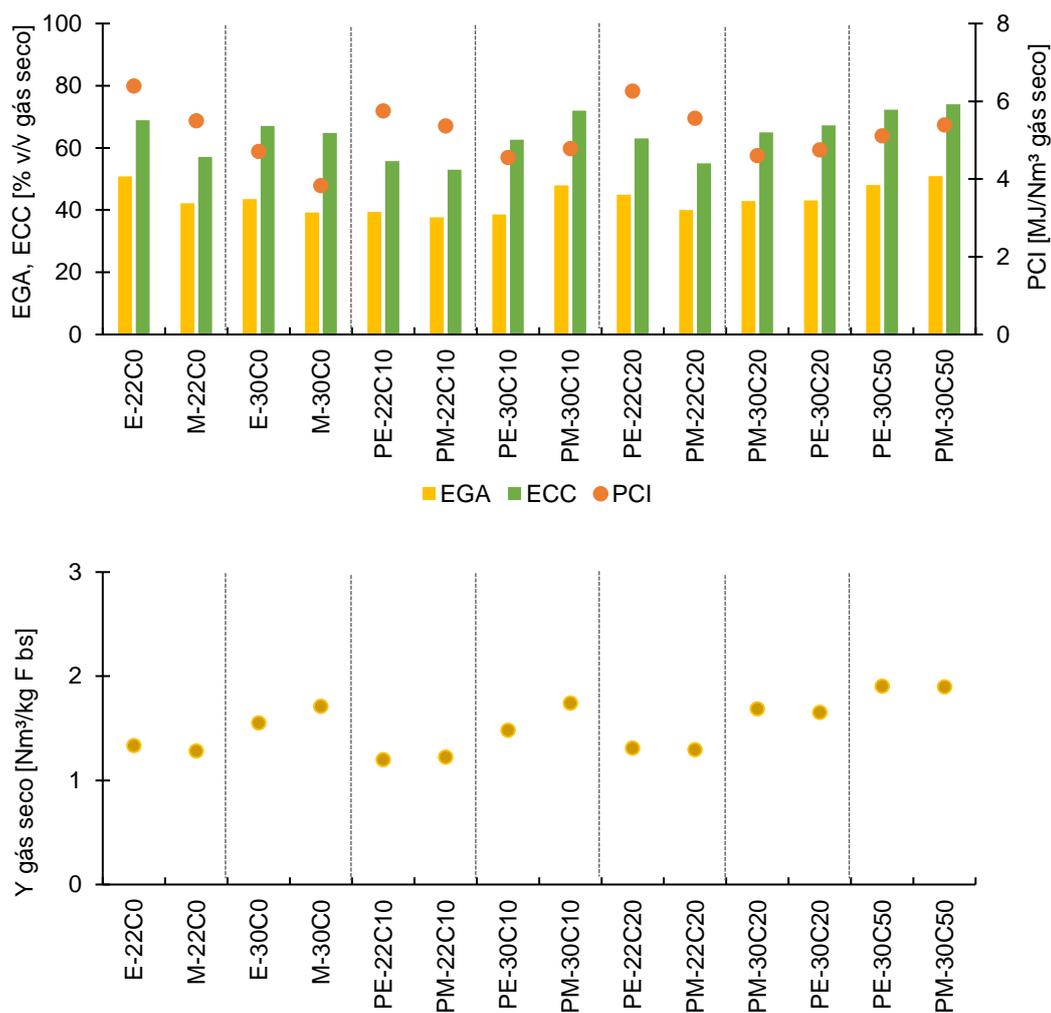


Figura 5.25- Efeito do tipo de biomassa nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$.

5.4.4 EFEITO DO TIPO DE CDR

Quanto ao tipo de CDR utilizado (Figura 5.26), o PCI foi superior para misturas com fluff 10%, no entanto, para misturas 20% m/m foi superior para CDR na forma de pellets. Mais uma vez, os resultados estão em conformidade com o observado na análise do efeito do tipo de CDR na composição de gás. Relativo aos restantes parâmetros, não se verificam diferenças significativas, mas na co-gasificação de CDR em fluff observam-se eficiências ligeiramente superiores.

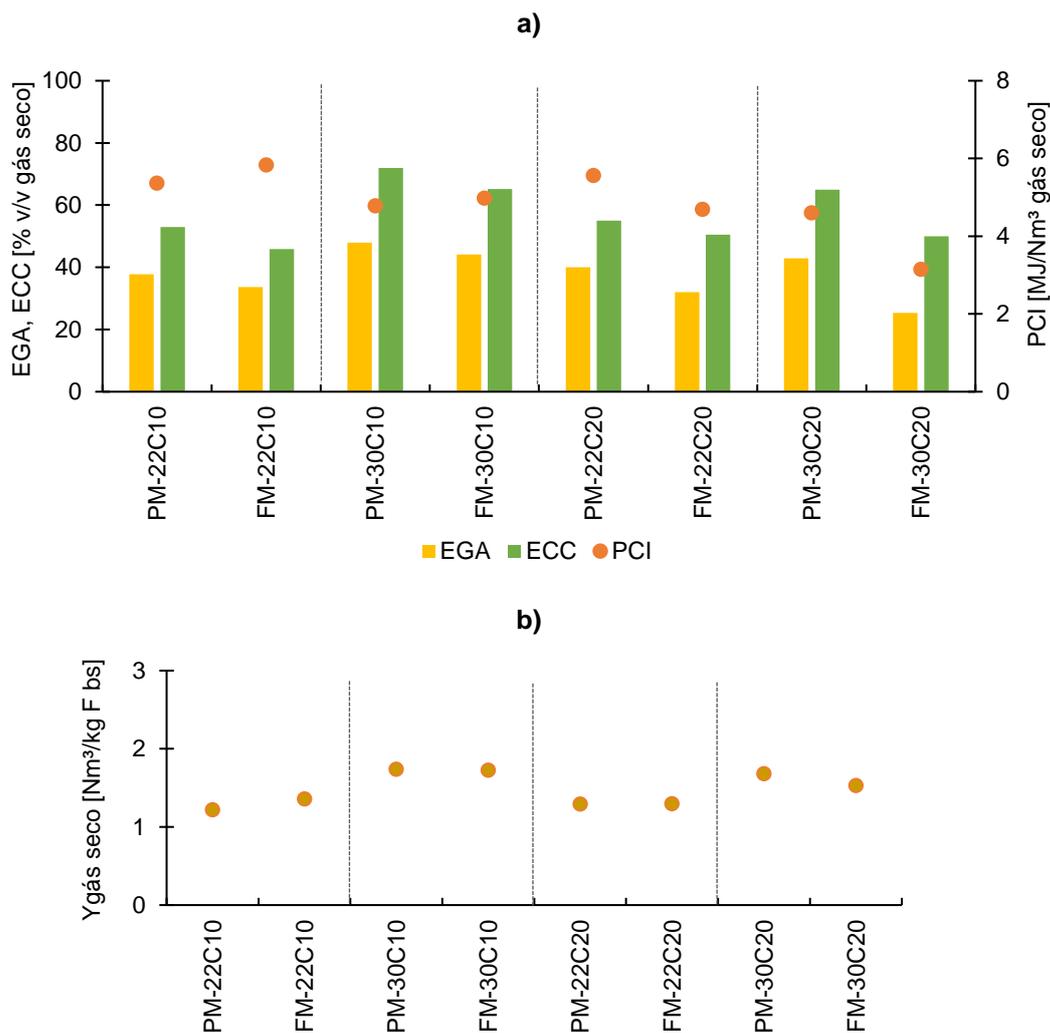


Figura 5.26- Efeito do tipo de CDR nos parâmetros de eficiência a) PCI, EGA e ECC e b) $Y_{\text{gás seco}}$.

5.5 PRODUÇÃO DE CINZAS

Relativamente à produção e deposição de cinzas, após os ensaios de gasificação, a produção foi mais acentuada em ensaios realizados com misturas mais elevadas de CDR (50 e 100% m/m), devido ao facto dos CDR apresentarem um elevado teor de cinzas, de acordo com os resultados de composição na Tabela 5.1. A Figura 5.27 compara a produção de cinzas em ensaio de co-gasificação até 20% com ensaio até 50% m/m.

Além disso, a acumulação foi mais intensa na conduta da exaustão do gás, o que permite concluir que a quantidade de cinzas volantes foi significativamente superior às cinzas de fundo.



Figura 5.27- Acumulação de cinzas na conduta da exaustão após experiência de gasificação e co-gasificação até: a) 20% CDR e b) 100% m/m de CDR.

A Figura 5.28 permite verificar o aspeto macroscópico das cinzas volantes resultantes da co-gasificação e gasificação.



Figura 5.28- Aspeto macroscópico de cinzas volantes, recolhidas após experiências de co-gasificação e gasificação.

Além da acumulação de cinzas nas condutas, também ocorreu acumulação de cinzas volantes nas paredes do reator, verificável pela Figura 5.29.



Figura 5.29- Interior do reator após experiência de gasificação.

Verificou-se também, a acumulação de cinzas no leito. Comparando o leito inicial (Figura 5.30 a)) e o leito resultante da recolha do leito após uma experiência de gasificação (Figura 5.30 b)), é possível verificar uma clara diferença de tonalidade, resultante da deposição de cinzas de fundo, apesar de serem em quantidade inferior ao observado nas cinzas volantes.



Figura 5.30- Aspeto macroscópico do leito: a) antes e b) após experiência de gasificação, sobre papel milimétrico.

A Figura 5.31 permite verificar a ocorrência de aglomerados no leito, após a experiência de gasificação e co-gasificação com misturas de CDR em pellets (até 100% m/m). Apesar disso, não ocorreu desfluidização do leito durante a experiência. Este fenómeno pode ter ocorrido devido ao elevado teor de inorgânicos e elevada quantidade de cinzas presente nos CDR.



Figura 5.31-Fenômeno de aglomeração do leito após experiência de gasificação e co-gasificação, com incorporação até 100% m/m de CDR em pellets.

5.6 FUNCIONAMENTO DO SISTEMA DE LIMPEZA DE GÁS

Além da produção de cinzas, as experiências de gasificação resultaram na produção de condensáveis, que ficaram retidos, principalmente, nos borbulhados, como é visível pela Figura 5.32. No entanto, a infraestrutura existente não permite a sua contabilização quantitativa nem análise qualitativa.

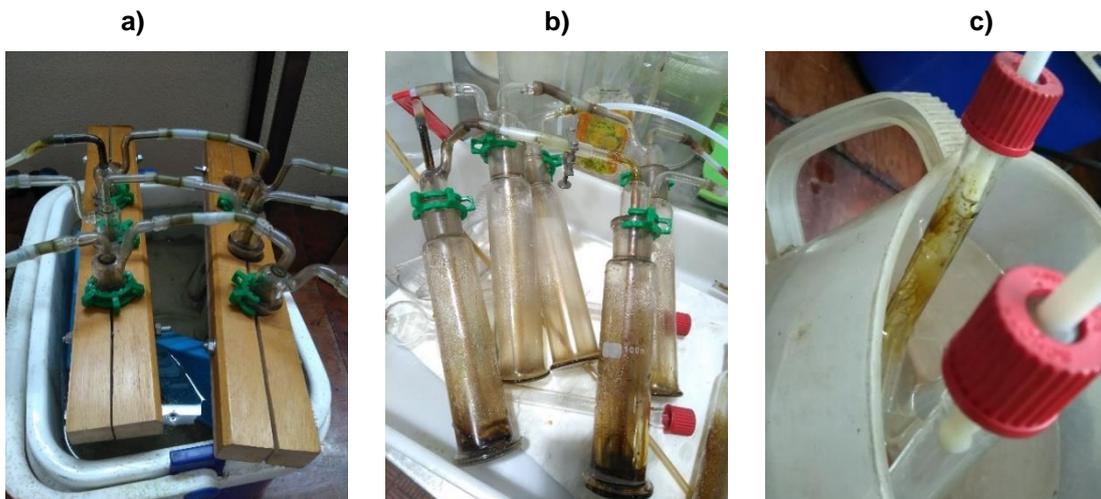


Figura 5.32- a) Borbulhadores montados em série, b) borbulhadores desmontados e c) Condensador em U, após experiências de gasificação.

Além dos borbulhadores, também houve acumulação de matéria particulada nos filtros colocados na sonda de extração de gás (Figura 5.33 a)), na sonda aquecida (Figura 5.33 b)) e no filtro de quartzo (Figura 5.33 c)).

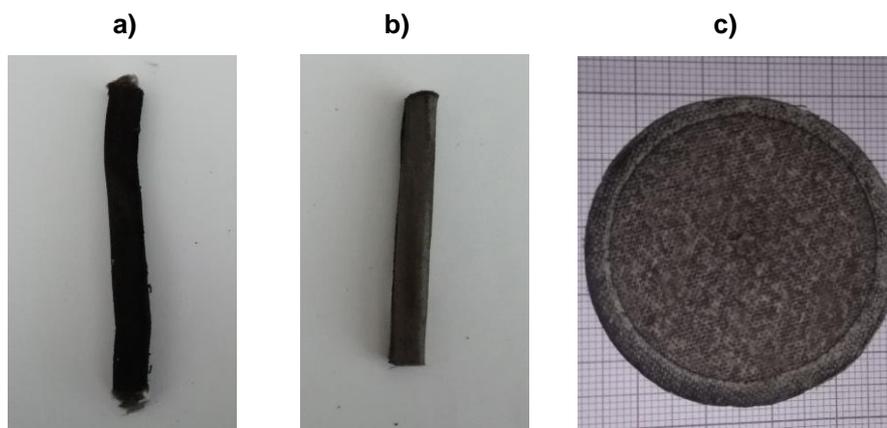


Figura 5.33- Acumulação de matéria particulada em: a) filtro da sonda de extração de gás para amostragem, b) filtro de sonda aquecida e c) filtro de quartzo, após experiências de gasificação.

O número de borbulhadores e o filtro de quartzo mostraram ser suficientes para a limpeza do gás resultante da gasificação, no entanto, para experiências com misturas maiores de incorporação de CDR (a partir de 50% m/m) recomenda-se a sua substituição para evitar danificar o equipamento de análise do gás, já que para estas situações foi necessário remover os filtros nas sondas, devido à rápida colmatação.

5.7 FUNCIONAMENTO DO QUEIMADOR

As experiências de gasificação permitiram a produção de um gás com propriedades adequadas ao funcionamento do queimador, sem a constante necessidade de uma fonte de ignição e de um combustível auxiliar, exceto pequenas exceções, normalmente devido a falhas de alimentação ou para a gasificação com RE superiores.

Por outro lado, destaca-se a gasificação de CDR, que resultou na produção de uma chama com diferentes cores, distinto do obtido com gasificação de biomassa (Figura 5.34).

Além disso, verificou-se a acumulação de partículas, carbonizados e cinzas, e a condensação de hidrocarbonetos, como alcatrões (Figura 5.35), nas condutas do queimador.



Figura 5.34- Queimador durante a gasificação de CDR.



Figura 5.35- Acumulação de material condensável na conduta do queimador após experiência de gasificação.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

Tendo em conta os objetivos propostos, é possível concluir que foi possível incorporar dois tipos de CDR (em pellets e em fluff) na gasificação de biomassa, o que permitiu converter material de baixa qualidade num gás combustível para ser usado na produção de energia, num reator de leito fluidizado borbulhante, à escala piloto.

Ainda, foi possível obter informação útil sobre a relação entre as características da mistura combustível, as variáveis operatórias do processo de gasificação e as características do gás produto, destacando-se as seguintes conclusões:

- Resultados da caracterização das duas tipologias de biomassa e das duas tipologias de CDR permitiram verificar que as diferenças mais relevantes entre eles são o teor em cinzas, que é significativamente superior para os CDR; o oxigénio, que é superior nas biomassas; a concentração de inorgânicos nas cinzas, que foi superior no CDR em fluff; e as temperaturas de fusibilidade foram relativamente semelhantes entre os diferentes combustíveis, superiores às temperaturas medidas no reator, durante as experiências de gasificação;
- Os perfis de temperatura mostraram estabilidade térmica do processo, e que a incorporação de CDR não afetou a estabilidade da gasificação de biomassa;
- Os perfis de composição mostram alguma instabilidade na composição dos diferentes gases ao longo do tempo de amostragem, resultado da elevada heterogeneidade da alimentação e da dificuldade de amostrar gás durante um período relativamente grande, devido à rápida colmatação dos filtros no sistema de amostragem;
- O aumento da co-gasificação de CDR de 10 a 50% não afetou de forma significativa a composição do gás, quando comparado com a gasificação de biomassa. No entanto, verifica-se uma tendência para a formação de C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_8 , em detrimento do CO , observado, também, na literatura. Pode estar relacionado com a predominância de reações de *cracking*, associadas à pirólise de plásticos, e que levam à formação destes compostos, em vez das reações típicas da biomassa de descarboxilação. Este aumento pode não ser relevante para algumas aplicações do gás, no entanto, é vantajoso para a produção energética, já que mostrou ter uma influência positiva no poder calorífico do gás produto, bem como nos restantes parâmetros de desempenho;
- Variações na RE, relativas a referências com condições operatórias semelhantes, permitiu verificar a influência deste parâmetro na composição do gás produto, e a concordância com estudos anteriormente realizados. O aumento da RE promoveu uma maior concentração de CO_2 e uma diminuição nas concentrações de CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_8 , refletindo a crescente relevância das reações de combustão, como resultado da maior disponibilidade de O_2 , que, por sua vez, resultou numa redução do PCI do gás produto, devido à formação de espécies resultantes da combustão completa. Os melhores resultados foram obtidos para RE próxima de 0,2. Este parâmetro mostrou ter um efeito mais evidente que o aumento da co-gasificação;
- A variação do tipo de biomassa no processo de co-gasificação teve um efeito na composição do gás produto, onde a gasificação de estilha de pinheiro apresentou, de forma geral, concentrações superiores dos gases analisados, o que pode estar relacionado, por um lado, com a dimensão e densidade das partículas, que afetam os

processos de transferência de massa e calor e, por outro, pelo teor de oxigénio, que resultou numa menor diluição por azoto, do que com a gasificação de pellets de madeira.

- A variação no tipo de CDR não permitiu a obtenção de informação suficiente para permitir uma conclusão precisa, pois a baixa percentagem de incorporação testada (até 20% m/m) não permitiu verificar um efeito significativo e linear na composição do gás produto;
- Ocorrência de fenómenos não-lineares na co-gasificação, distintos da gasificação de biomassa e CDR, sugerem a existência de interações entre os diferentes materiais da mistura, a biomassa e o CDR, que podem ter existido devido às diferentes fases de desvolatilização dos materiais combustíveis, como referido na literatura;
- As condições operatórias testadas resultaram num PCI entre 3,1 e 6,4 MJ/Nm³, numa EGA entre 25,0 e 51,0%; numa ECC entre 46,0 e 74,0% e numa $Y_{\text{gás seco}}$ entre 1,2 e 2,0 Nm³/kg F.
- A condição ótima de co-gasificação em termos de PCI foi obtida para a condição PE-22C20, com 6,3 MJ/Nm³; em relação à EGA foi na referência PM-30C50, com 51,0% v/v; para a ECC foi ótima na PM-30C50, com 74,0% v/v; e para a $Y_{\text{gás seco}}$ foi em PM-30C50 e em PE-30C50, com 1,9 Nm³/kg.

Ainda, a realização dos ensaios de gasificação no reator à escala piloto de leito fluidizado permitiu concluir a sua operacionalização para ensaios de co-gasificação com biomassa e resíduos urbanos, com destaque para o bom funcionamento do queimador e do sistema de limpeza de amostragem de gás.

A realização deste trabalho permitiu, também, identificar alguns desafios com a gasificação/co-gasificação de CDR, destacando-se a elevada produção de cinzas e a elevada heterogeneidade dos CDR, que dificultaram a estabilidade do processo de gasificação. Ainda, o CDR em fluff, comparado com o CDR em pellets, mostrou-se como um combustível de baixa qualidade, que levou a problemas durante a alimentação, devido à baixa densidade e dimensões do material, e com elevada humidade quando recebido, o que dificultou a fase de preparação de misturas, armazenamento e de alimentação, e limitou a realização de ensaios com este material. Assim, torna-se importante que, para que estes materiais possam ser utilizados e não sejam encaminhados para aterro, sejam adotadas medidas à priori, de forma a melhorar a qualidade dos CDR, para que estes possam ser utilizados, com sucesso em processos de conversão termoquímicos e contribuam para a valorização dos resíduos.

De forma geral, o trabalho desenvolvido permitiu concluir que a co-gasificação de CDR e biomassa (até 50% m/m para o caso da utilização de CDR em pellets e até 20% m/m com misturas de CDR em fluff) representa uma solução tecnicamente viável, que permite a obtenção de um gás com qualidade para valorização energética, e pode contribuir para a diminuição da deposição de resíduos em aterro, em prol de uma economia circular.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Embora o trabalho desenvolvido tenha contribuído para o conhecimento sobre a co-gasificação de CDR e biomassa, face a algumas limitações associadas ao equipamento e ao tempo disponível, sugere-se como continuação do trabalho desenvolvido:

- Melhoria do sistema de alimentação, mais apropriado à alimentação de materiais com baixa densidade, como é o caso do CDR em fluff, e, assim, que permitisse estudar razões de mistura maiores;
- Realização de ensaios de co-gasificação para razões de mistura maiores (entre 50 e 100% m/m): apesar do trabalho ter resultado em testes com razões de misturas até 50%, era interessante verificar a influência deste parâmetro na composição do gás e nos parâmetros de desempenho para razões mais elevadas, de forma a averiguar se os comportamentos observados neste estudo e se as conclusões se aplicam ou não;
- Recolha de alcatrões para qualificação e análise da composição para diferentes razões de mistura. Era relevante compreender como é que a incorporação de CDR se traduz na produção de alcatrões, já que este é um dos maiores problemas na operacionalização de gasificadores;
- Amostragem de gás para outros gases, numa vertente de análise de poluentes. Apesar do trabalho ter estado focado nas características do gás numa vertente de produção de energia, seria, também, relevante analisar a produção de gases poluentes, já que a aplicação desta tecnologia implica uma limpeza de gás. Logo, torna-se relevante compreender que tipos de compostos poluentes se formam e em que quantidades. Este parâmetro poderá tornar esta tecnologia economicamente inviável.
- Estudo de valorização de cinzas resultantes da co-gasificação de biomassa e CDR. A partir da análise às cinzas realizada, seria interessante compreender que tipo de tratamento poderia ser feito de forma a valorizar este material, já que os CDR apresentam um elevado conteúdo em cinzas e que, na sua constituição, apresentam um elevado conteúdo de contaminantes.

Para além disso, num trabalho mais avançado seria de grande relevância estudar o tratamento e melhoria do gás produto para diferentes aplicações e verificar o desempenho do gás produzido em sistemas para produção de energia, que permitisse avaliar a viabilidade técnica e económica de todo o processo de co-gasificação de biomassa e CDR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, M. (2014) *Produção de CDR a partir de resíduos industriais: Caso de estudo da Recivalongo*. Universidade de Aveiro.
- Ahmed, I. I., Nipattumakul, N. e Gupta, A. K. (2011) «Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips», *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 88(1), pp. 165–174. doi: 10.1016/j.apenergy.2010.07.007.
- André, R. M. N. (2007) *Desenvolvimento de processos de co-gasificação de carvão com resíduos*. Universidade de Aveiro.
- Ansa, J. R. (2017) *Gasification of biomass and solid recovered fuels (SRFs) for the synthesis of liquid fuels*. Universitat Rovira i Virgili.
- Anukam, A. et al. (2016) «Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, pp. 775–801. doi: 10.1016/j.rser.2016.08.046.
- Arena, U. (2012) «Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review», *Waste Management*. Elsevier Ltd, 32(4), pp. 625–639. doi: 10.1016/j.wasman.2011.09.025.
- Aznar, M. P. et al. (2006) «Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant», *Fuel Processing Technology*, 87(5), pp. 409–420. doi: 10.1016/j.fuproc.2005.09.006.
- Bandeira, C. A. L. (2010) *Avaliação da Estabilidade Biológica de Combustível Derivado de Resíduo*. Universidade Técnica de Lisboa.
- Basu, P. (2006) *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. Boca Raton: CRC Press. doi: 10.1201/9781420005158.
- Berruero, C. et al. (2004) «Experimental study of co-pyrolysis of polyethylene/sawdust mixtures», *Thermal Science*, 8(2), pp. 65–80. doi: 10.2298/TSCI0402065B.
- Berruero, C. et al. (2014) «Pressurized gasification of torrefied woody biomass in a lab scale fluidized bed», *Energy*, 70, pp. 68–78. doi: 10.1016/j.energy.2014.03.087.
- Berruero, C. et al. (2015) «Experimental investigation of Solid Recovered Fuel (SRF) gasification: Effect of temperature and equivalence ratio on process performance and release of minor contaminants», *Energy & Fuels*, 29(11), pp. 7419–7427. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02032.
- Bhoi, P. R. et al. (2018) «Co-gasification of municipal solid waste and biomass in a commercial scale downdraft gasifier», *Energy*. Elsevier B.V., 163, pp. 513–518. doi: 10.1016/j.energy.2018.08.151.
- Bolhar-Nordenkamp, M. e Isaksson, J. (2016) «Operating experiences of large scale CFB-gasification plants for the substitution of fossil fuels», *European Biomass Conference and Exhibition Proceedings, 2016(24thEUBCE)*.
- Bosmans, A. e Helsen, L. (2010) «Energy From Waste: Review of Thermochemical Technologies for Refuse Derived Fuel (RDF) Treatment», *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, (November 2010), pp. 8–11.
- Brar, J. S., Singh, K. e Zondlo, J. (2012) «Technical Challenges and Opportunities in Cogasification of Coal and Biomass», *Proceedings of the 18th Central Hardwoods Forest Conference*, (December), pp. 5–13.
- Breault, R. W. (2010) «Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies», *Energies*, 3(2), pp. 216–240. doi: 10.3390/en3020216.
- Breckel, A. C. (2012) «Residue-Derived Solid Recovered Fuel for Use in Cement Kilns», *The University of Texas at Austin*. Disponível em: <https://plastics.americanchemistry.com/Sustainability-Recycling/Energy-Recovery/Residue-Derived-Solid-Recovered-Fuel-for-Use-in-Cement-Kilns.pdf>.
- Brown, M. (2016) «Refuse Derived Fuel – A European Market Heading for Overcapacity».
- Brown, R. C. (2011) *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. Editado por R. C. Brown. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. doi: 10.1002/9781119990840.
- Buckley, T. J. (1991) «Calculation of higher heating values of biomass materials and waste components from elemental analyses», *Resources, Conservation and Recycling*, 5(4), pp. 329–341. doi: 10.1016/0921-3449(91)90011-C.
- Cantrell, K. et al. (2007) «Role of Thermochemical Conversion in Livestock Waste-to-Energy Treatments:

Obstacles and Opportunities», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26), pp. 8918–8927. doi: 10.1021/ie0616895.

Case Study 1 Lahti Gasification Facility, Finland (2013). Disponível em: [http://www.zerowaste.sa.gov.au/upload/resource-centre/publications/waste-to-energy/Case Study 1 Lahti Gasifier Finland FINAL.pdf](http://www.zerowaste.sa.gov.au/upload/resource-centre/publications/waste-to-energy/Case%20Study%201%20Lahti%20Gasifier%20FINAL.pdf).

Chen, D. *et al.* (2015) «Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review», *Waste Management*. Elsevier Ltd, 37(September), pp. 116–136. doi: 10.1016/j.wasman.2015.01.022.

Cheng, Y., Thow, Z. e Wang, C.-H. (2016) «Biomass gasification with CO₂ in a fluidized bed», *Powder Technology*. Elsevier B.V., 296, pp. 87–101. doi: 10.1016/j.powtec.2014.12.041.

Christensen, T. (2015) «Waste to Energy: The carbon Perspective», *Waste Management World*, (January/February), pp. 24–28.

Ciceri, G. e Martignon, G. (2015) «Solid Recovered Fuels production and use in Europe», *IEA Bioenergy Conference*, (October). Disponível em: http://ieabioenergy2015.org/fileadmin/veranstaltungen/2015/IEA_Bioenergy_Conference/S10-2_Ciceri.pdf.

Ciferno, J. e J. Marano, J. (2002) «Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels Chemicals and Hydrogen Production».

Couto, N. D., Silva, V. B. e Rouboa, A. (2016) «Assessment on steam gasification of municipal solid waste against biomass substrates», *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 124, pp. 92–103. doi: 10.1016/j.enconman.2016.06.077.

Cummer, K. (2002) «Ancillary equipment for biomass gasification», *Biomass and Bioenergy*, 23(2), pp. 113–128. doi: 10.1016/S0961-9534(02)00038-7.

Cuperus, G. (sem data) «Role and markets for SRF».

Department of Energy (2007) «Methodology for Allocating Municipal Solid Waste to Biogenic and Non-Biogenic Energy», *Energy Information Administration: Office of Coal*, (May), pp. 1–18.

Devi, L., Ptasiński, K. J. e Janssen, F. J. J. G. (2003) «A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes», *Biomass and Bioenergy*, 24(2), pp. 125–140. doi: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.

Dias, S. (2016) «Como garantir a sustentabilidade do CDR no mercado nacional. Que futuro?», em *10º Fórum Nacional de Resíduos, O impacto da Economia Circular no Setor Nacional dos Resíduos*. Lisboa.

Directiva relativa às energias renováveis (2019) Comissão Europeia. Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive> (Acedido: 31 de Janeiro de 2019).

Dong, J. *et al.* (2016) «Effect of Operating Parameters and Moisture Content on Municipal Solid Waste Pyrolysis and Gasification», *Energy & Fuels*, 30(5), pp. 3994–4001. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00042.

Ecofys (2016) «Market opportunities for use of alternative fuels in cement plants across the EU, Assessment of drivers and barriers for increased fossil fuel substitution in three EU member states: Greece, Poland and Germany», (May). Disponível em: <https://www.ecofys.com/files/files/ecofys-2016-opportunities-for-alternative-fuels-in-cement-industry.pdf>.

Eghtedaei, R. *et al.* (2017) «Co-gasification of biomass and municipal solid waste for hydrogen-rich gas production», *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. doi: 10.1080/15567036.2017.1315757.

Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos (CDR) (2016).

Estudo do potencial energético de calor de cada biomassa/resíduo agrícola e vegetal (2014).

European Commission (2003) «Refuse derived fuel, current practice and perspectives», *Current Practice*, (July), pp. 1–219.

Farzad, S., Mandegari, M. A. e Görgens, J. F. (2016) «A critical review on biomass gasification, co-gasification, and their environmental assessments», *Biofuel Research Journal*, 3(4), pp. 483–495. doi: 10.18331/BRJ2016.3.4.3.

Fernandes, A. C. *et al.* (2018) *Relatório do estado ambiente Portugal 2018*.

Fuel, S. R. e Cuperus, G. (2011) «SRF in Europe», (October), pp. 1–21.

Gestão de Resíduos Urbanos (sem data) Agência Portuguesa do Ambiente. Disponível em:

<https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=933> (Acedido: 26 de Setembro de 2019).

Di Gregorio, F. e Zaccariello, L. (2012) «Fluidized bed gasification of a packaging derived fuel: energetic, environmental and economic performances comparison for waste-to-energy plants», *Energy*. Elsevier Ltd, 42(1), pp. 331–341. doi: 10.1016/j.energy.2012.03.048.

Grosso, M., Biganzoli, L. e Rigamonti, L. (2011) «A quantitative estimate of potential aluminium recovery from incineration bottom ashes», *Resources, Conservation and Recycling*. Elsevier B.V., 55(12), pp. 1178–1184. doi: 10.1016/j.resconrec.2011.08.001.

Hasan, B. (2015) «A comparison between two different methods of combustion ; Grate-fired and Fluidized bed , applied to a CHP-plant with MSW as fuel».

Hasibul, M., Quazi, H. e Hassan, A. (2015) «DEVELOPMENT OF THE REFUSE-DERIVED FUEL (RDF) PRODUCTION METHODOLOGY & ANALYSIS OF DIFFERENT CHARACTERISTICS», (June). doi: 10.13140/RG.2.1.2999.2565.

Heidenreich, S. e Foscolo, P. U. (2015) «New concepts in biomass gasification», *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, 46, pp. 72–95. doi: 10.1016/j.peccs.2014.06.002.

Higman, C. (2017) «GSTC Syngas Database: 2017 Update», em. Colorado Springs: Gasification & Syngas Technologies Conference. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-01767-4>.

Higman, C. e Burgt, M. van der (2003) *Gasification*. 2ª, Gulf Professional Publishing. 2ª.

Hung, M.-C., Ning, S.-K. e Chou, Y.-H. (2011) «Environmental impact evaluation for various incinerator patterns by life cycle perspective: a case study in Taiwan», em *2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE vol.6*, pp. V184–V188.

Iacovidou, E. et al. (2018) «Technical properties of biomass and solid recovered fuel (SRF) co-fired with coal: Impact on multi-dimensional resource recovery value», *Waste Management*, 73, pp. 535–545. doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.001.

Ionescu, G. et al. (2013) «Integrated municipal solid waste scenario model using advanced pretreatment and waste to energy processes», *Energy Conversion and Management*, 76, pp. 1083–1092. doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.049.

Jakab, E., Várhegyi, G. e Faix, O. (2000) «Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56(2), pp. 273–285. doi: 10.1016/S0165-2370(00)00101-7.

Jayawardhana, Y. et al. (2018) «Characteristics of Municipal Solid Waste Biochar: Its Potential to be Used in Environmental Remediation», em Ghosh, S. K. (ed.) *Utilization and Management of Bioresources*. Singapore: Springer Singapore, pp. 209–220. doi: 10.1007/978-981-10-5349-8_20.

Jeong, H. J., Park, S. S. e Hwang, J. (2014) «Co-gasification of coal–biomass blended char with CO₂ at temperatures of 900–1100 °C», *Fuel*. Elsevier Ltd, 116, pp. 465–470. doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.015.

Jong, W. De e Ommen, J. R. Van (2014) *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future*. Editado por W. De Jong e J. R. Van Ommen. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. doi: 10.1002/9781118916643.

Karlsruhe, F. e Berichte, W. (2007) *Management of Solid Residues in Waste-to-Energy and Biomass Systems*, *Energy*.

Kaza, S. et al. (2018) *What a waste 2.0. A global snapshot of solid waste management to 2050*.

Kitzler, H., Pfeifer, C. e Hofbauer, H. (2011) «Pressurized gasification of woody biomass—Variation of parameter», *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 92(5), pp. 908–914. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.12.009.

Knoef, H. A. M. (2005) *Handbook Biomass gasification*. BTG Biomass Technology Group BV.

Koukouzas, N. et al. (2008) «Co-gasification of solid waste and lignite – A case study for Western Macedonia», *Waste Management*, 28(7), pp. 1263–1275. doi: 10.1016/j.wasman.2007.04.011.

Kumar, A., Jones, D. e Hanna, M. (2009) «Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology», *Energies*, 2(3), pp. 556–581. doi: 10.3390/en20300556.

Li, X. T. et al. (2004) «Biomass gasification in a circulating fluidized bed», *Biomass and Bioenergy*, 26(2), pp. 171–193. doi: 10.1016/S0961-9534(03)00084-9.

Lim, M. T. e Alimuddin, Z. (2008) «Bubbling fluidized bed biomass gasification—Performance, process findings and energy analysis», *Renewable Energy*, 33(10), pp. 2339–2343. doi: 10.1016/j.renene.2008.01.014.

Lombardi, L., Carnevale, E. e Corti, A. (2015) «A review of technologies and performances of thermal

treatment systems for energy recovery from waste», *Waste Management*. Elsevier Ltd, 37, pp. 26–44. doi: 10.1016/j.wasman.2014.11.010.

Lopes, E. J., Okamura, L. A. e Yamamoto, C. I. (2015) «Formation of dioxins and furans during municipal solid waste gasification», *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), pp. 87–97. doi: 10.1590/0104-6632.20150321s00003163.

Lorber, K. E. e Ragoßnig, A. (2012) «Solid recovered fuels 2.0 - 'what's new?'\», *Waste Management & Research*, 30(4), pp. 333–334. doi: 10.1177/0734242X12442951.

Luque, R. *et al.* (2016) *Handbook of biofuels production: processes and technologies*.

Lv, P. . *et al.* (2004) «An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed», *Bioresource Technology*, 95(1), pp. 95–101. doi: 10.1016/j.biortech.2004.02.003.

Makarichi, L., Jutidamrongphan, W. e Techato, K. (2018) «The evolution of waste-to-energy incineration: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91(May 2017), pp. 812–821. doi: 10.1016/j.rser.2018.04.088.

Markets for Solid Recovered Fuel Data and assessments on markets for SRF (2015).

Martins, C. (2016) «Estratégia para os CDR está a ser reavaliada», (10), pp. 28–30.

Mastellone, M. L., Zaccariello, L. e Arena, U. (2010) «Co-gasification of coal, plastic waste and wood in a bubbling fluidized bed reactor», *Fuel*. Elsevier Ltd, 89(10), pp. 2991–3000. doi: 10.1016/j.fuel.2010.05.019.

Materazzi, M. (2017a) «Gasification of Waste Derived Fuels in Fluidized Beds: Fundamental Aspects and Industrial Challenges», em *Clean Energy from Waste*. Cham: Springer International Publishing (Springer Theses). doi: 10.1007/978-3-319-46870-9.

Materazzi, M. (2017b) «Gasification of Waste Derived Fuels in Fluidized Beds: Fundamental Aspects and Industrial Challenges», em *Clean Energy from Waste*. Springer International Publishing AG, pp. 19–63. doi: 10.1007/978-3-319-46870-9_2.

Mayerhofer, M. *et al.* (2012) «Influence of pressure, temperature and steam on tar and gas in allothermal fluidized bed gasification», *Fuel*. Elsevier Ltd, 99, pp. 204–209. doi: 10.1016/j.fuel.2012.04.022.

McKendry, P. (2002) «Energy production from biomass (part 1): overview of biomass», *Bioresource Technology*, 83(1), pp. 37–46. doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.

Miguel, P. e Caracol, D. O. (2016) «Avaliação da viabilidade dos combustíveis derivados de resíduos Caso de estudo da indústria cimenteira Engenharia Civil Júri».

Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território (2011) «Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho», *Diário da República*, 1ª Série(116), pp. 3251–3300.

Motta, I. L. *et al.* (2018) «Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94(June 2017), pp. 998–1023. doi: 10.1016/j.rser.2018.06.042.

Mustafa, A., Calay, R. K. e Mustafa, M. Y. (2017) «A Techno-economic Study of a Biomass Gasification Plant for the Production of Transport Biofuel for Small Communities», *Energy Procedia*. The Author(s), 112(October 2016), pp. 529–536. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1111.

Nakamura, S., Kitano, S. e Yoshikawa, K. (2016) «Biomass gasification process with the tar removal technologies utilizing bio-oil scrubber and char bed», *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 170, pp. 186–192. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.02.113.

Narobe, M. *et al.* (2014) «Co-gasification of biomass and plastics: Pyrolysis kinetics studies, experiments on 100kW dual fluidized bed pilot plant and development of thermodynamic equilibrium model and balances», *Bioresource Technology*, 162, pp. 21–29. doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.121.

Narváez, I. *et al.* (1996) «Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(7), pp. 2110–2120. doi: 10.1021/ie9507540.

Nemanova, V. *et al.* (2014) «Co-gasification of petroleum coke and biomass», *Fuel*. Elsevier Ltd, 117(PART A), pp. 870–875. doi: 10.1016/j.fuel.2013.09.050.

Ong, Z. *et al.* (2015) «Co-gasification of woody biomass and sewage sludge in a fixed-bed downdraft gasifier», *AIChE Journal*, 61(8), pp. 2508–2521. doi: 10.1002/aic.14836.

Pan, S.-Y. *et al.* (2015) «Strategies on implementation of waste-to-energy (WTE) supply chain for circular economy system: a review», *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 108, pp. 409–421. doi:

10.1016/j.jclepro.2015.06.124.

Pan, Y. . *et al.* (2000) «Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production», *Fuel*, 79(11), pp. 1317–1326. doi: 10.1016/S0016-2361(99)00258-6.

Park, S.-W. *et al.* (2018) «A Comparative Study of the Gasification of Solid Refuse Fuel in Downdraft Fixed Bed and Bubbling Fluidized Bed Reactors», *Waste and Biomass Valorization*. Springer Netherlands, 0(0), p. 0. doi: 10.1007/s12649-018-0431-6.

Pinto, F., Franco, C., André, R. N., *et al.* (2002) «Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes», *Fuel*. Elsevier, 81(3), pp. 291–297. doi: 10.1016/S0016-2361(01)00164-8.

Pinto, F., Franco, C., Andreã, .N., *et al.* (2002) «Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes», *Fuel*. Elsevier, 81(3), pp. 291–297. doi: 10.1039/C8CP03443E.

Pinto, F. *et al.* (2014) «Gasification improvement of a poor quality solid recovered fuel (SRF). Effect of using natural minerals and biomass wastes blends», *Fuel*. Elsevier Ltd, 117, pp. 1034–1044. doi: 10.1016/j.fuel.2013.10.015.

Pinto, F. *et al.* (2016) «Effect of gasification agent on co-gasification of rice production wastes mixtures», *Fuel*. Elsevier Ltd, 180, pp. 407–416. doi: 10.1016/j.fuel.2016.04.048.

Pio, D. T., Tarelho, L. A. C. e Matos, M. A. A. (2017) «Characteristics of the gas produced during biomass direct gasification in an autothermal pilot-scale bubbling fluidized bed reactor», *Energy*. Elsevier Ltd, 120, pp. 915–928. doi: 10.1016/j.energy.2016.11.145.

Políticas de Gestão de Resíduos: Combustíveis Derivados de Resíduos (sem data) Agência Portuguesa do Ambiente. Disponível em: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=254&sub3ref=1456> (Acedido: 26 de Novembro de 2018).

Portofino, S. *et al.* (2013) «Steam gasification of waste tyre: Influence of process temperature on yield and product composition», *Waste Management*, 33(3), pp. 672–678. doi: 10.1016/j.wasman.2012.05.041.

Probststein, R.F., and Hicks, R. . (1982) *Synthetic fuels*. United States: New York, N.Y.: McGraw-Hill.

«Production of Refuse-Derived Fuel (RDF)» (2005) em *Solid Waste Management: Volume I*. CalRecover, pp. 295–302.

Quaak, P., Knoef, H. e Stassen, H. (1999) «Energy from Biomass: A review of combustion and gasification technologies», *World Bank Technical Paper*, (422), p. 4.

Rauch, R. (2016) «Review of applications of gases from biomass gasification Review of applications of gases from biomass gasification», (January 2006).

Recari, J. *et al.* (2016) «Gasification of two solid recovered fuels (SRFs) in a lab-scale fluidized bed reactor: Influence of experimental conditions on process performance and release of HCl, H₂S, HCN and NH₃», *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 142, pp. 107–114. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.10.006.

Refaat, A. A. (2012) «Biofuels from Waste Materials», em *Comprehensive Renewable Energy*. Elsevier, pp. 217–261. doi: 10.1016/B978-0-08-087872-0.00518-7.

Relatório Anual Resíduos Urbanos 2017 (2018). Amadora.

Ribeiro, A. *et al.* (2017) «Refuse Derived Fuel (RDF) Gasification Using Different Gasifying Agents», em *Volume 6: Energy*. American Society of Mechanical Engineers, p. V006T08A057. doi: 10.1115/IMECE2017-71268.

Robinson, T. (2015) «Bubbling fluidized bed co-gasification of biomass and refuse derived fuel», p. 110.

Ruiz, J. A. *et al.* (2013) «Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, pp. 174–183. doi: 10.1016/j.rser.2012.10.021.

Ruoppolo, G., Miccio, F. e Chirone, R. (2010) «Fluidized Bed Cogasification of Wood and Coal Adopting Primary Catalytic Method for Tar Abatement», *Energy & Fuels*, 24(3), pp. 2034–2041. doi: 10.1021/ef9012054.

S.M. Dias, R. B Silva, F. Barreiro, M. C. (2006) *Avaliação do potencial de produção e utilização de CDR em Portugal continental*.

Saghir, M., Rehan, M. e Nizami, A.-S. (2018) «Recent Trends in Gasification Based Waste-to-Energy», em *Gasification for Low-grade Feedstock*. InTech. doi: 10.5772/intechopen.74487.

Scala, F. e Chirone, R. (2004) «Fluidized bed combustion of alternative solid fuels», *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28(7), pp. 691–699. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2003.12.005.

- Scarlat, N., Fahl, F. e Dallemand, J.-F. (2019) «Status and Opportunities for Energy Recovery from Municipal Solid Waste in Europe», *Waste and Biomass Valorization*. Springer Netherlands, 10(9), pp. 2425–2444. doi: 10.1007/s12649-018-0297-7.
- Semwal, S. *et al.* (2011) «Biodiesel production using heterogeneous catalysts», *Bioresource Technology*, 102(3), pp. 2151–2161. doi: 10.1016/j.biortech.2010.10.080.
- Seo, Y.-C., Alam, M. T. e Yang, W.-S. (2018) «Gasification of Municipal Solid Waste», em *Gasification for Low-grade Feedstock*. InTech. doi: 10.5772/intechopen.73685.
- Serigio, R. e Ajmal, L. (1997) «Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: the influence of temperature and particle size on product yield and distribution», *Biomass and Bioenergy*, 12(4), pp. 281–288.
- Shakorfow, A. M. (2016) «Operating and Performance Gasification Process Parameters», *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 5(6), pp. 1768–1775. doi: 10.21275/v5i6.NOV164511.
- Shareefdeen, Z., Elkamel, A. e Tse, S. (2015) «Review of current technologies used in municipal solid waste-to-energy facilities in Canada», *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(7), pp. 1837–1846. doi: 10.1007/s10098-015-0904-2.
- Stiegel, G. J. e Maxwell, R. C. (2001) «Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century», *Fuel Processing Technology*, 71(1–3), pp. 79–97. doi: 10.1016/S0378-3820(01)00138-2.
- Suite, A. B. (2013) «Gasification of Plastics From Municipal Solid Waste In the United States The American Chemistry Council», (September).
- Tabasová, A. *et al.* (2012) «Waste-to-energy technologies: Impact on environment», *Energy*, 44(1), pp. 146–155. doi: 10.1016/j.energy.2012.01.014.
- Taherymoosavi, S. *et al.* (2017) «Characterization of organic compounds in biochars derived from municipal solid waste», *Waste Management*. Elsevier Ltd, 67, pp. 131–142. doi: 10.1016/j.wasman.2017.05.052.
- Tarelho, L. A. da C. (2001) «Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado Luís António da Cruz Tarelho Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado».
- The gasification industry* (2014) *Global Syngas Technologies Council (GSTC)*. Disponível em: <https://www.globalsyngas.org/resources/the-gasification-industry/> (Acedido: 17 de Abril de 2019).
- Torrão, D. (2015) *Gasificação de biomassa num reator de leito fluidizado à escala piloto*. Universidade de Aveiro.
- União Europeia (2009) *Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de abril de 2009, Jornal Oficial da União Europeia*. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:pt:PDF>.
- União Europeia (2018) *Diretiva (UE) 2018/850 do Parlamento Europeu e do Conselho de 30 de maio de 2018*.
- Vaz, A. *et al.* (2016) *PERSU 2020+ (Documento para discussão pública)*.
- Velis, C. A. *et al.* (2010) «Production and quality assurance of solid recovered fuels using mechanical-biological treatment (MBT) of waste: A comprehensive assessment», *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(12), pp. 979–1105. doi: 10.1080/10643380802586980.
- Waldheim, L. (2001) «HEATING VALUE OF GASES FROM Report prepared for : IEA Bioenergy Agreement », *English*, (May).
- Wang, L. *et al.* (2008) «Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production», *Biomass and Bioenergy*, 32(7), pp. 573–581. doi: 10.1016/j.biombioe.2007.12.007.
- Warnecke, R. (2000) «Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier», *Biomass and Bioenergy*, 18(6), pp. 489–497. doi: 10.1016/S0961-9534(00)00009-X.
- Waste-to-Energy State-of-the-Art-Report* (2013).
- Waste* (2016) *European Commission*. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/waste/landfill_index.htm (Acedido: 12 de Fevereiro de 2019).
- Waste management indicators. Statistics Explained* (2017) *eurostat Comissão Europeia*. Disponível em: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_management_indicators#Incineration_including_energy_recovery (Acedido: 12 de Março de 2019).

Waste statistics. *Statistics Explained* (2018) Comissão Europeia, Eurostat. Disponível em: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics#Total_waste_generation (Acedido: 4 de Fevereiro de 2019).

Wilk, V. e Hofbauer, H. (2013) «Co-gasification of Plastics and Biomass in a Dual Fluidized-Bed Steam Gasifier: Possible Interactions of Fuels», *Energy & Fuels*, 27(6), pp. 3261–3273. doi: 10.1021/ef400349k.

World Energy, C. (2016) «World Energy Resources Waste to Energy | 2016», *Waste-To-Energy*, pp. 1–76. Disponível em: https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2017/03/WEResources_Waste_to_Energy_2016.pdf.

Wu, C. *et al.* (2009) «Operational characteristics of a 1.2-MW biomass gasification and power generation plant», *Biotechnology Advances*. Elsevier Inc., 27(5), pp. 588–592. doi: 10.1016/j.biotechadv.2009.04.020.

Yassin, L. *et al.* (2009) «Techno-economic performance of energy-from-waste fluidized bed combustion and gasification processes in the UK context», *Chemical Engineering Journal*, 146(3), pp. 315–327. doi: 10.1016/j.cej.2008.06.014.

Zevenhoven-Onderwater, M. *et al.* (2001) «The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction», *Fuel*, 80(10), pp. 1489–1502. doi: 10.1016/S0016-2361(01)00026-6.

Zhang, Y. *et al.* (2011) «Thermodynamic evaluation of biomass gasification with air in autothermal gasifiers», *Thermochimica Acta*. Elsevier B.V., 519(1–2), pp. 65–71. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.005.

ANEXO A- CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS DE GASIFICAÇÃO

Tabela A. 1 - Referência, caudal de combustível, RE e T-2 média, das condições de operação das experiências de gasificação

Referência	Caudal real de combustível [kg F btq/h]	RE	T-2 média [°C]
E-22C0	13,3	0,23	803
E-30C0	10,1	0,31	806
E-36C0	8,7	0,36	817
PE-22C10	13,7	0,22	803
PE-25C10	11,7	0,25	804
PE-30C10	10,0	0,30	807
PE-22C20	13,2	0,21	785
PE-25C20	11,4	0,25	794
PE-30C20	9,2	0,30	811
PE-30C50	7,9	0,31	819
M-22C0	12,9	0,22	791
M-30C0	9,8	0,30	829
PM-22C10	12,9	0,22	797
PM-30C10	8,9	0,31	816
PM-22C20	12,4	0,22	801
PM-30C20	8,8	0,31	806
PM-22C50	11,6	0,21	812
PM-30C50	8,0	0,30	818
P-22C100	9,1	0,23	818
P-30C100	7,4	0,29	804
FM-22C10	16,4	0,16	797
FM-30C10	10,0	0,27	818
FM-22C20	11,9	0,22	791
FM-30C20	8,7	0,30	818