



Universidade de Aveiro
2021

**JÉSSICA MARIA DE
OLIVEIRA MOURA**

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DA
BIOMASSA NA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR
PIRÓLISE**



Universidade de Aveiro
2021

**JÉSSICA MARIA DE
OLIVEIRA MOURA**

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DA
BIOMASSA NA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR
PIRÓLISE**

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

Trabalho desenvolvido no âmbito do “BioValChar -Valorização sustentável de biomassa residual para biochar” (PCIF/GVB0034/2019), financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, e projeto “NOTARGAS-Novos conceitos de catalisadores para oxi-vapor-gasificação de biomassa sem alcatrões” (POCI -01 -0145 -FEDER -030661 e 30661- 02/SAICT/2017), suportado pelos orçamentos do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, na sua componente FEDER, e da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, na sua componente de Orçamento de Estado.

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Maria Isabel da Silva Nunes
Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Doutor Valter Bruno Reis e Silva
Investigador Doutorado, Forestwise - Laboratório Colaborativo para a Gestão Integrada da Floresta e do Fogo
(Arguente principal)

Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho
Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientador)

agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, professor Luís Tarelho, por me ter transmitido conhecimentos para elaboração desta dissertação.

Agradeço aos meus colegas à Helena, à Ana Catarina e ao Luís, que disponibilizaram sempre para e ajudar.

Agradeço à minha família pelo carinho e apoio ao longo de todos estes anos.

Agradeço, ainda, a todos os docentes do Departamento de Ambiente e Ordenamento que me deram os conhecimentos base, permitindo o meu desenvolvimento enquanto cidadã e enquanto aluna.

palavras-chave

Eucalipto; acácia; tojo; canas; pirólise; temperatura; taxa de aquecimento; tamanho de partícula; rendimento; bio-óleo; gases não-condensáveis; catalisador.

resumo

As elevadas emissões de gases efeito de estufa, para a atmosfera, e consequentes impactes torna urgente a criação e a adoção de soluções para a sua redução. A pirólise de biomassa florestal residual consiste numa alternativa aliciante, dado o seu cariz sustentável, a sua elevada disponibilidade nacional de biomassa e o seu potencial associado à produção de produtos sólidos, gasosos e líquidos e respetivas potenciais aplicações. Ainda que exista conhecimento científico sobre o processo, é necessário aprofundar o estudo da produção e composição da fração líquida, tendo em vista o seu elevado teor em água.

O trabalho experimental consistiu na pirólise intermédia de diferentes de biomassas florestais residuais – eucalipto, acácia, tojo e canas – num reator descontínuo de leito fixo. As variáveis do processo foram a temperatura de pico (450 e 550°C), a taxa de aquecimento (10, 20 e 30°C/min) e o tamanho de partícula (entre 2 e 4mm e superiores a 4mm). Foi realizada, também, a análise da influência do catalisador Fe-Mn, *in-situ*, no rendimento dos produtos, teor de humidade do bio-óleo e na composição do gás não-condensável.

O aumento da temperatura do processo, da taxa de aquecimento (apenas para as canas e para o tojo) e do tamanho de partícula resultaram na redução do rendimento do carbonizado e aumento do rendimento de bio-óleo.

Na relação entre as biomassas foi verificada a variação entre 30,6 e 34,9% m/m bs para o rendimento dos produtos sólido, entre 42,1 a 45,0% m/m bs para o rendimento do bio-óleo e de 21,6 a 27,4% m/m bs para o rendimento do gás. Sendo que os rendimentos máximos de carbonizado, bio-óleo e gás são relativos às biomassas eucalipto, tojo e canas, respetivamente

A análise das amostras de carbonizados, das biomassas, apresentou teores de carbono superiores a 70% m/m bs, e poderes caloríficos inferiores entre 24,4 e 27,6 MJ/kg.

O bio-óleo apresentou teores de humidade entre 61,0 e 91,4%, verificando a sua redução com o aumento da temperatura do processo e do tamanho de partícula.

A utilização do catalisador não fomentou variações nos rendimentos de produção dos produtos. Porém observou-se um aumento em 16% da humidade do bio-óleo, e aumento do poder calorífico inferior para 13,3 MJ/kg.

keywords

Eucalyptus; acacia; gorse; reeds; pyrolysis; temperature; heating rate; particle size; yield; bio-oil; non-condensable gases; catalyst.

abstract

The increasing emission of greenhouse gases, into the atmosphere, and the consequent impacts, becomes imperative to create and adopt solutions to reduce them. The pyrolysis of residual forest biomass is an attractive alternative, because of its sustainable nature, high national availability of biomass and the potential associated with the production of solid, gaseous and liquid products and their respective potential applications.

Although the scientific knowledge about the process, it is necessary to further study the production and composition of the liquid fraction, considering its higher water content.

The experimental work consisted of the intermediate pyrolysis of different residual forest biomass – eucalyptus, acacia, gorse and reeds – in a discontinuous fixed-bed reactor. The process variables were the peak temperature (450 and 550°C), heating rate (10, 20 and 30°C/min) and particle size (between 2 and 4mm and greater than 4mm). It was also carried out the analysis of the influence of the Fe-Mn catalyst, in-situ, on the yield of the products, moisture content of the bio-oil and on the composition of the non-condensable gas.

The increase in the process temperature, the heating rate (only for the reeds and for the gorse) and the particle size resulted in a reduction in the biochar yield and an increase in the bio-oil yield. In the relationship between biomass, a variation between 30,6 and 34,9% m/m bs was verified for the yield of solid products, between 42.1 to 45.0% m/m bs for the yield of bio-oil and of 21.6 to 27.4% m/m bs for gas yield. Since the maximum yields of biochar, bio-oil and gas are related to biomass eucalyptus, gorse and reeds, respectively.

The analysis of biochar samples showed carbon contents near by 70% m/m bs, and low heating values between 24.4 and 27.6 MJ/kg.

Bio-oil presented moisture contents between 61.0 and 91.4%, verifying its reduction with the increase in process temperature and particle size.

The use of the catalyst did not promote variations in the production yields of the products. However, there was an increase of 16% in the moisture of the bio-oil, and an increase in the lower calorific value to 13.3 MJ/kg.

Índice

Índice de Figuras.....	IV
Índice de Tabelas.....	VIII
Lista de abreviaturas e índices.....	X
Nomenclatura.....	XI
1. Capítulo Introdutório.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos.....	5
1.3. Estrutura da dissertação.....	5
2. Biomassa.....	7
2.1. Composição e propriedades.....	8
2.1.1. Tipologias de Biomassa.....	9
2.1.2. Composição da biomassa.....	10
2.1.2.1. Composição orgânica e inorgânica.....	10
2.1.2.2. Análise imediata.....	11
2.1.2.3. Poder calorífico.....	12
2.2. Biomassa residual florestal em Portugal.....	13
3. Tecnologias de Conversão.....	19
3.1. Combustão.....	19
3.2. Gasificação.....	20
3.3. Pirólise.....	21
3.3.1. Condições de operação.....	23
3.3.1.1. Tipo de biomassa.....	23
3.3.1.2. Temperatura de pico.....	24
3.3.1.3. Taxa de aquecimento.....	25
3.3.1.1. Caudal do gás de varredura.....	26
3.3.1.2. Tempo de residência do vapor.....	27
3.3.1.3. Tamanho das partículas.....	27
3.3.1.4. Presença de catalisador.....	28
3.3.2. Tipologias.....	29
3.3.2.1. Pirólise lenta.....	30
3.3.2.2. Pirólise intermédia.....	30
3.3.2.3. Pirólise rápida.....	30
3.3.2.4. Pirólise flash.....	31
3.3.3. Reatores para produção de bio-óleo.....	31
3.3.3.1. Leito fluidizado.....	31
3.3.3.2. Leito fixo.....	33
3.3.3.3. Auger.....	34
3.3.4. Produtos.....	35
3.3.4.1. Carbonizado.....	35
3.3.4.2. Bio-óleo.....	36
3.3.4.1. Gases não condensáveis.....	37
4. Metodologia.....	39
4.1. Preparação e análise das amostras.....	39
4.1.1. Análise imediata.....	40

4.1.1.1. Teor em humidade	40
4.1.1.2. Teor em matéria volátil	41
4.1.1.3. Teor em cinzas.....	42
4.1.1.4. Teor em carbono fixo	43
4.1.2. Análise elementar.....	43
4.1.3. Poder calorífico.....	43
4.2. Procedimento experimental.....	44
4.2.1. Operacionalização do reator	45
4.2.1.1. Recolha e análise do bio-óleo	46
4.2.1.2. Recolha e análise do gás de pirólise.....	47
4.2.2. Calibração do controlador	49
4.2.3. Condições operatórias.....	50
4.2.4. Balanço mássico	51
4.2.5. Rendimento dos produtos.....	51
4.2.6. Caracterização do carbonizado	52
4.2.6.1. Análise imediata	52
4.2.6.2. Análise elementar	52
4.2.6.3. Poder calorífico	52
4.2.7. Caracterização do bio-óleo.....	52
4.2.8. Caracterização do gás de pirólise	53
4.3. Aplicação do catalisador	53
4.3.1. Catalisador	53
4.3.2. Procedimento experimental.....	54
4.3.3. Rendimento dos produtos.....	55
4.3.4. Teor de humidade do óleo	55
4.3.5. Composição do gás de pirólise	55
5. Resultados e discussão	57
5.1. Análise e caracterização das tipologias de biomassa	57
5.1.1. Análise imediata	57
5.1.2. Análise elementar.....	58
5.1.3. Poder Calorífico	58
5.2. Calibração do controlador de temperatura	59
5.3. Processo de pirólise e rendimento de produtos	61
5.3.1. Influência da temperatura de pico	61
5.3.2. Influência da taxa de aquecimento	63
5.3.3. Influência do tamanho da partícula	64
5.3.4. Influência do tipo de biomassa	65
5.4. Análise do carbonizado.....	66
5.4.1. Análise imediata	66
5.4.1.1. Influência da temperatura de pico.....	66
5.4.1.2. Influência da taxa de aquecimento	67
5.4.1.3. Influência do tamanho de partícula	68
5.4.1.4. Influência da tipologia de biomassa.....	69
5.4.2. Análise elementar.....	70
5.4.3. Poder calorífico.....	71

5.5. Análise do teor em humidade do bio-óleo.....	72
5.6. Análise dos gases não-condensáveis.....	74
5.6.1. Composição dos gases não-condensáveis.....	74
5.6.2. Poder calorífico dos gases não-condensáveis.....	75
5.7. Processo de pirólise com catalisador.....	76
5.7.1. Rendimentos dos produtos.....	76
5.7.2. Teor de humidade do bio-óleo.....	77
5.7.3. Análise dos gases não-condensáveis.....	78
5.7.3.1. Composição dos gases não-condensáveis.....	78
5.7.3.2. PCI dos gases não-condensáveis.....	80
6. Conclusões e sugestões.....	81
6.1. Conclusões.....	81
6.2. Sugestões para próximos trabalhos.....	82
Referências bibliográficas.....	85
Anexos.....	A-i
Anexo A - Metodologia padronizada para a análise imediata da biomassa e do carbonizado.....	A-i
Apendices.....	a-i
Apêndice a - Rendimentos dos produtos obtidos por meio do processo de pirólise.....	a-i
Apêndice b - Análise imediata e elementar do carbonizado produzido.....	b-ii
Apêndice c - Teor em humidade do bio-óleos.....	c-iii
Apêndice d - Composição do gás não-condensado, recolhido nos ensaios de pirólise.....	d-iv
Apêndice e - Composição do gás não-condensado, recolhido nos ensaios com catalisador.....	e-v

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Evolução do contributo da biomassa na produção anual de energia renovável (em ktep e percentagem) 2011-2019 [6].	2
Figura 1.2 - Evolução da produção de biodiesel a partir de óleos virgens e material residual [milhares de toneladas] desde 2013 a 2020, adaptação de [6].	4
Figura 2.1 – Tipologias de biomassa [32].	9
Figura 2.2 – Áreas do uso de solo em Portugal (2015) [11].	13
Figura 2.3 – Áreas de floresta por tipos de formações florestais (2015) [11].....	14
Figura 2.4 - Distribuição em Portugal continental de: a) Canas (<i>Arundo donax</i>) [39]; b) Acácia Mimosa (<i>Acácia dealbata</i>) [38].....	16
Figura 3.1 – Esquematização de tecnologias de conversão de biomassa, adaptação de [23]	19
Figura 3.2 - Esquematização das zonas do processo de pirólise em função das gamas de temperaturas.....	22
Figura 3.3 – Variação do rendimento dos produtos de pirólise, o biochar (a), o bio-óleo (b) e o gás (c), em função da temperatura de pico e da taxa de aquecimento [50].	25
Figura 3.4 - Rendimento dos produtos de pirólise em função do caudal de gás de arrastamento, da matéria-prima [50]	27
Figura 3.5 - Rendimento dos produtos de pirólise em função do tamanho de partícula, da matéria-prima [50].	28
Figura 3.6 – Esquematização de um reator de leito fluidizado borbulhante [52].	32
Figura 3.7 - Esquematização de um reator de leito fluidizado circulante [52].	33
Figura 3.8 - Esquematização de um reator de leito fixo [58]	33
Figura 3.9 - Esquematização de um reator auger [60].....	35
Figura 3.10 – Esquematização da obtenção dos produtos a partir do processo de pirólise, baseado em [22].	35
Figura 4.1 – Equipamentos utilizados na preparação mecânica da biomassa: a) e b) triturador; c) crivos (4mm, 2mm; 1mm).	39

Figura 4.2- Biomassas florestais residuais utilizadas com tamanhos superiores a 4mm: a) acácia; b) eucalipto; c) tojo com mistura de folhas de acácia; d) canas.	40
Figura 4.3 – Montagem laboratorial para a realização de ensaios de pirólise de forma controlada: (a) painel de controlo de gás inerte; (b) controlador de temperatura; (c) forno e reator de quartzo.	46
Figura 4.4 – Sistema acoplado ao retor para recolha da fração líquida dos produtos do ensaio de pirólise: I. esquema ilustrativo da montagem do respetivo sistema [66]; II. montagem laboratorial do sistema de recolha.	46
Figura 4.5 – Equipamento para análise Karl Fisher	47
Figura 4.6- Esquema ilustrativo da montagem experimental do sistema para recolha dos gases não-condensáveis resultantes do processo de pirólise: (o) exaustão; (p) rotâmetro; (q) filtro; (r) bomba; (s) válvula para regulação do caudal de gás; (t) tubo em U; (u) água em equilíbrio com o gelo a pressão atmosférica; (v) saco de recolha de gás [66].	48
Figura 4.7 - Itens para a recolha e análise do gás de pirólise recolhido: (a) saco de recolha de gás; (b) Leitor da composição do gás de pirólise – INFICON <i>Micro GC Fusion</i>	48
Figura 4.8 – Aspeto visual do catalisador (a) e, respetiva, microestrutura (b)	54
Figura 4.9 – Montagem do reator de pirólise, com colocação da biomassa (a), lã de vidro (b) e inerte impregnado com o catalisador (c).....	54
Figura 5.1 - Análise imediata [% m/m bs] dos diferentes tipos de biomassas utilizadas. ..	57
Figura 5.2 – Ensaio realizados para no âmbito do 1º tunning para o eucalipto, para uma temperatura de pico de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e entre 2 e 4mm para o tanho de partícula; I) ensaio antes do tunning; II) ensaios após o tunning.....	59
Figura 5.3 - Ensaio realizados para o eucalipto, para uma temperatura de pico de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e entre 2 e 4mm para o tanho de partícula, após o 2º (I) e o 3º tunning (II).....	60
Figura 5.4 - Ensaio de eucalipto, para a temperatura de pico de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e entre 2 e 4mm para o tanho de partícula, após o 4º tunning.....	61

Figura 5.5 - Influência da temperatura de pico no rendimento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise de eucalipto, acácia, tojo e canas (% m/m bs).	62
Figura 5.6 - Influência da taxa de aquecimento no rendimento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise de eucalipto, acácia, tojo e canas (% m/m bs).	63
Figura 5.7 - Influência do tamanho da partícula no rendimento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise de eucalipto, acácia, tojo e canas (% m/m bs).	65
Figura 5.8- Influência da tipologia da biomassa no rendimento (% m/m bs) dos vários produtos dos ensaios de pirólise.....	66
Figura 5.9 – Análise imediata do carbonizado, resultante de ensaios utilizando as temperaturas de pico 450°C e 550°C.	67
Figura 5.10 - Análise imediata do carbonizado, resultante de ensaios utilizando as taxas de aquecimento 10°C/min e 30°C/min.	68
Figura 5.11 - Análise imediata do carbonizado, resultante de ensaios utilizando tamanho de partículas inferiores a 1mm e superiores a 4mm.....	69
Figura 5.12 – Análise imediata do carbonizado, resultante de ensaios utilizando eucalipto, acácia, tojo e canas como alimentação do reator.....	69
Figura 5.13 - Teor de humidade do bio-óleo [g H ₂ O / g B btq] e influência dos parâmetros temperatura, taxa de aquecimento e tamanho de partícula.....	73
Figura 5.14 - Teor de humidade do bio-óleo [g H ₂ O / g B btq] e influência da matéria-prima selecionada para o ensaio.	73
Figura 5.15 - Composição dos gases recolhidos [g/kg biomassa bs] para a análise relativa do comportamento das biomassas acácia, eucalipto, tojo e canas, para as mesmas condições de pirólise.	75
Figura 5.16 – Poder calorífico inferior (PCI) dos gases recolhidos para a análise relativa do comportamento das biomassas acácia, eucalipto, tojo e canas, para as mesmas condições de pirólise.	76
Figura 5.17 – Rendimento do carbonizado, bio-óleo e gases não-condensáveis [% m/m bs], com aplicação do catalisador.	76

Figura 5.18 – Bio-óleo obtido a partir dos ensaios para análise da influência do catalisador. As amostras correspondem ao branco (a), ao inerte (b), ao catalisador inativado (c) e ao catalisador ativado (d).	77
Figura 5.19 - Composição total do gás recolhido durante os ensaios para a análise da influência do catalisador [g de composto/kg biomassa bs].	79
Figura 5.20 - PCI do gás recolhido durante os ensaios para a análise da influência do catalisador [MJ/kg].	80

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Análise imediata e composição elementar da madeira, plantas herbáceas, resíduos agrícolas e algas, adaptada de [31].....	12
Tabela 2.2 – Área total por espécie para regiões NUTS III e região NUT I, com base no IFN6 DE 2015 [11].	14
Tabela 2.3 – Ocorrência da espécie arbustiva por espécies arbóreas dominantes em Portugal Continental, com base no IFN6 DE 2015 [11].	14
Tabela 2.4 - Ocorrência da espécie invasoras por espécies arbóreas dominantes em Portugal Continental, com base no IFN6 DE 2015 [11].	15
Tabela 3.1 – Condições e rendimento dos produtos de pirólise para as várias tipologias, adaptada [52]	29
Tabela 3.2 – Caracterização do bio-óleo e petróleo, adaptação [61].	36
Tabela 4.1 – Parâmetros selecionados para a análise do efeito da variação do tamanho de partícula, temperatura e taxa de aquecimento, como condições de operação.....	50
Tabela 4.2 – Massa [g bs] das amostras de biomassa utilizadas nas experiências de pirólise , em função do tamanho de partícula em questão.	50
Tabela 4.3 - Condições e parâmetros utilizados nos ensaios para análise da influência do catalisador.	55
Tabela 5.1 - Composição elementar por biomassa utilizada como matéria-prima.....	58
Tabela 5.2 - PCS [MJ/kg bs] e PCI [MJ/kg bs] de cada biomassa utilizada com matéria-prima.....	58
Tabela 5.3 – Composição elementar de carbonizados, resultantes de ensaios realizados para as 6 diferentes condições.	70
Tabela 5.4 - Composição elementar de carbonizados, resultantes de ensaios realizados para a análise da influência da tipologia da biomassa.	71
Tabela 5.5 - PCS [MJ/kg bs] e PCI [MJ/kg bs] do carbonizado, para análise dos parâmetros temperatura de pico, taxa de aquecimento e tamanho de partícula.	71
Tabela 5.6 - PCS [MJ/kg bs] e PCI [MJ/kg bs] do carbonizado, para análise da influência da tipologia de biomassa.....	72

Tabela 5.7 – Teor em humidade do bio-óleo produzido a partir de ensaios para análise da influência do catalisador	78
Tabela a.1 – Rendimentos dos produtos de pirólise [% m/m bs], para ensaios realizados com vista na análise da influência dos parâmetros do processo.....	a-i
Tabela b.2- Análise imediata do carbonizado, para análise da influência dos parâmetros na composição do carbonizado.....	b-ii
Tabela b.3 - Análise imediata do carbonizado, para análise da influência da tipologia de biomassa na composição do carbonizado.....	b-ii
Tabela b.4 – Análise elementar do carbonizado, para análise da influência dos parâmetros do processo da composição elementar do carbonizado.....	b-ii
Tabela c.5- Análise do teor de humidade do bio-óleo, para discussão da influência dos parâmetros do processo, da matéria-prima e do tempo entre a recolha e a leitura. .	c-iii
Tabela d.6- Composição do gás não-condensável, recolhido para a análise das diferentes biomassas, para as mesmas condições de operação.	d-iv
Tabela e.7- Composição do gás não-condensável, recolhido para a análise da influência do catalisador no processo de pirólise.	e-v

Lista de abreviaturas e índices

DGEG – Direção-Geral de Energia e Geologia

FER – Fontes de Energia Renovável

RED II – Nova Diretiva das Energias Renováveis

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

IFN6 – 6º Inventário Florestal Nacional

NUTS II – Nomenclatura das Unidades Territoriais para fins estatísticos 2

BFR – Biomassa Florestal Residual

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

PID – *Proportional brand, Integral brand, Derivate brand*

Índices

Btq – Base tal e qual

Bs – Base seca

% m/m – Percentagem mássica

% mol/mol – Percentagem molar

Nomenclatura

A_d	Teor de cinzas (bs)	[% m/m bs]
C_d	Teo rem carbono fixo (bs)	[% m/m bs]
L_v	Calor latente de vaporização da água a 25 °C	[MJ/ kg H ₂ O]
M_{ad}	Teor de humidade (btq)	[% m/m btq]
m_{BM}	Massa de biomassa	[g btq]
m_C	Massa de carbonizado	[g btq]
m_B	Massa de bio-óleo	[g btq]
m_G	Massa de gás	[g btq]
m_{I_C}	Massa de inerte ou catalisador	[g]
n.d.	Não determinado	[-]
PCI	Poder calorífico inferior	[MJ/ kg biomassa bs]
PCS	Poder calorífico superior	[MJ/kg biomassa bs]
PTN	Pressão e Temperatura Normais (1,013x10 ⁵ Pa e 0 °C)	
T	Temperatura	[°C]
t.a.	Taxa de aquecimento	[°C/min]
V_d	Teo rem matéria volátil	[% m/m bs]
$X_{I_C/BM}$	Razão maássica entre a massa de inerte ou catalisador e a massa de biomassa (bs)	[g/g bs]
X_x	Fração mássica de x, para x igual a carbono (C), oxigénio (O), azoto (N), hidrogénio (H), enxofre (S) e cinzas	[kg x/kg amostra bs]
η_B	Rendimento do bio-óleo	[% m/m bs]
η_C	Rendimento do carbonizado	[% m/m bs]
η_G	Rendimento dos gases não-condensáveis	[% m/m bs]
σ	Desvio-padrão	-
\emptyset	Tamanho da partícula	[mm]

1. Capítulo Introdutório

1.1. Enquadramento

Desde a revolução industrial a energia produzida, a nível mundial, tem vindo a ser dominada pelos combustíveis fósseis. A queima destes recursos representa $\frac{3}{4}$ das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), constituindo um impacto negativo no clima, na saúde humana e no equilíbrio dos ecossistemas [1].

As elevadas concentrações de GEE na atmosfera terrestre levam ao aumento da temperatura superficial do planeta, e consequentemente às alterações climáticas (AC). Considerando os seus impactos e origem, o dióxido de carbono (CO₂) foi classificado como o poluente gasoso com maior urgência de redução [2], introduzindo a necessidade da substituição dos combustíveis fósseis, em uso. Como resposta ao presente problema, surgem as fontes de energia renovável como alternativa [1].

As energias renováveis foram as primeiras fontes a serem utilizadas na história da humanidade, como é o caso da solar, da geotérmica, da eólica e da biomassa [3]. Em 2018, a energia renovável representou cerca de 14% da energia primária distribuída a nível mundial, tendo duplicado a sua produtividade mundial entre 2000 e 2018. Para além de que a implementação de tecnologias, no âmbito da bioenergia, foi responsável pela criação de milhões de postos de trabalho ao longo de toda a cadeia de valorização, considerada a 2ª maior empregadora, em 2019, com um total de 11,5 milhões [4].

Incluída nas Fontes de Energias Renováveis (FER's), a biomassa é considerada toda a matéria orgânica, de origem vegetal e animal, capaz de se regenerar num curto espaço de tempo, tipicamente representada como um subproduto da floresta, da agricultura, da pecuária e até mesmo de resíduos orgânicos sólidos urbanos [5].

Este recurso, considerado importante para a economia mundial [7], é destacado pelo seu elevado potencial para a valorização energética [8] e pela criação de mercados para resíduos florestais, com consequente melhoria das práticas da gestão e exploração florestal [9]. Em 2018, o recurso permitiu a produção, à escala mundial, de 637 TWh de eletricidade, 226 TWh de potência, 1,12 EJ de calor e 160 bilhões de litros de biocombustíveis,

maioritariamente de bioetanol (62%). No mesmo ano, a Europa foi considerada líder mundial de produção de energia e calor, a partir de centrais alimentadas a biomassa, representando 87% [4].

Em Portugal, a biomassa florestal residual (BFR) é considerada um recurso com elevado potencial para a produção de energia [10]. Em consequência da elevada ocupação nacional em áreas florestais (36%) e áreas de matos e pastagens (30%) [11], este recurso assegura, desde há mais de uma década, cerca de metade da energia renovável produzida, a nível nacional (**Figura 1.1**). Entre 2014 e 2018, cerca de 57% da biomassa foi aplicada na indústria transformadora, em centras elétricas com ou sem cogeração, 34% foi utilizada diretamente para a produção de calor, e os restantes 9% em exportações sob a forma de *pellets e briquets* [12].

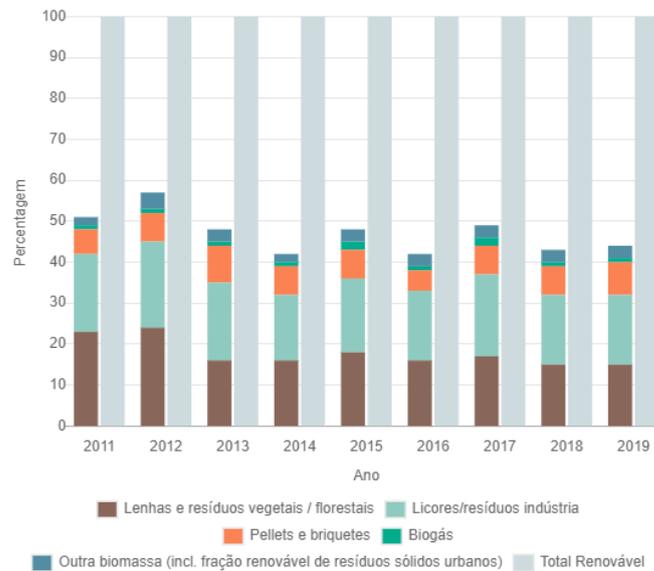


Figura 1.1 - Evolução do contributo da biomassa na produção anual de energia renovável (em ktep e percentagem) 2011-2019 [6].

O crescimento foi tal que, em 2018, Portugal ficou consagrado o quarto país da União Europeia (UE-27), com maior taxa de FER incluída na produção de energia elétrica [13]. No ano seguinte, a biomassa representou 45% da produção anual de energia renovável nacional, da qual, 60% utilizada em centrais termoelétricas e de cogeração [13]. Atualmente, já existem 21 centrais de biomassa licenciadas, dedicadas ou em cogeração, representando 282MW de potência instalada, consumindo 4 milhões de toneladas de biomassa residual, por ano [14].

O contributo da utilização do presente recurso foi essencial para apoiar a meta da Diretiva Comunitária 2009/28/CE, que fixou, para Portugal, o objetivo de incorporar 31% no consumo final bruto de energia, até 2020 [15]. Apesar da percentagem desse ano ainda não ser conhecida, em 2019 o valor obtido foi de 30,6%, ligeiramente inferior a anos anteriores (2015-2017), mas superior à do início da década.

Atualmente, mantêm-se em vigor outros objetivos para os próximos anos destacando-se o PNEC, o RNC 2050, a RED II, e o Decreto-lei 12/2019.

O Plano Nacional Energia e Clima (PNEC) delimita a meta de 34% de FER inserida no consumo final bruto, para 2022, de 38% para 2025, de 41% para 2027 e de 47% para 2030 [16]. O Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050 (RNC 2050) define metas de redução de GEE entre 85% e 90%, para o ano de 2050, com uma trajetória de redução de 45% a 55% até 2030 e de 67% a 75% até 2040, relativamente a 2005 [17]. A entrada em vigor da nova Diretiva das Energias Renováveis (RED II), a julho de 2021, veio delimitar critérios para a utilização sustentável da biomassa para a produção de energia, assegurando a preservação de habitats, evitando a redução crítica de reservas de carbono na floresta e o aumento das emissões associadas à transformação da biomassa em energia [18]. Já no Decreto-Lei 120/2019, de 22 de agosto, foram criados apoios para centrais a biomassa, em cogeração de energia elétrica e térmica, para regiões com elevado risco de incêndio [19].

Uma das principais indústrias com potencial de aproveitamento de resíduos, para fins energéticos, é a indústria transformadora de pasta e papel a partir do aproveitamento de licor negro na produção de calor, para utilização em processos intrínsecos à infraestrutura. Por outro lado, indústrias relacionadas com produtos madeireiros, como por exemplo operações de limpeza de jardins e parques urbanos, dão origem a resíduos florestais. A valorização energética desta BFR é uma alternativa sustentável, que incentiva a reutilização deste recurso com benefício ambiental e energético [20].

Processos como a combustão, a gasificação e a pirólise permitem a produção de energia a partir da biomassa. Não obstante, a possibilidade de produção de um combustível líquido, com características semelhantes aos atuais combustíveis fósseis, a partir da pirólise de biomassa, tem despertado a atenção por parte da comunidade [21]. Em benefício do transporte e armazenamento do combustível, dos baixos custos de investimento e da sua

elevada eficiência de conversão, relativamente a outros processos, [22] a pirólise consiste num processo aliciente da valorização energética deste recurso renovável [23]. A inerente vantagem associada ao processo resultou num crescimento contínuo da produção de biocombustíveis, a partir de matéria residual, desde 2013 (**Figura 1.2**), atingindo um valor máximo de 54% em 2020 [13].



Figura 1.2 - Evolução da produção de biodiesel a partir de óleos virgens e material residual [milhares de toneladas] desde 2013 a 2020, adaptação de [6].

No entanto, a utilização direta deste produto líquido é afetada pelo seu elevado teor de humidade, implicando a utilização de tratamentos deste óleo, aproximando as suas propriedades às do combustível fósseis [23], permitido, por exemplo a substituição integral de gasóleo/gasolina em transportes.

Em compensação, a conciliação deste processo com a utilização de biomassa residual como matéria-prima destaca-se pela sua eficiência e sustentabilidade. Por outro lado, além das diversas aplicações dos produtos da pirólise, a valorização energética da biomassa permite, ainda, a criação de novos postos de trabalho bem como o alerta para a necessidade da melhoria da gestão das áreas florestais públicas e privadas e de políticas associadas ao processo de conversão, com vista no cumprimento das metas nacionais e europeias, estabelecidas.

1.2. Objetivos

Em consequência da amplificação dos conhecimentos associados à qualidade dos produtos líquidos e gasoso da pirólise, a partir de biomassas florestais residuais, a presente dissertação veio compreender e perceber possíveis vantagens e/ou limitações associadas à produção de óleo.

O reator de leito fixo descontínuo à escala laboratorial, utilizado nos ensaios de pirólise, permite a realização de um maior número de testes, prevendo condições ótimas para a produção de óleo, ou até mesmo de gás e /ou carbonizado, para futura aplicação em escala superior.

Desta forma, o presente trabalho pretende realizar o estudo das características de 4 biomassas residuais florestais (eucalipto, acácia, tojo e canas), provenientes de operações de controlo e prevenção de incêndios. Este estudo tem como objetivo a análise e discussão da influência das características, destas biomassas, e dos parâmetros do processo, na produção e composição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos. Realizando, ainda, a análise da influência catalisador Fe-Mn no rendimento dos produtos, no teor em humidade do óleo e na composição do gás permanente.

1.3. Estrutura da dissertação

Este documento será dividido em 6 grandes capítulos, brevemente descritos abaixo.

O primeiro capítulo inclui o enquadramento da temática do trabalho na atualidade, a descrição dos objetivos principais bem como da estrutura do presente documento.

O capítulo 2, esclarece o conceito biomassa, no qual são descritos os benefícios e as problemáticas associadas à sua utilização enquanto matéria-prima, incluindo a análise da sua composição e propriedades e a distribuição e disponibilidade de biomassa florestal em Portugal.

O capítulo 3, assim como o anterior, pretende contextualizar o sistema laboratorial de pirólise. Este capítulo inclui a análise comparativa entre as mais importantes e mais utilizadas tecnologias de conversão, atribuindo especial realce à pirólise, para a qual são expressas as condições de operação e a sua influência nos produtos de pirólise, tipologias

do presente processo termoquímico, descrição, sumária, de 4 reatores de pirólise, finalizando com a caracterização dos produtos sólidos, líquidos e gasosos.

O capítulo 4 é onde a metodologia, utilizada no decorrer do trabalho experimental, se encontra descrita de forma pormenorizada, desde a preparação e análise das amostras de matéria-prima, todo o procedimento experimental no decorrer dos ensaios e respetivas metodologias e equipamentos utilizados para análise e leitura da composição dos produtos bem como toda a metodologia associada aos ensaios com o catalisador Fe-Mn.

No capítulo 5 são apresentados, descritos e discutidos os resultados obtidos, e por fim compilados como conclusões no capítulo 6, em conjunto com sugestões para próximos trabalhos.

Este documento inclui inda um capítulo com anexos e apêndices para referenciar e complementar, respetivamente a metodologia e resultados experimentais obtidos nos capítulos anteriores.

2. Biomassa

Os impactes ambientais negativos resultantes do nítido crescimento exponencial da população, do desenvolvimento económico e do, conseqüente, aumento da procura energética, veio destacar a urgência da substituição de combustíveis fósseis por alternativas mais sustentáveis, como as FER [22].

A biomassa, de entre os recursos renováveis, é um material derivado de plantas e/ou dejetos animais [24], a qual pode ser utilizada como substituto de combustíveis fósseis, na produção de energia térmica e/ou elétrica [25], constituindo uma solução promissória e atraindo, conseqüentemente, cada vez mais interessados [22].

A produção de energia a partir deste recurso permite a contribuição para a redução da acumulação de CO₂ na atmosfera, a redução de impactes ambientais e a produção de energia [22]. A sua aplicação auxilia a recuperação de solos degradados, o aumento da biodiversidade e a redução de pragas [26], e é ideal em reações de combustão bem como, a elevada concentração em matéria volátil, torna a biomassa ótima em reações de combustão [27]. Na substituição de combustíveis fósseis, este recurso reduz os custos associados à tecnologia, aumenta a eficiência de conversão, permite a criação de novos postos de trabalho, reduz a dependência externa nacional de combustíveis fósseis, e contribui para o cumprimento de metas ambientais. Por fim, dada a sua elevada disponibilidade natural, a utilização deste recurso como matéria-prima contribui para a manutenção das florestas, para a redução do risco de incêndio e para a criação de novos espaços verdes [27].

No entanto, o uso deste recurso pode levantar dificuldades de operação, em processos de combustão associadas à sua composição em água, cinzas, cloro (Cl), potássio (K) e sódio (Na). Do mesmo modo, a reduzida densidade energética, o custo elevado de produção, extração, transporte e pré-tratamento, a necessidade de disponibilidade do recurso assegurada pela região, conciliada com a exploração e produção contínua, e posteriores danos no solo e perda de biodiversidade [25], constituem desvantagens da utilização da biomassa. Na medida em que o processo de logística para a utilização da biomassa revela ausência de políticas, incentivos e até mesmo de informação relativa ao tipo de tecnologia

a aplicar [26]. Um dos problemas mais comuns está associado à gestão de cinzas em unidades de combustão e gasificação, que quando transportado para uma dimensão internacional e utilização de superiores quantidades de matéria-prima, agravando o presente cenário está anexa a ausência de estratégias e políticas, nacionais, de gestão sustentável de cinzas de biomassa [28].

Não obstante, a utilização da biomassa, como matéria-prima, traduz uma solução sustentável, quando projetada para a produção calor e/ou eletricidade, para a sua conversão em óleo ou gás e para a produção de biocombustíveis sólidos, líquido e gasosos, aplicáveis em diversos setores. Esta energia produzida, na forma de calor, eletricidade e combustível - este último apenas quando aplicado no setor dos transportes – é denominada por bioenergia, tratando-se de um recurso energético renovável, o único, com carbono, considerado emissor neutro em CO₂ [29].

Portanto, a substituição integral dos combustíveis fósseis, quando idealizado a curto prazo, é um processo complexo, contudo a sua permuta, gradual, por biocombustíveis, produzidos a partir de biomassa, constitui uma agradável alternativa [26], [30].

2.1. Composição e propriedades

Atualmente, a biomassa é considerada a fonte, mais importante, de bioenergia proveniente de matéria orgânica de origem animal e vegetal. Este recurso é composto por 3 grandes fases [31], nomeadamente:

- matéria orgânica, subdividida em cristalina (incluindo a celulose, a hemicelulose e a lenhina) e em não-cristalina (incluindo oxalatos minerais) [31];
- matéria inorgânica classificada como cristalina, não-cristalina e amorfa [31];
- matéria fluida, presente na forma gasosa ou líquida (como a água) [31].

No entanto, a composição química e bioquímica da biomassa são muito flexíveis e, portanto, podem variar com o tipo de biomassa, com as condições do processo de crescimento, com a idade da planta, com fertilizantes ou pesticidas utilizados antes e durante o seu crescimento, com a distância entre a localização da planta e uma possível fonte de poluição, com o tempo e técnica de recolha, com as condições de transporte e

armazenamento e com a possível presença de material estranho à biomassa, arrastado durante o processo [27].

Deste modo, será realizada uma análise das possíveis tipologias de biomassas, assim como as mais comuns, e ainda a sua composição e influência de diversos fatores ao longo do seu crescimento.

2.1.1. Tipologias de Biomassa

A biomassa, em função da sua composição e propriedades podem ser classificadas como plantas lenhosas, plantas herbáceas ou gramíneas, plantas aquáticas, resíduos, biomassa contaminada ou até mesmo mistura de biomassa (**Figura 2.1**).

As plantas lenhosas, em conjunto com as plantas herbáceas, são as mais utilizadas, diretamente, em atividades comerciais. Por outro lado, as plantas aquáticas e os resíduos agrícolas são, preferencialmente, aplicadas em processos onde são necessários elevados teores de humidade para aumento da sua eficiência [32]. Outros autores identificam os resíduos sólidos municipais, as lamas de esgoto, os resíduos hospitalares e os derivados de combustíveis rejeitados, como subcategorias de biomassa contaminada, e a mistura de biomassa como a mistura de quantidades reduzidas, do grupo anterior [27].

A qualidade e a quantidade do produto final, resultante de um processo de conversão de biomassa, pode ainda depender da matéria-prima, por exemplo a biomassa lenhosa pode ser classificada como resinosa (*softwood*), folhosa (*hardwood*) e eucaliptal. Para aplicação em processos de conversão, são, preferencialmente, utilizadas biomassas lenhosas com teores elevados em celulose/hemicelulose e com concentrações baixas em lenhina [30].

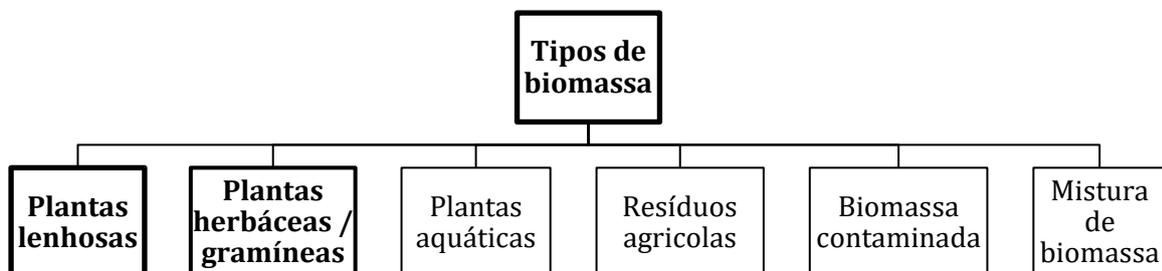


Figura 2.1 – Tipologias de biomassa [32].

2.1.2. Composição da biomassa

A composição da biomassa em matéria orgânica e inorgânica, a composição elementar, o teor de humidade, de cinzas e de matéria volátil, permitem a sua classificação, auxiliando a escolha da biomassa em função das condicionantes do processo e do produto, o qual é pretendida favorecer a formação [31].

Portanto, a análise da capacidade de conversão da biomassa deverá ter em consideração todas as anteriores propriedades, inclusive, o seu Poder Calorífico Superior (PCS), com o propósito de atingir a máxima eficiência do processo [33].

2.1.2.1. Composição orgânica e inorgânica

A análise estrutural da biomassa é, sobretudo, importante quando o objetivo do processo de conversão é a produção de outros combustíveis e químicos, o estudo do processo de combustão, ou a estimativa do PCS da biomassa [34].

Do ponto de vista global, a biomassa consiste numa mistura complexa de matéria orgânica e inorgânica, com razões mássicas, aproximadas, de 93% e 7%, respetivamente, contendo compostos distintos em fase sólida e líquida. De entre os componentes da matéria orgânica destacam-se a celulose, a hemicelulose e a lenhina [35].

A celulose, considerada o principal componente da biomassa e o mais abundante, desempenha uma função de suporte, da estrutura da biomassa, resistente à hidrólise [31], a hemicelulose, é predominante em plantas anuais de crescimento rápido, direcionando a concentração de tecidos para soluções mineralizadas abundantes em sulfatos, cloretos, nitratos e ácido silícico em plantas [35], enquanto a lenhina confere rigidez a esta matéria-prima, é transferida para o bio-óleo [31].

Habitualmente, a celulose e a hemicelulose estão presentes em maior quantidade, em relação à lenhina [34], contudo, a lenhina deve ser tida em consideração em processos de conversão bioquímica, para o rácio celulose/lenhina [32].

As composições orgânica e inorgânica estão associadas ao conteúdo em carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N), enxofre (S), e matéria mineral, de menor relevância, incluindo elementos metálicos como cálcio (Ca), potássio (K), silício (Si), Magnésio (Mg), alumínio (Al), ferro (Fe), fósforo (P), cloro (Cl) e sódio (Na), os quais podem ser classificados

como principais, para concentrações superiores a 1% (C, O, H, N, Ca e K), menos relevantes, para concentrações entre 0,1% e 1% (Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl) e vestigiais, para concentrações inferiores a 0,1% (Manganês e Titânio) [27].

Os metais alcalinos Na, K, Mg, P e Ca, são especialmente importantes em processos de conversão termoquímicos, pois podem reagir com a sílica, presente nas cinzas, criando um fluido de elevada viscosidade e bloqueando as saídas de fornos e caldeiras. Este fenómeno é consequente, em grande parte, do aumento de teor de sílica total, associado à introdução de solo, durante a recolha da amostra [32].

2.1.2.2. Análise imediata

A análise imediata inclui a determinação do teor em humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo, na biomassa.

A análise do seu teor em humidade permite definir as características físicas e químicas, clarificando possíveis limitações ou ajustes no processo, variando em função da tipologia da biomassa. Este parâmetro pode ser classificado como intrínseco, para condições laboratoriais, não considerando a influência de efeitos climáticos, e extrínseco, quando é influenciado pelo predomínio de condições climáticas durante a recolha da biomassa [32]. O teor de humidade pode variar entre 3 e 63% m/m btq, podendo atingir um valor máximo de 80% m/m btq [27], por exemplo na **Tabela 2.1** a biomassa com a maior gama para o teor em humidade é a madeira, variando desde 4,7 até 62,9%.

O teor em cinzas é uma das características mais estudadas da biomassa, o qual determina a totalidade de resíduos inorgânicos resultantes da combustão completa da biomassa, e a composição das fases, podendo variar entre 0,1 a 46% m/m bs [27]. Porém, a presença deste parâmetro afeta negativamente a energia disponível do combustível, reduzindo a eficiência do produto e aumentando, possivelmente, os custos de processo [32]. As lamas de esgoto, os derivados de combustíveis rejeitados, os combustíveis produzidos a partir de madeira tratada quimicamente e os resíduos de madeira são exemplos de matérias primas com teor em cinzas extremamente elevado [27]. Como tal, a presente propriedade deve ser analisada em conjunto com os componentes orgânicos e inorgânicos da biomassa, visto que, a disponibilidade de nutrientes, a qualidade dos solos, a utilização de fertilizantes e as

condições climáticas podem influenciar o teor em K, Na, Cl e P das cinzas, especialmente para biomassas provenientes da agricultura [34].

O armazenamento de energia química pode encontra-se na forma de matéria volátil de um combustível sólido e de carbono fixo. O processo de volatilização da biomassa, realizado a 900°C [36], motiva a formação de hidrocarbonetos leves, CO, CO₂, H₂, humidade e alcatrões, alcançando teores de matéria volátil entre 48 a 86% [27]. Enquanto o teor em carbono fixo representa a massa resultante do processo de volatilização com subtração do teor em cinza, em base seca [32], podendo variar entre 1 e 38% [27]

Tabela 2.1 – Análise imediata e composição elementar da madeira, plantas herbáceas, resíduos agrícolas e algas, adaptada de [31].

	Madeira	Plantas herbáceas	Resíduos agrícolas	Algas
Humidade [%]	4,7 – 62,9	4,5 – 42,0	4,4 – 47,9	10,7
Voláteis [%]	69,5 – 86,3	73,4 – 81,6	59,3 – 85,5	50,5
Cinzas [%]	0,1 – 16,5	0,9 – 9,8	1,4 – 18,0	23,6
Carbono fixo [%]	12,3 – 26,3	13,7 – 18,1	12,4 – 37,9	25,9
C [%]	48,7 – 57,0	46,1 – 52,0	42,2 – 58,4	43,2
O [%]	32,0 – 45,3	42,5 – 44,5	34,2 – 49,0	45,8
H [%]	5,4 – 10,2	5,1 – 6,5	3,2 – 9,2	6,2
N [%]	0,1 – 0,7	0,3 – 2,6	0,1 – 3,4	2,2
S [%]	0,01 – 0,42	0,04 – 0,27	0,01 – 0,60	2,6

2.1.2.3. Poder calorífico

Este parâmetro obtido com base na composição elementar da biomassa, expressa a energia libertada durante o processo, a partir da quebra de ligações. O poder calorífico (PC) é habitualmente apresentado em unidades de energia por unidade de massa ou volume, para sólidos (MJ/kg), líquidos (MJ/l) e gases (MJ/Nm³), é classificado como Poder Calorífico Superior (PCS) quando trata uma quantidade máxima de energia potencialmente recuperada, a partir da biomassa, e como Poder Calorífico Inferior (PCI), correspondente ao valor de energia disponível [32].

2.2. Biomassa residual florestal em Portugal

Em conformidade com o 6º Inventário Florestal Nacional (IFN6), realizado para o ano 2015, cerca de 69% do território nacional, continental, corresponde a espaços florestais, os quais correspondem a florestas, matos e ainda a terrenos improdutivos, representando (**Figura 2.2**), respetivamente, 36%, 31% e 2% do uso de solo em Portugal. No entanto, na sequência dos incêndios rurais de 2017 e 2018, o estado atual da floresta difere do estado em análise (2015) [11].

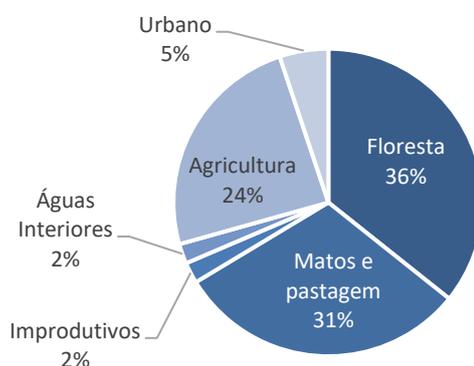


Figura 2.2 – Áreas do uso de solo em Portugal (2015) [11].

As florestas representam, atualmente, a maior parte da ocupação do solo (36% [11]), tendo registado um aumento em cerca de 2% em relação ao ano de 2010. Estas áreas são ocupadas, em grande parte, por árvores folhosas perenifólias (montados - sobreirais e azinhais), pinhais, eucaliptais e folhas caducifólias (carvalhos, castanheiros e outras), com valores percentuais de 34%, 30%, 26% e 10%, respetivamente (**Figura 2.3**) [11].

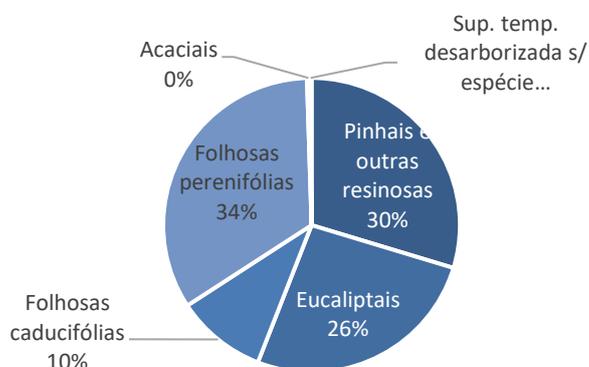


Figura 2.3 – Áreas de floresta por tipos de formações florestais (2015) [11].

Em Portugal Continental, o eucalipto, o sobreiro e o pinheiro-bravo são as espécies com maior área total (**Tabela 2.2**), no entanto, verificam diferente distribuição, relativa, nas regiões NUTS II. As regiões Norte, Centro e Alentejo são as que apresentam superiores áreas totais por espécies, para as quais predominam espécies como o pinheiro-bravo, o eucalipto e o sobreiro, sendo a azinheira predominante, apenas, na região do Alentejo.

Tabela 2.2 – Área total por espécie para regiões NUTS III e região NUT I, com base no IFN6 DE 2015 [11].

Regiões	Área total por espécie [mil ha]					
	Pinheiro-bravo	Eucalipto	Sobreiro	Azinheira	Matos e Pastagens	
NUTS II	Norte	179,9	164,1	15,8	3,0	770,9
	Centro	460,0	439,7	41,6	19,0	838,9
	Lisboa	13,5	12,5	18,2	1,1	74,7
	Alentejo	55,1	199,6	609,4	317,5	857,3
	Algarve	4,8	29,0	35,0	8,8	224,4
NUT I	Potugal	713,3	845,0	719,9	349,4	2766,2

Os matos e pastagens, classificados como o segundo maior uso de solo em Portugal (31% [11]), representado na **Figura 2.2**, inclui múltiplas espécies arbustivas.

No âmbito da distribuição de espécies arbustivas, em Portugal, o tojo (as diferentes espécies da família *Ulex*.), em conjunto com as urzes (diferentes espécies das famílias *Erica* e *Calluna*), com as gramíneas, com as silvas (diferentes espécies da família *Rubus*) e com os fetos (*Polypodipsida*) são as espécies com superior ocorrência por espécie arbórea dominante [11]. Áreas ocupadas, predominantemente, por pinheiro-bravo e por eucalipto são os locais onde se verificam superior ocorrência de espécies arbustivas, de acordo com a **Tabela 2.3**, sendo o tojo, a espécie arbustiva com maior área de ocorrência, correspondente a áreas onde as espécies arbóreas dominantes são o pinheiro-bravo, o eucalipto, o sobreiro e a azinheira.

Tabela 2.3 – Ocorrência da espécie arbustiva por espécies arbóreas dominantes em Portugal Continental, com base no IFN6 DE 2015 [11].

**Ocorrência de espécie arbustivas por espécie
arbórea dominante**

	Pinheiro – bravo	Eucalipto	Sobreiro	Azinheira	Área de ocorrência da espécie [mil ha]
Tojos	45%	60%	40%	10%	1150,9
Urzes	50%	49%	15%	3%	889,2
Gramineas	33%	33%	37%	39%	916,9
Silvas	28%	33%	15%	8%	614,5
Fetos	32%	39%	3%	1%	582,9

O tojo é, portanto, uma espécie arbustiva nativa em Portugal continental, no entanto considerada invasora nos arquipélagos dos Açores e da Madeira. Esta espécie forma manchas densas impedindo o desenvolvimento da vegetação nativa, reduzindo a diversidade de espécies. Quando considerada uma espécie invasora, o controlo do seu crescimento e expansão inclui a determinação da área invadida, a identificação das causas da sua invasão, a avaliação dos impactes, a definição das prioridades de intervenção, a seleção das metodologias de controlo adequadas e a sua aplicação, com futura monitorização e recuperação da área, associando elevados custos ao processo. O controlo pode ser realizado a partir do uso de compostos químicos, de acordo como a legislação, ou por meio do corte, através da sua queima, no entanto , com conseqüente estímulo da germinação de sementes [37].

Espécies invasoras, em Portugal continental, são, também, de importante destaque na análise de BFR apresentando grande potencial e elevada disponibilidade. Estas espécies de rápido crescimento e desenvolvimento, conseguem escapar muitas das vezes a ações de controlo do homem, tornando-se nocivas para os ecossistemas, reduzindo a diversidade de espécies nativas, verificando ainda impactes negativos a nível económico e de saúde pública [40].

Atualmente em Portugal existem mais de 670 espécies invasoras, de entre as quais se destacam as acácias (*Acacia dealbata*), com 278,3 mil há de área de ocorrência, em áreas dominadas por pinheiro-bravo, eucalipto, sobreiro e azinheira, e as canas (*Arundo donax*) com uma área e ocorrência superior a 31 mil ha (**Tabela 2.4**) [11].

Tabela 2.4 - Ocorrência da espécie invasoras por espécies arbóreas dominantes em Portugal Continental, com base no IFN6 DE 2015 [11].

	Ocorrência de espécies invasoras por espécie arbórea dominante				Área de ocorrência da espécie [mil ha]
	Pinheiro – bravo	Eucalipto	Sobreiro	Azinhreira	
Acácias	14%	19%	2%	1%	278,3
Canas	1%	2%	1%	0%	31,2

A *Acácia dealbata* é a espécie de acácias com superior percentual de área ocupada e encontra-se maioritariamente na região norte litoral (**Figura 2.4**), locais estes perturbados e percorridos por incêndios florestais dando espaço para a formação de povoamentos densos [38]. As canas, por sua vez verificam uma área de ocorrência inferior à acácia (**Tabela 2.4**), no entanto de considerável relevância dada a sua distribuição da costa Portuguesa [39] (**Figura 2.4**). Esta espécie invasora ocupa áreas extensas, impedindo o desenvolvimento da vegetação nativa, nomeadamente em zonas ribeirinhas, excluindo a fauna associada e interferindo com o fluxo de água [40].

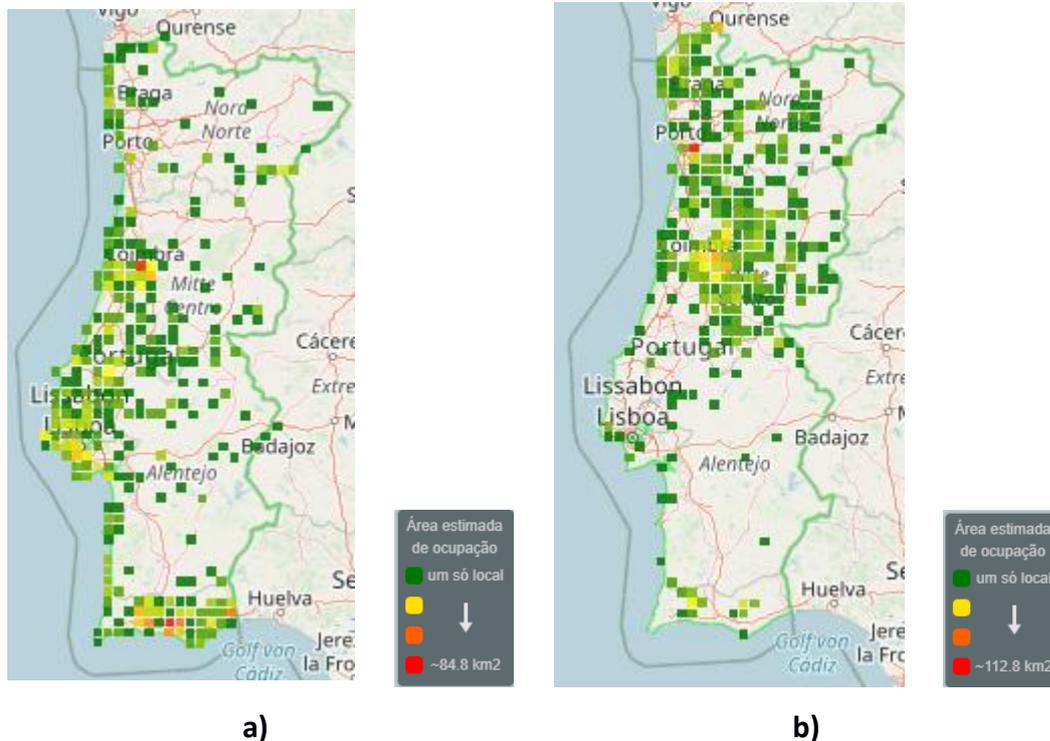


Figura 2.4 - Distribuição em Portugal continental de: a) Canas (*Arundo donax*) [39]; b) Acácia Mimosa (*Acácia dealbata*) [38].

Em Portugal, a produção de BFR está, predominantemente, relacionada com a exploração florestal, com vista na produção de bioenergia. Tendo como base os povoamentos de pinheiro-bravo e de eucalipto. Por se tratarem de alvos de intervenções silvícolas regulares que potenciam uma produção contínua de biomassa florestal, estas duas espécies são as mais significativas em termos de exploração florestal [41].

No entanto, a floresta, enquanto principal uso do solo em Portugal Continental, é constituída maioritariamente por propriedade privada, portanto, com vista no ajuste da gestão e da intervenção florestal, para a presente realidade, tem sido implementadas medidas de apoio e promoção à organização de produtores e proprietários florestais da criação dos Gabinetes Técnicos Florestais (GTF) e Defesa da Floresta Contra Incêndios (DFCI) [42].

3. Tecnologias de Conversão

A conversão da biomassa em energia é realizada através de processos térmicos, biológicos ou mecânicos [22]. A gasificação, a pirólise, a liquefação e a extração superficial de fluido são algumas das tipologias de processos termoquímicos, enquanto a fermentação alcoólica e a digestão anaeróbia são exemplos de processos bioquímicos [23], [24]. A conversão enzimática em conjunto com a pirólise são os processos mais utilizados [30], contudo os processos térmicos são considerados os mais eficientes do ponto de vista da conversão energética e os mais viáveis do ponto de vista económico [22], identificando a pirólise com o processo mais aliciente, na vertente económica e energética.

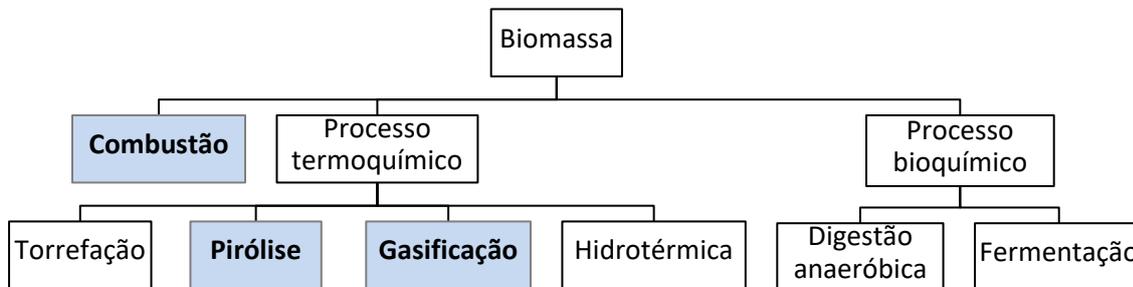


Figura 3.1 – Esquematização de tecnologias de conversão de biomassa, adaptação de [23].

A combustão, um dos processos mais antigos, de transformação de biomassa, será análise no presente capítulo em conjunto com a gasificação e com a pirólise. No presente capítulo a pirólise terá um destaque superior, tendo em conta a temática do documento.

3.1. Combustão

A combustão consiste na queima de biomassa na presença de oxigénio atmosférico, convertendo a sua energia química em calor, energia mecânica ou eletricidade [43]. Classificado como o processo mais simples, aplicável à produção de calor e energia, [22] é capaz de produzir gases quentes a temperaturas entre os 800 - 1000°C [43].

Em redes elétricas a eficiência de conversão das instalações de combustão, de biomassa, varia entre 20 a 40% [43], caracterizando, o processo, como não sustentável [22]. No entanto, em sistemas com potências superiores a 100MWe, ou em centrais elétricas a carvão, que realizam a co-combustão (mistura de biomassa com combustíveis fósseis [44]), é possível aumentar a sua eficiência [43].

O calor e o vapor produzidos podem ser úteis tanto no setor doméstico, como no setor industrial (aplicados a fornos, caldeiras) [24]. A aplicação no setor industrial registou eficiências energéticas de 15 e 30%, correspondentes a centrais pequenas e a centrais maiores e mais recentes, respetivamente [45].

Associada à utilização de biomassa, em pequena e grande escala, são ainda verificadas perdas por transferência de calor (entre os 30 e os 90%) e custos elevados, relacionados com o elevado teor em humidade da matéria-prima. A implementação de sistemas de cogeração permite a redução dos custos, quando aplicada em áreas onde a procura local por calor e eletricidade é viável [24].

Apesar da combustão consistir num processo simples e de reduzido risco de investimento, revela complicações técnicas associadas à emissão de efluentes gasosos, à produção de cinzas [45], e ao elevado teor em humidade da biomassa (superior a 50%), reduzindo as suas possibilidades de aplicações e a sua eficiência [43].

3.2. Gasificação

A gasificação é um processo muito semelhante à pirólise, utiliza temperaturas na gama dos 800 - 900°C [43], com intenção de produzir gás de forma otimizada. O efluente gasoso resultante do processo consiste numa mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H₂) e metano (CH₄) com CO₂ e azoto (N₂). Dada a sua composição este produto é considerado versátil, em relação a outros produtos sólidos, com possível aplicação na produção de calor e de vapor (mediante a sua queima), na produção de eletricidade, (quando utilizado em turbinas a gás) [24], ou, como matéria-prima para a produção de compostos químicos [43].

Este é considerado o método mais eficiente [22], com eficiências superiores a 50%, muito utilizado na produção de energia, para o incremento da eficiência e redução dos custos, em processos que utilizam biomassa como matéria-prima [24]. No entanto, este processo requer elevados custos de investimento e de operações de transporte e armazenamento, do gás [22].

3.3. Pirólise

A pirólise realiza o aquecimento gradual da biomassa na ausência total ou parcial de oxigénio. O processo converte este recurso renovável em frações de produto líquido (bio-óleo), sólido (carbonizado) e gasoso, produzindo, inclusive, ácido acético (CH_3COOH), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) e metanol (CH_3OH) [24]. Caracterizada por incluir operações simples e de custos de operação razoáveis operação [22], a pirólise destaca-se, relativamente à conversão enzimática, pela utilização da biomassa sem pré-tratamento químico, e pela indução de um ambiente inerte [30].

Como um processo gradual, a pirólise é dividida em 4 zonas, de A a D, representado na **Figura 3.2**. A primeira zona (zona A) decorre perto dos 200°C , na qual se realiza a desidratação da superfície da biomassa e a libertação de vapor de água, CO_2 , ácido fórmico (CH_2O_2), CH_3COOH e glioxal ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$). A zona B ocorre entre os 200 e os 260°C , dando origem a reações, maioritariamente, endotérmicas, com produção de não-condensáveis, e dando início ao processo de carbonização, da matéria-prima. Na zona C, verificada entre os 262 e os 502°C , são realizadas reações exotérmicas, com formação de combustíveis gasosos como o CO , e formação de carvão. No decorrer destas zonas, os produtos primários reagem entre si, antes de escapar da zona de reação. No entanto, caso a temperatura continue a aumentar, acima dos 502°C , formar-se-á uma camada de carvão, onde ocorrerão reações secundárias, classificada como a zona D. A carbonização fica completa na gama dos 402 aos 602°C [24].

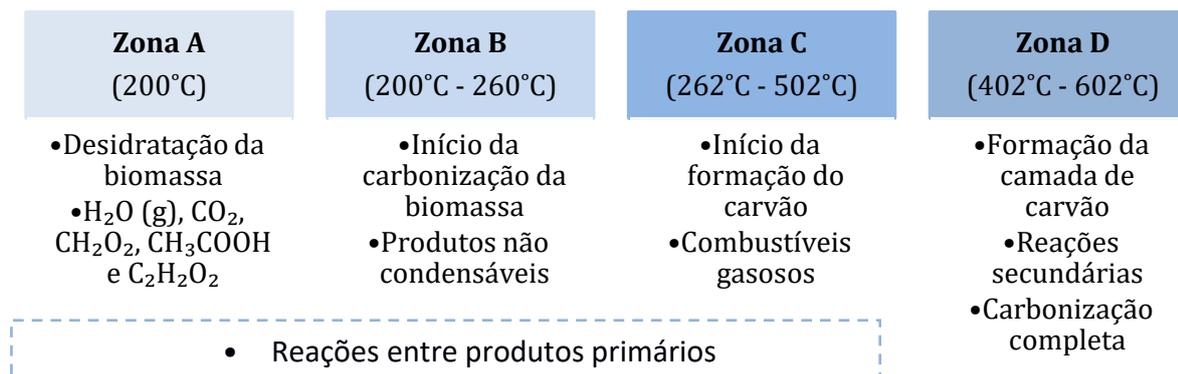


Figura 3.2 - Esquematização das zonas do processo de pirólise em função das gamas de temperaturas.

As reações verificadas durante a pirólise são classificadas como primárias, secundárias e reações que variam em função das condições do processo. As reações primárias incluem a carbonização, a produção de voláteis e gases e a formação de compostos de cadeias curtas e de gases não-condensáveis. As reações secundárias, também classificadas como reações de controlo, são capazes de formar produtos com propriedades específicas, ou seja, reações de recombinação e *cracking*, de produtos primários, permitindo a produção de compostos mais leves e mais pesados, respetivamente. Já as reações para diferentes condições do processo, assim como o nome indica, dependem dos parâmetros do processo como a taxa de aquecimento e temperatura de pico, fazendo variar a produção de compostos voláteis, carbonizado, ou até mesmo uma a reação específica [21].

Em suma, este processo, relativamente rápido, não precisa que a biomassa seja previamente tratada [30] e é considerada uma técnica amiga do ambiente por produzir um combustível a partir de um recurso renovável. No entanto, a melhoria da qualidade do produto em fase líquida após a sua produção, consiste numa das grandes desvantagens do processo. As dificuldades técnicas - associadas ao elevado teor de humidade do bio-óleo (15 a 30%), à sua composição em compostos oxigenados elevada (35 a 60% btq) e consequente redução do PC - causam problemas de corrosão e instabilidade do produto, reduzindo a eficiência da sua aplicabilidade [46].

3.3.1. Condições de operação

Com vista na otimização da produção de um determinado produto, é realizado o ajuste das condições de operação [24], tais como a temperatura de pico, o tipo e biomassa, (consideradas as condições com maior influência [47]), a taxa de aquecimento, o tamanho de partícula, o tempo de residência do vapor e o caudal do gás de varredura [34] (parâmetros de influência moderada a baixa [47]).

3.3.1.1. Tipo de biomassa

A biomassa é composta, maioritariamente, por lenhina, hemicelulose, celulose e matéria inorgânica, para as quais, dependendo da sua composição, serão obtidos produtos com composições e extensões da sua composição, diferentes [47].

Os 3 primeiros componentes orgânicos afetam o rendimento dos produtos resultantes da pirólise [48]. Portanto, superiores teores em celulose e hemicelulose tendem a aumentar a produção de bio-óleo, relativamente a biomassas ricas em lenhina, por este ser um composto mais volátil. No entanto, uma biomassa com teor em celulose superior apresenta uma produção de bio-óleo superior, em relação a matérias-primas com teores de hemicelulose superiores. Em contraste, a lenhina, por apresentar uma levada estabilidade estrutural, torna a sua decomposição mais difícil, favorecendo a produção de carbonizado. [22].

A análise de compostos inorgânicos metálicos (K, Na, P, Ca e Mg), habitualmente presentes na composição das cinzas, é considerada importante quando o objetivo é discutir e avaliar reações secundárias e a reatividade do carbonizado obtido. Apresente análise parte do princípio que elevados teores em matéria mineral tende a favorecer a formação de carbonizado e gás, afetando, contudo, a formação de bio-óleo, em consequência do aumento da velocidade de reação de desidratação e de troca, tanto primária com secundária [47].

A caracterização imediata da biomassa inclui a determinação do seu teor em humidade, matéria volátil e cinzas são importantes parâmetros para a previsão da formação de produtos [22].

O teor de humidade é um parâmetro intrínseco que tem influência no processo, em particular, na qualidade e quantidade dos produtos em fase líquida, sendo a água, presente no bio-óleo, consequência do teor em humidade da biomassa e das suas reações de desidratação [22]. Desta forma, biomassas com teores de humidade superiores tenderão a produzir quantidades de bio-óleo superiores e inferiores quantidades de carbonizado [48]. Em contrapartida, o PC e a viscosidade do produto líquido são reduzidos, e a sua estabilidade elevada. Como tal, é admitido um máximo de 10% de humidade para matérias-primas [22], com vista na melhoria da qualidade do produto líquido, reduzindo a quantidade de energia necessária durante a vaporização e no início da pirólise, bem como o tempo de residência [47]. No entanto, como a biomassa apresenta, geralmente, teores superiores a 30% a sua utilização implica a secagem ao ar ou ao sol, antes da sua utilização [48].

O teor em material volátil e cinzas presente na biomassa poderá influenciar o rendimento dos produtos de pirólise. No caso particular, para uma biomassa com teor em matéria volátil superior, a sua elevada reatividade e volatilidade beneficiará a produção de bio-óleo. Enquanto o elevado conteúdo em cinzas resultará no aumento da produção de carbonizado e de gás, reduzindo a produção de produtos de bio-óleo [22]. Lim et al., em 2016, observaram, ainda, a otimização da produção de óleo para uma matéria-prima, com superior teor em C e N, bem como o aumento do seu PC associado a teores inferiores de carbono fixo, H e S [49].

3.3.1.2. Temperatura de pico

O aumento da temperatura trata-se de um aumento da disponibilidade de energia para a realização de reações endotérmicas [47]. A utilização de temperaturas superiores excede o limite de energia fornecido, promovendo a libertação de componentes voláteis, na forma gasosa, reduzindo o rendimento de carbonizado e aumentando o rendimento da fração líquida e gasosa dos produtos [48].

Portanto, o rendimento de carbonizado diminui com o aumento de temperatura, enquanto o rendimento dos gases não-condensáveis aumenta com a temperatura [50]. Para a produção de carbonizado, as temperaturas inferiores a 300°C são as ideais, para as quais

são produzidos alcatrões pesados. Já para temperaturas superiores a 600°C, verifica-se o domínio de reações secundárias e conseqüente aumento do rendimento da fração gasosa dos produtos [47].

No intervalo de temperatura, entre a maximização da produção de carbonizado e de gás (dos 300 aos 600°C), verificam-se comportamentos irregulares para o rendimento bio-óleo (**Figura 3.3**). Para este intervalo, a produção de bio-óleo atinge o seu máximo à temperatura de 500°C [50], em resultado da elevada desorganização molecular [47]. Contudo, dependendo da temperatura selecionada, a composição do presente produto é afetada, ou seja, para temperaturas inferiores, a maioria dos compostos presentes no óleo são derivados de grupos funcionais presentes na biomassa. Enquanto que para temperaturas superiores são produzidas espécies mais estáveis e o teor de água, neste produto, aumenta [47].

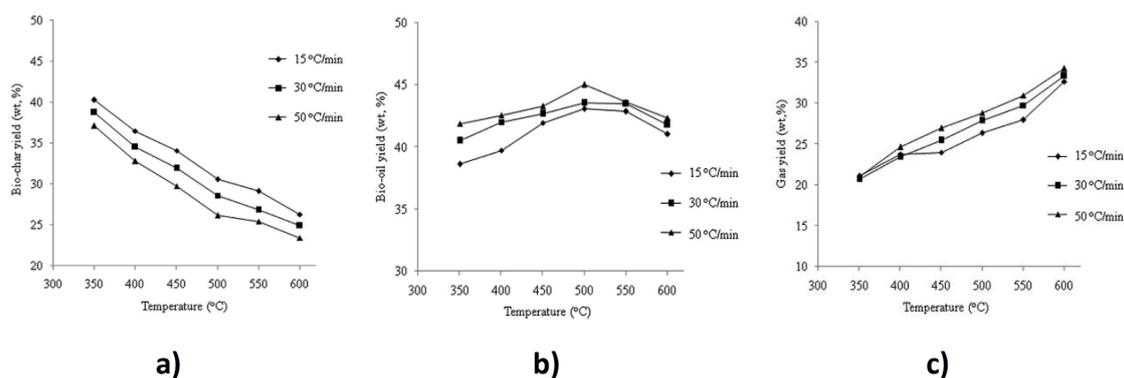


Figura 3.3 – Variação do rendimento dos produtos de pirólise, o carbonizado (a), o bio-óleo (b) e o gás (c), em função da temperatura de pico e da taxa de aquecimento [50].

3.3.1.3. Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento interpreta um papel importante na pirólise de biomassa, visto que tem influência na natureza e composição dos seus produtos finais [48].

A utilização de taxas inferiores reduz a ocorrência de reações, garante o aumento da produção de carbonizado [48] e conduz uma desidratação mais lenta e limitada [50]. Em contrapartida, taxas de aquecimento superiores causam fragmentação da biomassa, reduzem limitações de transferência de massa e calor e promovem a formação de voláteis conseqüentes da decomposição da biomassa [47]. Conseqüentemente, o aumento do

rendimento das frações gasosa e líquidas dos produtos, limitando a formação de carbonizado [48].

Esta, última, condição reduz o teor de água, na fração líquida dos produtos, bem como o teor em oxigênio no bio-óleo, favorecendo a formação de compostos oxigenados (CO_2 e CO), para além de que quando combinada com baixos tempos de residência beneficiam a produção de bio-óleo [47].

3.3.1.1. Caudal do gás de varredura

Durante a pirólise de biomassa são libertadas elevadas quantidades de vapores, que quando não arrastados para fora do sistema, acabam por intermediar reações secundárias, alterando a natureza e a composição dos produtos finais [48]. O gás de arraste reduz a probabilidade de ocorrência de reações secundárias como *cracking*, re-polimerização e re-condensação. O arraste de vapores da zona de reação dos vapores combinada com a redução dos tempos de residência do vapor, permite a maximização do rendimento de bio-óleo [50]. Este gás, habitualmente utilizado para inertizar o ambiente no interior do reator, pode ser N_2 , argón (Ar) ou mesmo vapor de água, sendo o azoto o mais utilizado [47].

A **Figura 3.4** representa os resultados experimentais do comportamento do rendimento de produtos de pirólise em função do caudal de gás de arraste, para a temperatura de 500°C , taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ e tamanho de partícula entre 0,224 e 0,150mm [50]. A relação entre o caudal e o rendimento dos produtos de pirólise não é constante, no entanto, verifica o máximo de rendimento, de bio-óleo, para o caudal de 200 mL/min (46,9%). No entanto, para caudais superiores a variação do rendimento de bio-óleo e dos gases é, possivelmente, consequência do arrefecimento incompleto ou mesmo da rápida saída do vapor de pirólise, antes da sua condensação [50].

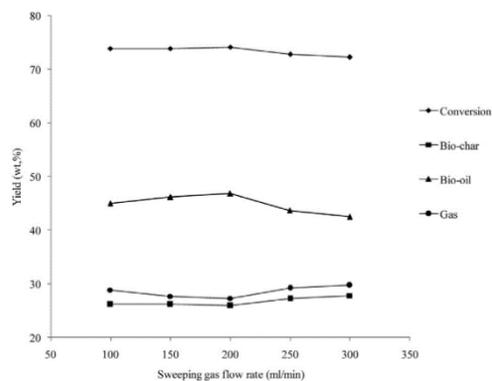


Figura 3.4 - Rendimento dos produtos de pirólise em função do caudal de gás de arrastamento, da matéria-prima [50]

3.3.1.2. Tempo de residência do vapor

O tempo de residência está diretamente associado ao anterior parâmetro (caudal de gás inerte). Mas, dependendo das condições pretendidas, deverá ser selecionado um caudal superior, para um tempo de residência curto, ou o contrário, caso seja pretendido um tempo de residência superior [22].

A combinação da presente condição com a temperatura de pico permite otimizar o rendimento e a qualidade do produto. Tempos de residência curtos são os mais adequados para a produção da fração líquida, quando combinados com temperaturas baixas, permitindo a minimização de reações de decomposição e *coking* de alcatrões. Contudo, para esta condição, a conversão da biomassa será realizada de forma incompleta em resultado das suas dificuldades de transferência de calor. Por outro lado, tempos de residência longos conciliados com temperaturas baixas permitem otimizar a produção de carbonizado [47].

De uma forma geral, a otimização dos tempos de residência do processo é possível se forem tomadas em consideração o tamanho das partículas, as características do bio-óleo que se pretende obter, as taxas de aquecimento e a utilização de um gás inerte [47].

3.3.1.3. Tamanho das partículas

A biomassa, como um fraco condutor de calor, dificulta o fluxo do mesmo durante o processo de pirólise [22], contudo, é possível otimizar o rendimento, de um determinado produto, com base na seleção do tamanho de partícula [48].

O aumento do tamanho de partícula consiste no aumento da distância entre a superfície e o núcleo da partícula, retardando o rápido fluxo de calor e favorecendo a ocorrência de reações secundárias, maximizando a produção de carbonizado [48]. No caso de partículas inferiores, habitualmente preferidas, é realizado um aquecimento rápido e uniforme [22], verificando menor dificuldade de transferência de calor, superior temperatura média da partícula, e conseqüente aumento do rendimento de produtos líquidos. Contudo, a utilização de partículas menores implicam o custo de separação e seleção [47].

O tamanho da partícula trata-se de um parâmetro crítico na minimização de problemas de transferência de calor no processo, pois pode variar com o tipo de biomassa, com as condições do processo, ou até mesmo com o tipo de reator [22].

No entanto, de acordo com a informação disponível, em relação à influência deste parâmetro, não é muito clara, dificultando a definição do tamanho ideal de partícula, num sistema de pirólise. Um dos exemplos, desta situação está representada na **Figura 3.5**, para a qual os autores consideraram que o parâmetro não afeta significativamente o rendimento dos produtos de pirólise, tendo concluído que partículas inferiores a 5mm não apresentam efeitos relevantes no processo [50].

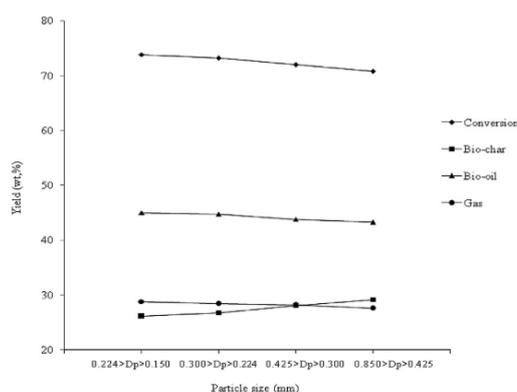


Figura 3.5 - Rendimento dos produtos de pirólise em função do tamanho de partícula, da matéria-prima [50].

3.3.1.4. Presença de catalisador

A utilização de catalisadores durante o processo de pirólise trata-se de outro parâmetro com a possibilidade de melhoria da qualidade ou quantidade de um determinado produto. As zeolites, a sílica-alumina, o silicato, catalisadores FCC e a alumina são alguns dos

catalisadores mais utilizados, os quais dependendo da sua estrutura podem afetar a composição e rendimento dos seus produtos [21]. Destacam-se, portanto, as 4 seguintes tipologias de catalisadores:

- **Catalisador de reação de cracking:** é utilizado para aumentar a qualidade do bio-óleo produzido durante o processo, por meio de um material rico em hidrocarbonetos [23].
- **Catalisador para steam reforming:** utilizado para aumentar a produção de gases a partir do bio-óleo formado durante a pirólise. Este processo ajuda a remover fases ricas em C otimizando a produção final de H₂ [23]. Bimbela et. Al utilizou um catalisador Ni-Mg-Al impregnado com Ce, que em resultado dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, presentes no carbonizado, a absorção da água é influenciada, auxiliando a formação de grupos hidroxilo reativos.
- **Catalisador para a hidro-desoxigenação:** pretende remover o oxigénio do bio-óleo, resultante da pirólise, com conseqüente produção de bio-óleo rico, energeticamente, os quais poderão ser utilizados como biocombustíveis, substitutos diretos dos combustíveis convencionais [23]. Cheng et. Al utilizou u catalisado Pd/C.
- **Catalisador de hidro-cracking:** converte hidrocarbonetos com elevada temperatura de ebulição em hidrocarbonetos com temperaturas de ebulição reduzidas, permitindo reduzir o bio-óleo durante o processo de pirólise em compostos simples [23]. Lee et. al utilizou 3 diferentes catalisadores tendo-se destacado o catalisador Ni-Sn/H beta com superior rendimento.

3.3.2. Tipologias

A pirólise pode ser classificada como lenta, rápida, *flash* [22] e intermédia [51] (**Tabela 3.1**), sendo a pirólise rápida o processo de conversão mais eficiente, com vista na formação de produtos líquidos, apresentando uma eficiência de aproximadamente 75% [52].

Tabela 3.1 – Condições e rendimento dos produtos de pirólise para as várias tipologias, adaptada [52].

Tipo	Condições		Líquido	Sólido	Gás
Rápida	≈ 500°C	≈ 1s	75%	12% <i>char</i>	13%

Intermédia	≈ 500°C	≈ 10 – 30s	50% em 2 fases	25% <i>char</i>	25%
Carbonização (Lenta)	≈ 400°C	dias	30%	35% <i>char</i>	35%

3.3.2.1. Pirólise lenta

Durante a pirólise lenta ou carbonização são utilizadas temperaturas baixas (inferiores a 500°C [30]), taxas de aquecimento baixas e tempos de residência de vapor longos [22], promovendo a reação entre componentes gasosos durante a formação dos produtos sólido e líquidos [53].

Este processo é considerado menos eficiente para a produção de bio-óleo, no entanto maximiza a produção de carbonizado [33], bem como de alcatrões, em consequência dos longos tempos de residência do vapor [54].

3.3.2.2. Pirólise intermédia

A pirólise intermédia utiliza temperaturas entre 300 e 500°C. Os produtos líquidos obtidos apresentam baixa viscosidade e concentração em alcatrões, as reações químicas são caracterizadas como mais controladas, permitindo a utilização de uma ampla gama de condições para a otimização do processo. O rendimento da fase líquida pode atingir os 55%, sendo possível utilizar tamanhos superiores de biomassa [51].

3.3.2.3. Pirólise rápida

A pirólise rápida utiliza temperaturas moderadas (400 a 500°C [33]), taxas de aquecimento elevadas (não tão elevadas quanto a *flash*) e baixos tempos de residência (0,5 a 2 segundos [33]), de vapor [22] podendo ser realizada a pressão atmosférica [33]

A otimização do processo implica a utilização de biomassa seca (inferior a 10% de humidade), de partículas pequenas (menores que 3mm) e rápido arrefecimento no final processo oferecendo eficiências de 60 a 70% na produção de bio-óleo, 12 a 15 % para carbonizado e 13 a 25% para gases não-condensáveis [33], favorecendo, de uma forma geral a produção de bio-óleo [22].

Apesar da sua elevada eficiência, as condições do processo produzirão elevados conteúdos de oxigénio (O₂) e água (H₂O), na fração líquida dos seus produtos, tornando este processo

menos eficaz quando comparados com combustíveis convencionais. Ainda as fases de separação e polimerização dos líquidos assim como a corrosão dos contentores torna o armazenamento de líquidos mais complicado [33].

3.3.2.4. Pirólise *flash*

Este processo utiliza tempos de reação curtos (alguns segundos ou menos), taxa de aquecimento muito elevadas [22] e temperaturas entre os 450 e os 1000°C, obtendo rendimentos superiores a 75%, para a produção de bio-óleo [55]. Contudo, a instabilidade térmica, a natureza corrosiva do óleo produzido, a presença de partículas sólidas no óleo e o aumento da sua viscosidade são algumas das desvantagens adjacentes à aplicação do processo [56] em consequência do rápido aquecimento o tamanho das partículas deve ser pequeno [22].

3.3.3. *Reatores para produção de bio-óleo*

Os parâmetro operacionais, previamente definidos, como o tamanho de partícula da matéria-prima, a taxa de aquecimento e o tempo de residência dos sólido e dos voláteis tem influência na escolha da tipologia de tecnologia para o processo de pirólise [22].

De entre a existente variedade enorme de reatores foram destacados o leito fluidizado circulante e borbulhante, o reator *Auger* e o leito fixo.

3.3.3.1. Leito fluidizado

Os reatores de leito fluidizado podem ser classificados com borbulhantes e circulantes, utilizam taxa de transferência de calor/massa elevadas e aquecimento rápido da matéria-prima, obtendo eficiências elevadas na produção de bio-óleo (70 a 75%). Estes sistemas permitem o controlo otimizado da temperatura e da utilização de taxas de transferência calor/massa eficientes, tratando-se da tecnologia mais comum no âmbito da indústria petroquímica. Contudo, em consequência da otimização da eficiência do processo são elevados os custos de operação [30].

3.3.3.1.1. Leito fluidizado borbulhante

Os reatores de leito fluidizado borbulhante (**Figura 3.6**) operam a temperaturas entre 500 e 550°C e com tempos de residência de 0,5 segundos, frequentemente utilizados no processamento de petróleo e compostos químicos [30].

Estes reatores têm um sistema automático de limpeza para a remoção de carbonizado, acumulado no topo de leito do reator, o qual afeta a forma catalítica dos vapores formados reduzindo a eficiência do processo e afetando a natureza do produto líquido (Figura 3.6). Para a operacionalização destes equipamentos é necessário o uso de partículas com tamanhos bem definidos assim como uma distribuição de tamanhos de partículas relativamente restrito [30].

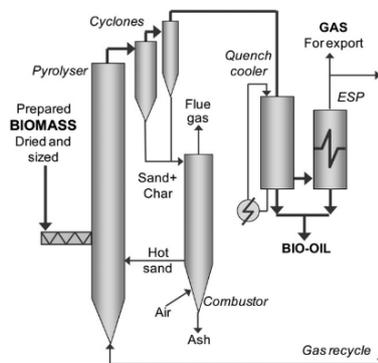


Figura 3.6 – Esquemática de um reator de leito fluidizado borbulhante [52].

3.3.3.1.2. Leito fluidizado circulante

O reator de leito fluidizado circulante (**Figura 3.7**) é mais complexo relativamente ao anterior, devido à transferência de elevadas quantidades de areia ao longo de diferentes recipientes [30].

Esta tecnologia recorre a tamanhos de partículas inferiores, tempos de residência entre 0,5 e 1,0 segundos e a zonas de elevada transferência de calor. Este método foi muito utilizado durante anos em unidades de *cracking* catalítica em refinarias, e também aplicada, mais recentemente, na pirólise de biomassa pela *Ensyn Technologies* com o nome de *Rapide Thermal Processing (RTP)* [30].

Um dos problemas associado ao presente equipamento é a erosão causada pelo movimento da areia e partículas, tanto na camada de carbonizado, como nos cotovelos e curvas da infraestrutura [30].

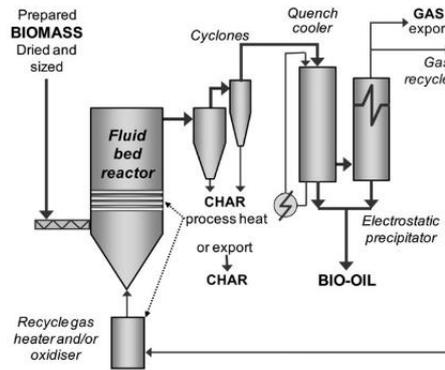


Figura 3.7 - Esquemática de um reator de leito fluidizado circulante [52].

3.3.3.2. Leito fixo

O reatores de leito fixo (Figura 3.8) são equipamento, habitualmente simples, bastante fiáveis e comprovados para a produção de combustíveis, relativamente uniforme e com teor inferior de partículas finas [57]. A sua operacionalização é realizada em condições de pirólise lenta [30], utilizando longos tempos de residência do sólido, caudais reduzidos do gás inerte e reduzidas transferência de cinzas [57].

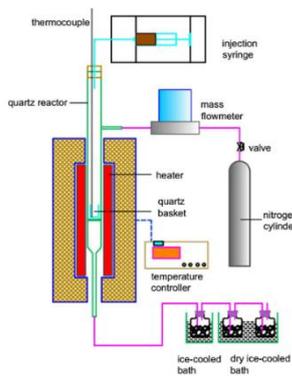


Figura 3.8 - Esquemática de um reator de leito fixo [58].

A utilização destes reatores é indicada para a produção de carbonizado, à escala laboratorial [30], verificando rendimentos para o bio-óleo de 35% a 50% [57]. No entanto, quando planeado para larga escala, a sua aplicação deve ser estudada de forma mais aprofundada, especialmente quando é necessário que a distribuição interna da temperatura seja homogénea [58].

Para a presente infraestrutura, a dificuldade para remoção de alcatrões e a reduzida transferência de cinzas constituem algumas das desvantagens associado à sua operacionalização [57].

3.3.3.3. Auger

No interior do reator, o parafuso transporta a biomassa até à zona quente do reator onde se realiza a carbonização e a extração dos gases e vapores formados, conduzindo-os para a condensação (**Figura 3.9**). Para estas infraestruturas são utilizados tempos de residência de vapores entre 5 e 30 segundos, dependendo seu dimensionamento [52], existindo ainda possibilidade se serem operacionalizados na presença ou ausência de condutores de calor (areia, metal ou cerâmica) [59]. O reator *Auger* utiliza temperaturas baixas, produz carbonizado de elevada qualidade, apresentam um design compacto e flexível [21], e verifica um rendimento de bio-óleo entre 30 e 50% [57].

A redução de custos de operação associados à produção de bio-óleo, aliado ao princípio de pirólise contínua da biomassa tornam a infraestrutura muito apelativa, ao mercado [33]. Contudo, produz bio-óleo com elevado teor em água (30% a 35%) quando comparado com reatores de leito fluidizado [59], apresentando ainda algumas limitações de transferência de calor [21].

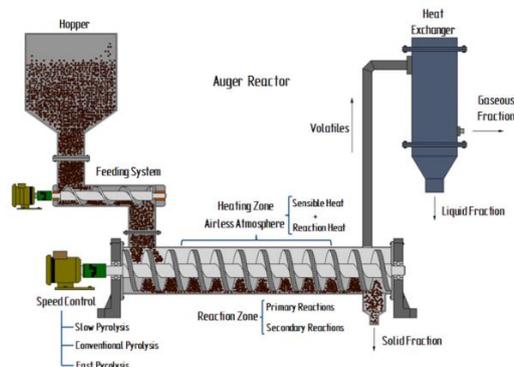


Figura 3.9 - Esquematização de um reator *Auger* [60].

Em conjunto com o leito fluidizado são os mais utilizados na pirólise de biomassa, é menos complexo quanto à sua operacionalização, tornando-se ideal para localizações remotas ou móveis [30].

3.3.4. Produtos

O processo de pirólise permite a formação de produtos na fase sólida (carbonizado), produzida diretamente a partir do reator, e fases líquida (bio-óleo) e gasosa (gases não-condensáveis) as quais são obtidas a partir de sistemas de condensação (**Figura 3.10**).

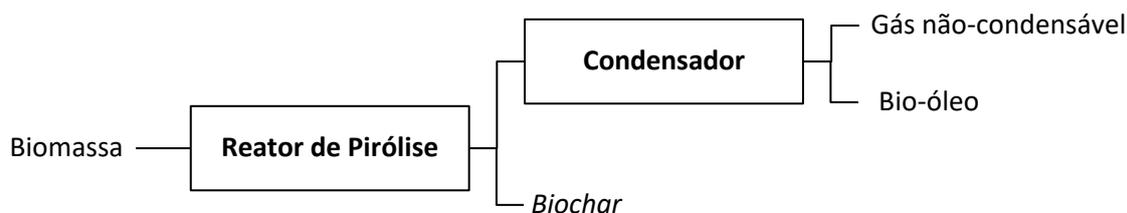


Figura 3.10 – Esquematização da obtenção dos produtos a partir do processo de pirólise, baseado em [22].

3.3.4.1. Carbonizado

Durante a pirólise, a degradação térmica da lenhina e da hemicelulose resulta na libertação de matéria volátil e formação de um acumulado de carbono amorfo e rígido denominado por carbonizado [57]. Este carbonizado é o produto sólido da pirólise, composto por C (91 a 63%) e oxigénio (O) (30 a 10%), constituído por um elevado conteúdo em energia [22], podendo apresentar diferentes propriedades físicas e químicas em função da biomassa utilizada, ou dos restantes parâmetros e condições de processo [21], esclarecidos no capítulo 3.3.1.

Em virtude do seu elevado teor em energia, conseqüente do seu elevado teor em C, torna este produto ideal para a produção de calor, para a preparação de carvão ativado, para aplicação em solos com o objetivo de melhorar a fertilidade dos mesmos, para o crescimento de culturas, e para a absorção e filtração de poluentes [22].

3.3.4.2. Bio-óleo

A fração líquida produzida a partir da pirólise pode ser encontrado na forma de um líquido orgânico de cor castanho escuro [33], habitualmente, composta por uma mistura complexa de substâncias orgânicas, como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, aminas, álcoois, furanos e água, obtidos por reação química e mistura de biomassa [22].

O bio-óleo produzido durante o processo pode ser aplicado em caldeiras e turbinas para a produção de calor e eletricidade, respetivamente [61]. Este produto confirma uma ampla aplicação em pequena e larga escala, em virtude da sua facilidade de transporte e armazenamento, elevada densidade energética relativamente a combustíveis gasosos, obtidos a partir da biomassa, e um balanço positivo de CO₂ [57]. Ainda assim, a sua utilização direta em transportes não é possível, em resultado do seu elevado teor de água e oxigénio, viscosidade reduzida (**Tabela 3.2**), baixos valores de PCS e elevada concentração de ácidos carboxílicos, os quais contribuem para o aumento das propriedades corrosivas do produto [61].

Contudo, características como a espécie, a forma, a idade e as condições de armazenamento da matéria-prima, utilizada na alimentação do reator, manifestam influência na composição do produto final [30]. Uma das dificuldades associadas à análise e aplicação do bio-óleo decorre do período de armazenamento deste produto. Os efeitos das reações e do envelhecimento durante o armazenamento podem ser reduzidos quando este é armazenado em local frio. No entanto, mesmo em condições controladas o armazenamento do bio-óleo para análise deve ser realizado durante o mínimo tempo possível [57].

Tabela 3.2 – Caracterização do bio-óleo e petróleo, adaptação [61].

Características	Bio-óleo	Petróleo
Água (% m/m)	15 – 30	0,1
pH	2,5 – 3,8	-
Densidade (kg/L)	1,05 – 1,25	0,86 – 0,94
Viscosidade 50°C (cP)	40 – 100	180
PCS (MJ/kg)	15 – 20	40 – 44

C (% m/m bs)	50 – 65	83 – 86
O (% m/m bs)	30 – 45	<1
H (% m/m bs)	5 – 7	11 – 14
S (% m/m bs)	<0,05	<4
N (% m/m bs)	<0,4	<1
Cinzas (% m/m bs)	<0,2	0,1
H/C (mol/mol)	0,9 – 1,6	1,5 – 2,0
O/C (mol/mol)	0,4 – 0,6	≈0

O bio-óleo produzido pode ainda ser utilizado como combustível para caldeiras ou em motores pesados, pode ser utilizado em queima direta para produção de calor, por exemplo, ou até mesmo combinado com combustíveis fósseis para queima [62].

Apesar das características, consideradas na **Tabela 3.2**, justificarem a inadequação da aplicação do presente produto, em transportes, estas são possíveis de correção por meio métodos físicos. A homogeneização do bio-óleo, a redução de viscosidade e evitar o envelhecimento do óleo durante o seu armazenamento, bem como a pirólise catalítica (método químico), constituem alguns exemplos [61].

3.3.4.1. Gases não condensáveis

Os gases formados durante o processo são compostos por CO, H₂ em maior quantidade, assim como quantidades inferiores de CO₂ e hidrocarbonetos como CH₄, eteno (C₂H₄) e etano (C₂H₆). Os componentes do gás de pirólise são obtidos com base em reações primárias e secundárias no decorrer do processo. O H₂ é produzido a partir da quebra de hidrocarbonetos, a elevadas temperaturas, o CO e o CO₂ são formados a partir da quebra de componentes orgânicos parcialmente oxigenados, sendo considerados os indicadores de oxigénio na biomassa e os hidrocarbonetos mais leves são resultantes de reações de *reforming* e *cracking* de hidrocarbonetos mais pesados e alcatrões na fase de vapor [57]. Estes produtos gasosos podem ser utilizados como combustível para combustões industriais, como fontes de calor para o próprio processo de pirólise, ou aplicados em turbinas a gás para produção de eletricidade [22].

4. Metodologia

4.1. Preparação e análise das amostras

Em concordância com a espécies abundantes na floresta portuguesa e nos seus matos e pastagens, descrita no capítulo 2.2, foram selecionadas as biomassas eucalipto (*Eucalyptus globulus*), acácia (*Acacia longifolia*), tojo (*Ulex minor*) e canas (*Arundo donax*), como matéria-prima para os testes em reator de leito fixo, descontínuo. Estas espécies foram escolhidas com base na sua disponibilidade na região do Baixo Vouga. Com o intuito de controlar e prevenir incêndios na região escolhida, foram utilizados os resíduos florestais resultantes de trabalhos de limpeza de áreas florestais.

Após a recolha da biomassa, foi necessário que estes passassem por um processo de secagem ao ar, em consequência do seu teor de humidade elevado.

Considerando as dimensões do reator de pirólise e a realização de testes com a variação do tamanho de partícula, foi necessária a trituração e crivagem da biomassa tendo em vista a uniformização da mesma (**Figura 4.1**).

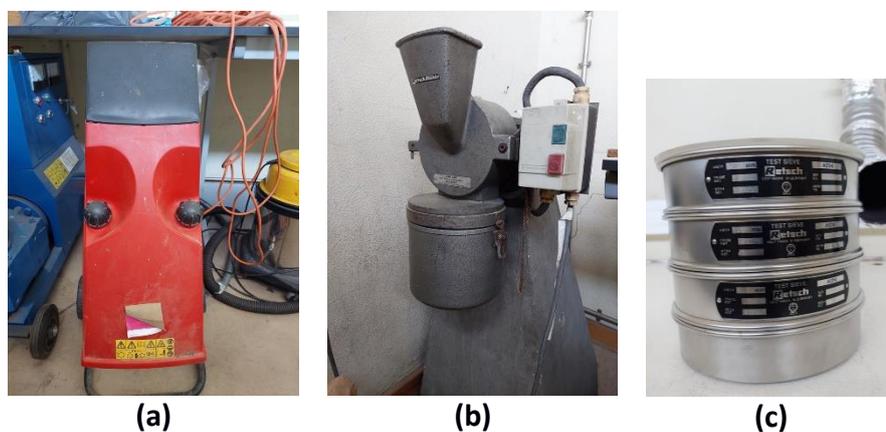


Figura 4.1 – Equipamentos utilizados na preparação mecânica da biomassa: a) e b) triturador; c) crivos (4mm, 2mm; 1mm).

Esta uniformização permitiu obter os diferentes tamanhos de partículas de biomassa (**Figura 4.2**). Verificou-se que a BFR apresenta uma elevada fração de folhas como é o caso da acácia e do eucalipto contrariamente às canas, tratando-se de matérias-primas heterogéneas.

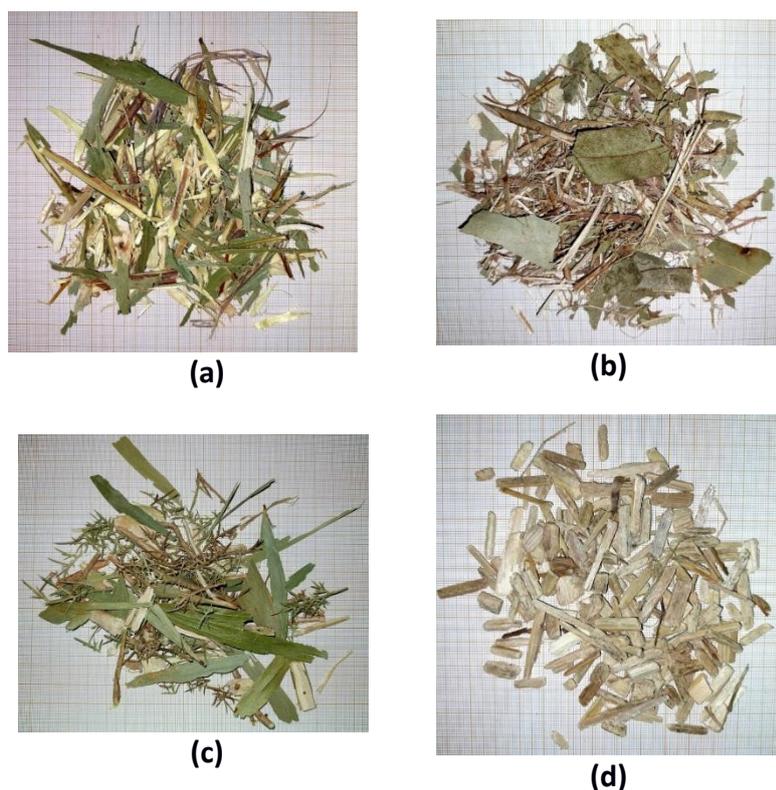


Figura 4.2- Biomassas florestais residuais utilizadas com tamanhos superiores a 4mm: a) acácia; b) eucalipto; c) tojo com mistura de folhas de acácia; d) canas.

A caracterização destas matérias-primas incluiu a realização da análise imediata - com determinação do teor de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo -, da análise elementar e da determinação do poder calorífico inferior. A presente caracterização tem o propósito de comparar as propriedades da biomassa com o rendimento e composição dos produtos.

4.1.1. Análise imediata

4.1.1.1. Teor em humidade

A análise do teor de humidade dos diferentes tipo de biomassa foi realizada com base no procedimento estabelecido pela norma europeia CEN/TS 14774-3:2004 - *Solid biofuels: Methods for the determination of moisture content - Oven dry method (Part 3: Moisture in general analysis sample) (Anexo A -A.1)*. Aplicando a norma foram preparadas 3 réplicas para cada biomassa com massas semelhantes (entre réplicas) e colocadas numa estufa a

105°C durante aproximadamente 2 horas, as quais foram posteriormente colocadas num exsicador para que arrefecessem em ambiente seco. O teor de humidade da amostra é determinado com base na variação da massa da amostra, antes e após a secagem, de acordo com a **(Equação 4.1)**.

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

Onde,

m_1 – massa do cadinho vazio [g]

m_2 – massa do cadinho com a amostra antes da colocação na estufa [g]

m_3 – massa do cadinho com a amostra depois da secagem na estufa [g]

M_{ad} – teor de humidade em base tal e qual [% m/m btq]

Os resultados finais de teor de humidade por tipo de biomassa correspondem à média das respetivas réplicas.

4.1.1.2. Teor de matéria volátil

A análise do teor de matéria volátil foi realizada com base no procedimento estabelecido na norma europeia CEN/TS 14774-3:2004 - *Solid biofuels: Method for the determination of the content of volatile matter* (Anexo A - A.2). Para a presente determinação foram preparadas 3 réplicas para cada tipo de biomassa com massas semelhantes (entre réplicas), com prévia calcinação dos respetivos cadinhos. Para a realização do procedimento, a mufla é pré-aquecida à temperatura de 900°C, e os cadinhos fechados com a biomassa seca são introduzidos na mufla durante 7 minutos. O teor de voláteis da amostra é determinado com base na variação da massa da amostra, antes e após introdução na mufla, de acordo com a **(Equação 4.2)**

$$V_d = \frac{100 (m_8 - m_9)}{(m_8 - m_7)} \quad \text{(Equação 4.2)}$$

Onde,

m_7 – massa do cadinho vazio [g]

m_8 – massa do cadinho com a amostra antes da colocação na mufla [g]

m_9 – massa do cadinho com a amostra depois da mufla [g]

V_d – teor em matéria volátil em bases seca [% m/m bs]

Os resultados finais de teor em voláteis correspondem a um valor médio obtido partir de 3 réplicas.

4.1.1.3. Teor de cinzas

A análise do teor de cinzas foi realizada com base no procedimento estabelecido na norma europeia CEN/TS 14774-3:2004 - *Solid biofuels: Method for the determination of ash content* (Anexo A -A.3). Para a presente determinação foram preparadas 3 réplicas para cada tipo de biomassa com massas semelhantes (entre réplicas), com prévia calcinação dos respectivos cadinhos. Para a realização do procedimento foi utilizada uma mufla com um controlador de temperatura permitindo um aquecimento gradual e o controlo da taxa de aquecimento. O processo decorre em atmosfera oxidante (ar atmosférico) na mufla. No final, os cadinhos foram retirados da mufla, arrefecidos e posteriormente pesados. O teor de cinzas da amostra é determinado com base na variação de massa de amostra, antes e após introdução na mufla, de acordo com a **(Equação 4.3)**.

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

Onde,

m_4 – massa do cadinho vazio [g]

m_5 – massa do cadinho com a amostra antes da colocação na mufla [g]

m_6 – massa do cadinho com cinzas após a remoção do cadinho da mufla [g]

A_d – teor em cinzas em base seca [% m/m bs]

Os resultados finais de teor em cinzas correspondem a um valor médio obtido partir de 3 réplicas.

4.1.1.4. Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo é calculado com base no teor em matéria volátil e em cinzas, definidos anteriormente nas secções 4.1.1.2 e 4.1.1.3, respetivamente. A determinação do carbono fixo, em base seca (bs), é determinado de acordo com a **(Equação 4.4)**.

$$C_d = 100 - (A_d + V_d) \quad \text{(Equação 4.4)}$$

Onde,

A_d – teor em cinzas em base seca [% m/m bs]

V_d – teor em matéria volátil em base seca [% m/m bs]

C_d – teor em carbono fixo em base seca [% m/m bs]

4.1.2. *Análise elementar*

A análise elementar de amostras é, habitualmente, expressa em % bs de C, H, N, O e S, sendo C, H e O os elementos químicos mais abundantes na biomassa [63]. Esta análise exige a utilização de instrumentação específica [64] e foi adquirida em laboratórios especializados. Foram determinadas as concentrações de C, H e N em bs, que em conjunto com o teor em cinzas determinado na secção 4.1.1.3 permite determinar por diferença a concentração de O, através da **(Equação 4.5)**.

$$O\% \text{ (m/m bs)} = 100 - (C\% + H\% + N\% + \text{Cinzas}\%) \quad \text{(Equação 4.5)}$$

4.1.3. *Poder calorífico*

A determinação do PCS será realizada com base na seguinte equação [65], utilizando a composição elementar das amostras de biomassa.

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

Onde,

PCS – poder calorífico superior, em bs [MJ/kg de biomassa]

X_C – fração mássica de carbono [kg de carbono/kg de biomassa]

X_H – fração mássica de hidrogénio [kg de hidrogénio/kg de biomassa]

X_C – fração mássica de carbono [kg de carbono/kg de biomassa]

X_S – fração mássica de enxofre [kg de enxofre/kg de biomassa]

X_O – fração mássica de oxigénio [kg de oxigénio/kg de biomassa]

X_N – fração mássica de azoto [kg de azoto/kg de biomassa]

X_{Ash} – fração mássica de cinzas [kg de cinzas/kg de biomassa]

A partir do cálculo do PCS, é possível obter o PCI, a partir da seguinte equação.

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

Onde,

PCI – poder calorífico inferior, em MJ/kg biomassa bs;

L_V – calor latente de vaporização da água a 25 °C = 2,444, em MJ/kg H₂O;

X_H – fração mássica de hidrogénio, em kg hidrogénio/kg biomassa bs;

M_{H₂O}/M_{H₂} – rácio da massa molar de H₂O e H₂ = 8,936.

4.2. Procedimento experimental

A realização dos testes de pirólise para análise do rendimento e composição dos produtos resultantes, foi realizada num reator de leito fixo horizontal descontínuo, mantendo o caudal de gás inerte igual para todas as condições.

4.2.1. Operacionalização do reator

A infraestrutura experimental com o reator de leito fixo, para realização das experiências de pirólise, encontra-se no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Nas figuras **Figura 4.3** e **Figura 4.4** está representado o sistema experimental de pirólise. Para além do forno elétrico e do reator de pirólise em quartzo, o sistema inclui ainda dois sistemas distintos de controlo, auxiliando a monitorização do perfil de temperaturas e caudal de N₂ fornecido ao reator.

O reator utilizado consiste num tubo cilíndrico de quartzo com 42cm de comprimento de 2cm de diâmetro interno. No interior do reator, de quartzo, foi colocado um cilindro de fibra cerâmica de alta densidade compactada, de forma a limitar a perda de calor para a parte anterior do reator limitando, ainda, a biomassa a um volume definido do reator. O reator de quartzo encontra-se equipado com um termopar tipo K, o qual permite a leitura da temperatura e a atuação dos sistemas automáticos de controlo da temperatura.

A biomassa é colocada no interior do reator de quartzo numa extensão de aproximadamente 10cm, com a compactação adequada, para que o caudal de azoto percorra toda a biomassa até à saída do reator.

O termopar introduzido no reator está diretamente ligado ao controlador de temperatura, o qual, por sua vez, está ligado ao forno, regulando e fornecendo a potência adequada a manter uma temperatura e taxa de aquecimento pré-definidas. Para recolha e armazenamento dos dados da temperatura ao longo do tempo, o sistema encontra-se equipado com um *data logger*.

Para prevenir a entrada de O₂ no reator de pirólise, e facilitar também o escoamento e arraste dos vapores de pirólise, foi utilizada a injeção contínua de um gás inerte, no caso em particular, com um caudal controlado e contínuo de 0,100 L_{PTN}/min (PTN - pressão e temperatura normais, 1 x 10⁵ Pa e 0°C).

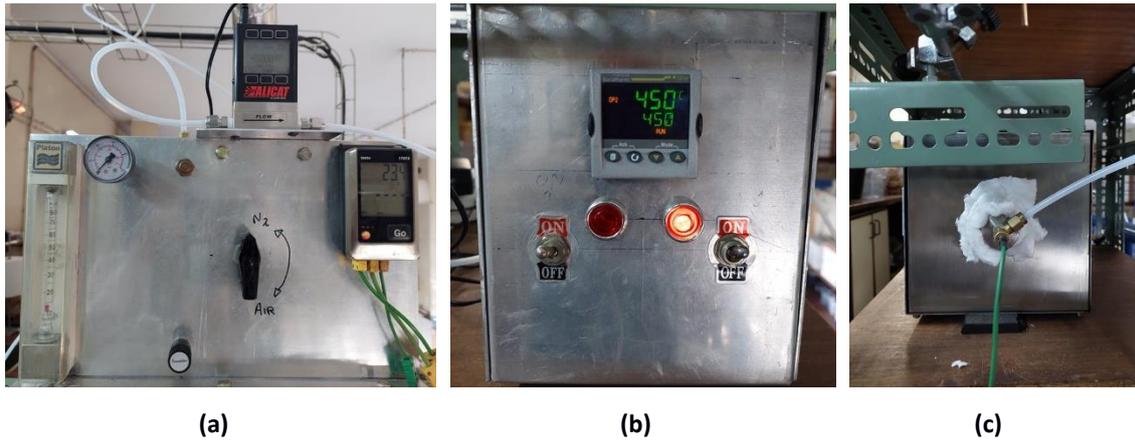


Figura 4.3 – Montagem laboratorial para a realização de ensaios de pirólise de forma controlada: (a) painel de controlo de gás inerte; (b) controlador de temperatura; (c) forno e reator de quartzo.

4.2.1.1. Recolha e análise do bio-óleo

O sistema de recolha da fase líquida dos produtos de pirólise é representado na **Figura 4.4**, integra um conjunto de 4 borbulhadores imersos em água líquida em equilíbrio com gelo, à pressão atmosférica. O sistema permite, desta forma, a condensação dos vapores de pirólise arrastados pelo gás inerte (N_2), sendo os restantes gases não-condensáveis conduzidos para a exaustão.

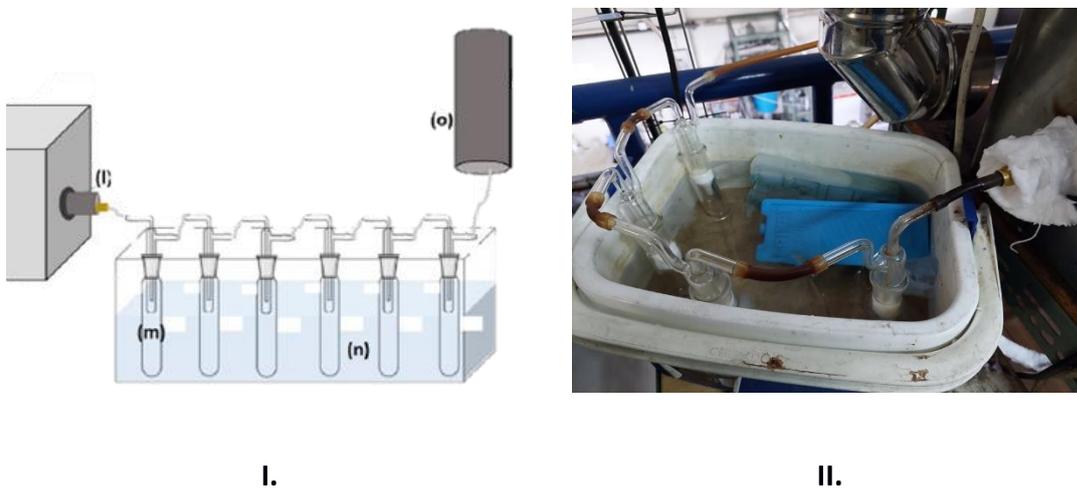


Figura 4.4 – Sistema acoplado ao reator para recolha da fração líquida dos produtos do ensaio de pirólise: I. esquema ilustrativo da montagem do respetivo sistema [66]; II. montagem laboratorial do sistema de recolha.

Em consequência da quantidade reduzida de biomassa utilizada por ensaio, o bio-óleo produzido apenas apresentou quantidade significativa, de recolha, no 1º borbulhador. As amostras de bio-óleo foram recolhidas para frascos e armazenadas numa arca frigorífica. A análise do teor em humidade das amostras de bio-óleo foi realizada com recurso ao equipamento *TritoLine 7500 KF – SI Analytics*, mais conhecido por *Karl Fisher* (**Figura 4.5**). Este equipamento realiza de forma automática a determinação da concentração de H₂O para as amostras de bio-óleo. Os valores de concentração de H₂O para cada amostra de bio-óleo são valores médios de três leituras realizadas, por amostra.



Figura 4.5 – Equipamento para análise Karl Fisher.

4.2.1.2. Recolha e análise do gás de pirólise

O sistema para a recolha de gás de pirólise é ilustrado na **Figura 4.6**, e encontra-se instalado a jusante do sistema de recolha de bio-óleo. Os gases não-condensáveis (à temperatura e pressão ambiente), que passaram pelo conjunto de borbulhadores são conduzidos para um filtro, o qual retém potenciais aerossóis que não foram retidos no sistema de condensação. Posteriormente, os gases são encaminhados para um tubo em U, mergulhado em dentro água em equilíbrio com gelo, e á pressão atmosférica, garantindo a condensação adicional de frações residuais de alcatrões, e por fim os gases são enviados ara o saco de recolha (**Figura 4.7a**).

A recolha de gases não-condensáveis foi realizada durante a pirólise dos vários tipos biomassas em estudo, mas apenas para a condição de processo com superior rendimento

de bio-óleo, ou seja, para a temperatura de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e tamanho de partícula entre 2 e 4mm.

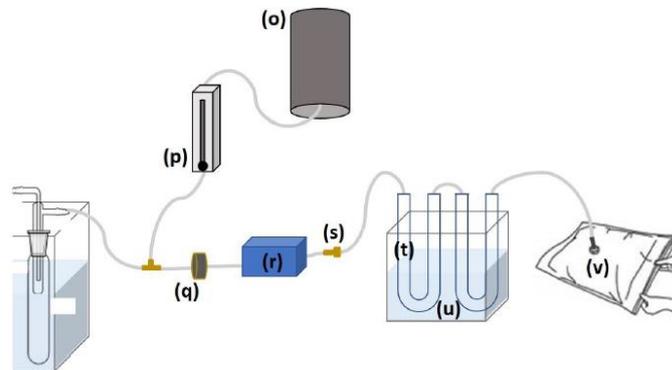


Figura 4.6- Esquema ilustrativo da montagem experimental do sistema para coleta dos gases não-condensáveis resultantes do processo de pirólise: (o) exaustão; (p) rotâmetro; (q) filtro; (r) bomba; (s) válvula para regulação do caudal de gás; (t) tubo em U; (u) água em equilíbrio com o gelo a pressão atmosférica; (v) saco de coleta de gás [66].

Após a coleta das amostras de gás de pirólise, a sua caracterização foi realizada com recurso a um cromatógrafo INFICON – *Micro GC Fusion*, representado na **Figura 4.7 (b)**, o qual permite obter a concentração volumétrica dos componentes N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , propano (C_3H_8) e H_2 .



(a)



(b)

Figura 4.7 - Itens para a coleta e análise do gás de pirólise recolhido: (a) saco de coleta de gás; (b) Leitor da composição do gás de pirólise – INFICON *Micro GC Fusion*

4.2.2. Calibração do controlador

A calibração do sistema forno/controlador de temperatura permite garantir um correto aumento da temperatura no forno, de acordo com taxas e aquecimento previamente definidas. A estipulação de uma taxa de aquecimento, de uma temperatura de processo e de um tempo para o qual a amostra vai ficar sujeita a essa temperatura, são parâmetros definidos.

A operação de calibração não é uma tarefa rápida, exige algumas tentativas erro acompanhadas de, pelo menos, um ensaio, reduzindo as dúvidas durante a análise e facilitando a compreensão das alterações. A decisão de calibrar o equipamento parte da observação do gráfico de temperatura em função do tempo, de um primeiro ensaio, a partir do qual são identificadas deficiências associadas um dado intervalo de temperatura, permitindo a seleção de um valor de temperatura de calibração.

No fim de cada calibração são recolhidas as variáveis PID (proporcional, integral e derivativo), os quais descrevem os elementos básicos de um controlador deste tipo, regulando, individualmente, diferentes aspetos do funcionamento do sistema que, de acordo, com o manual de utilizador do controlador *Eurotherm 3216* definem-se da seguinte forma:

- *Proporcinal Brand* (termo Proporcional): gera uma saída proporcional à amplitude do erro de sinal, em unidades definidas ou em percentagem
- *Integral Brand* (termo Integral): aumenta ou reduz a saída de forma proporcional à amplitude e duração do sinal de erro, através da remoção de compensações que controlam a estabilidade da rampa.
- *Derivate Brand*: define a intensidade de resposta do controlador à taxa de variação do valor medido, torna-se muito útil para prevenir picos positivos e negativos relativos à temperatura de pico, permitindo restaurá-la caso ocorra alguma alteração no meio envolvente.

A calibração e reavaliação dos valores de PID é realizada durante o *tuning*, que quando bem-sucedido implica um controlo estável da temperatura, consoante a taxa de aquecimento imposta, a inexistência de picos de temperatura superiores ou inferiores à

temperatura de processo definida e uma resposta rápida e efetiva aos desvios ou perturbações externas, restaurando rapidamente a temperatura desejada.

4.2.3. Condições operatórias

Para a realização de ensaios de pirólise foram definidas 6 condições com o objetivo de analisar tendências associadas ao aumento ou decréscimo do tamanho da partícula, da temperatura de pico e da taxa de aquecimento. As condições selecionadas e descritas na **Tabela 4.1** são o tamanho de partícula inferior a 1mm e superior a 4mm denominadas como as condições 1 e 2, fixando a temperatura de 450°C e a taxa de 20°C/min; as condições 3 e 4 para as temperaturas de 550°C e 450°C, respetivamente mantendo o tamanho de partícula de 2 a 4mm e a taxa de 20°C/min; e por fim as condições 5 e 6 para as taxas de aquecimento de 30°C/min e 10°C/min, respetivamente mantendo a temperatura de 450°C e tamanho de partícula entre 2 e 4mm.

Tabela 4.1 – Parâmetros selecionados para a análise do efeito da variação do tamanho de partícula, temperatura e taxa de aquecimento, como condições de operação.

Condição	Ø (mm)	T [°C]	t.a. [°C/min]
1	< 1	450	20
2	> 4	450	20
3	[2; 4]	550	20
4	[2; 4]	450	20
5	[2; 4]	450	30
6	[2; 4]	450	10

As condições operatórias selecionadas foram aplicadas para as biomassas acácia, eucalipto, tojo e canas, previamente descritas na secção 4.1.

Tendo em conta a dimensão das partículas, o conteúdo em folhas da biomassa, e a sua tipologia, foram utilizadas diferentes massas, descritas na **Tabela 4.2**. Para as condições 3, 4, 5 e 6, foram mantidas as massas, dada a utilização do mesmo tamanho de partícula (**Tabela 4.2**).

Tabela 4.2 – Massa [g bs] das amostras de biomassa utilizadas nas experiências de pirólise, em função do tamanho de partícula em questão.

Massa da amostra de biomassa [g bs]

\emptyset (mm)	Acácia	Eucalipto	Tojo	Canas
< 1	≈ 4,5	≈ 6	≈ 3,5	≈ 2
[2; 4]	≈ 5	≈ 5	≈ 3	≈ 2
> 4	≈ 3	≈ 4,5	≈ 4	≈ 3

4.2.4. Balanço mássico

O balanço mássico do processo de pirólise consiste numa relação de igualdade entre a massa que entra no sistema (biomassa), que varia de acordo com a **Tabela 4.2**, e a que sai na forma de produtos de reação. O balanço mássico é definido pela (**Equação 4.8**).

$$m_{BM} = m_C + m_B + m_G \quad (\text{Equação 4.8})$$

Onde,

m_{BM} – massa de biomassa utilizada na experiência [g bs]

m_C – massa de carbonizado, resultante da experiência [g bs]

m_B – massa de bio-óleo, resultante da experiência [g bs]

m_G – massa de gás de pirólise, resultante da experiência [g bs]

A equação do balanço mássico permite determinar a massa de gases não-condensáveis, em condições PTN, por diferença relativamente aos valores de medição experimental das massas de biomassa, carbonizado e bio-óleo. A determinação da massa dos produtos da pirólise permite o posterior cálculo dos rendimentos de produtos.

4.2.5. Rendimento dos produtos

O rendimento do carbonizado, do bio-óleo e dos gases não-condensáveis foi determinado com base nas equações (**Equação 4.9**, (**Equação 4.10**), (**Equação 4.11**), respetivamente, em base seca.

$$\eta_c = \frac{m_c}{m_{BM}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.9})$$

$$\eta_B = \frac{m_B - (m_{BM} \text{ btq} - m_{BM})}{m_{BM}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.10})$$

$$\eta_G = \frac{m_G}{m_{BM}} \times 100 \quad (\text{Equação 4.11})$$

4.2.6. Caracterização do carbonizado

4.2.6.1. Análise imediata

A determinação da análise imediata do carbonizado, de cada condição em análise, incluiu o teor de humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo. A metodologia aplicada foi baseada nos procedimentos estabelecidos pelas normas europeias aplicadas à caracterização de biomassa, descrita na secção 0.

A seguinte análise foi realizada, apenas, para as 6 condições aplicadas à acácia, para discussão da influência dos parâmetros operacionais na composição do produto sólido. Foi ainda realizada a análise para o carbonizado das 4 biomassas, para a condição de otimização do rendimento de bio-óleo, com vista na discussão da influência da matéria-prima na composição do carbonizado.

4.2.6.2. Análise elementar

A análise elementar dos carbonizados foi determinada num laboratório externo (secção 4.1.2), a qual incluiu a determinação dos teores em C, H, N e O em bs.

A análise elementar do carbonizado foi realizada para o mesmo conjunto de amostras, para as quais foi realizada a análise imediata (secção 4.2.6.1).

4.2.6.3. Poder calorífico

Com base na análise elementar, das mesmas amostras de carbonizado, foi possível estimar o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) utilizando a **(Equação 4.6)**(Equação 4.7).

4.2.7. Caracterização do bio-óleo

A caracterização da fração líquida dos produtos de pirólise foi realizada para a concentração de água utilizando o equipamento Karl Fisher (secção 4.2.1.1.).

A análise de concentração de água foi realizada para as amostras de bio-óleos resultantes das 6 condições descritas na **Tabela 4.3**, bem como para as amostras obtidas a partir da 3ª condição (**Tabela 4.3**) com o eucalipto, as canas e o tojo, como matéria-prima.

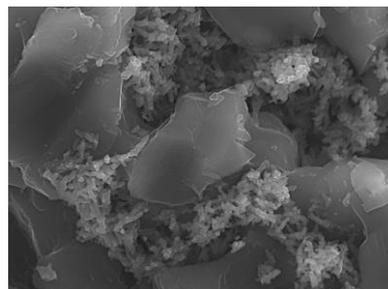
4.2.8. Caracterização do gás de pirólise

A caracterização dos gases não-condensáveis resultantes das experiências de pirólise, foi realizada com base no procedimento experimental descrito na secção 4.2.1.2. A determinação da composição do gás foi realizada para as experiências na condição 5 (**Tabela 4.3**) para cada tipo de biomassa. Foi determinada a concentração (% mol/mol) dos compostos N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e H_2 no gás. Posteriormente, os dados obtidos são tratados para dedução do teor em N_2 , visto que se trata do gás de arraste (inerte) utilizado no processo. A composição do gás de pirólise é convertida de % mol/mol para g/g Biomassa bs.

4.3. Aplicação do catalisador

4.3.1. Catalisador

O catalisador utilizado consistiu num suporte cerâmico poroso impregnado com ferro (Fe) e manganês (Mn), através de uma técnica de deposição por via húmida. Este suporte foi selecionado, pois não impõe uma perda de carga excessiva no reator de pirólise, permitindo o tratamento de elevados fluxos de gases sem consequente. Na **Figura 4.8** é possível observar o aspeto visual do catalisador (a) e respetiva microestrutura (b), destacando-se os precipitados metálicos Fe e Mn no interior do suporte cerâmico.



(a) (b)

Figura 4.8 – Aspeto visual do catalisador (a) e, respetiva, microestrutura (b).

4.3.2. Procedimento experimental

Assim como na secção 4.2.1, os testes de pirólise incluíram a utilização de um sistema, resumidamente, composto por um controlador de temperatura, um *data logger*, um controlador de caudal de gás inerte, um forno, um reator de quartzo, um termopar, um subsistema de recolha de bio-óleo e um subsistema para recolha dos gases não-condensáveis.

A análise do comportamento do catalisador no ensaio de pirólise implicou a realização dos seguintes 4 testes:

1. Apenas com biomassa (branco);
2. Com biomassa e com o suporte, sem precipitados metálicos (inerte);
3. Com biomassa e com o catalisador inativo (catalisador inativo);
4. Com biomassa e o catalisador ativado (catalisador ativado).

Para os testes *inerte*, *catalisador inativo* e *catalisador ativado*, foi colocado um pequeno cilindro de lã cerâmica entre a biomassa e os objetos para que não exista contacto direto entre os dois (**Figura 4.9**), evitando reações indesejáveis.

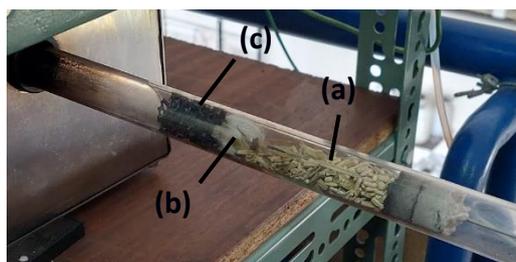


Figura 4.9 – Montagem do reator de pirólise, com colocação da biomassa (a), lã cerâmica (b) e inerte impregnado com o catalisador (c).

A ativação do catalisador, para aplicação no último teste foi realizada no mesmo reator, no qual o catalisador ainda inativo foi sujeito à temperatura de pico de 600°C, durante 1h, para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e para um caudal de 0,350L/min, de N₂.

A condição selecionada para a realização destes ensaios foi a condição 3, definida como a condição ótima, de entre as condições realizadas, para a produção de bio-óleo (**Tabela 4.1**), para a biomassa canas. Esta biomassa foi escolhida com base representatividade para trabalhos futuros, em resultado da sua homogeneidade, e com base na sua disponibilidade em laboratório. Na **Tabela 4.3** - Condições e parâmetros utilizados nos ensaios para análise da influência do catalisador, estão resumidas as condições e os parâmetros aplicados nos ensaios, bem como a massa de biomassa e inerte ou catalisador utilizada.

Tabela 4.3 - Condições e parâmetros utilizados nos ensaios para análise da influência do catalisador.

	Branco	Inerte	Catalisador inativo	Catalisador ativado
Biomassa	Canas			
∅	2mm – 4mm			
T	550°C			
t.a.	20°C/min			
m_{BM} [g bs]	3,1073	3,2779	3,0573	3,1849
m_{I,C} [g]	-	3,7949	5,3512	4,5741
X_{I,C/BM} [g /g]	-	≈1,16	≈1,75	≈1,44

4.3.3. Rendimento dos produtos

A análise do rendimento dos produtos será realizada no mesmo âmbito do descrito na secção 4.2.5, tendo por base o balanço mássico da secção 4.2.4, e respetivas equações (**Equação 4.8**, (**Equação 4.9**), (**Equação 4.10**) e (**Equação 4.11**).

4.3.4. Teor de humidade do óleo

A análise do teor de humidade no bio-óleo produzido é um parâmetro importante a analisar, permitindo perceber de que forma o catalisador pode ou não influenciar a qualidade do óleo produzindo, aumentando ou reduzindo o seu teor em água.

Semelhante na secção 4.2.7, a concentração de água nas amostras bio-óleo, para as condições experimentais *branco*, *inerte*, *catalisador inativo* e *catalisador ativado*, foi determinada com o auxílio do equipamento Karl Fisher.

4.3.5. Composição do gás de pirólise

A caracterização do gás recolhido no decorrer dos ensaios será realizada com base nos valores obtidos, tendo por base o procedimento experimental descrito na secção 4.2.1.2. Assim como na secção 4.2.7 as concentrações de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ e H₂, em % mol/mol, serão determinadas com o auxílio do cromatógrafo.

5. Resultados e discussão

5.1. Análise e caracterização das tipologias de biomassa

As biomassas em análise (eucalipto, acácia, canas e tojo), previamente sujeitas a secagem ao ar e a processos mecânicos (trituração, moagem e crivagem), foram utilizadas em procedimentos de análise imediata e análise elementar.

5.1.1. Análise imediata

A **Figura 5.1** ilustra os valores de análise imediata obtidos para as biomassas eucalipto, acácia, tojo e canas.

O teor de humidade para as diferentes matérias-primas variou entre 8,0 e 10,8% m/m btq, tendo-se verificado o valor máximo para a acácia. Estes valores são próximos do teor de humidade máximo admitido para o processo de pirólise (10% m/m btq) [22].

O teor em matéria volátil variou entre 77,1 e 80,3% m/m bs, associando o seu máximo ao tojo. O teor em cinzas variou entre 1,3 e 3,5 % m/m bs, para o qual as canas representa o seu valor máximo. A gama de valores do teor em carbono fixo variou entre 16,6 e 20,3% m/m bs, para a qual a acácia registou o valor máximo.

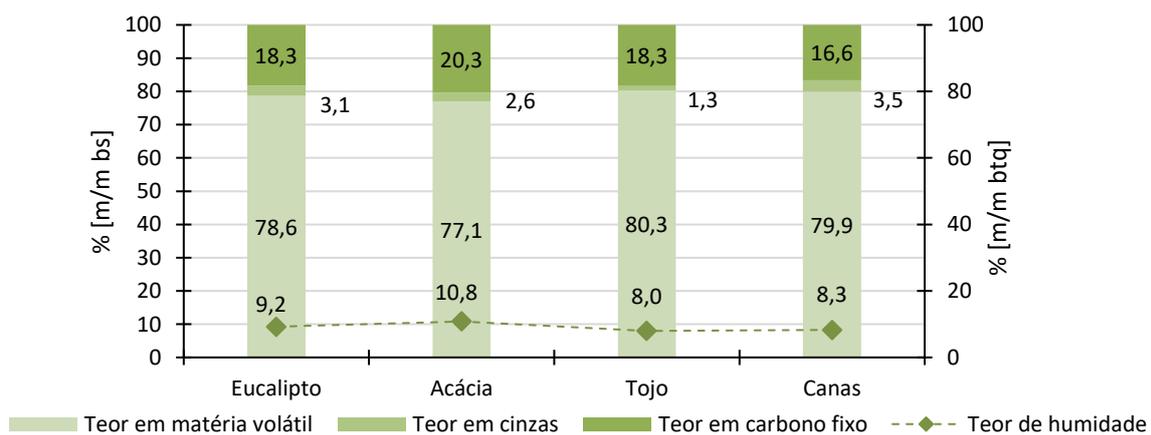


Figura 5.1 - Análise imediata [% m/m bs] dos diferentes tipos de biomassas utilizadas.

Dado o teor elevado em matéria volátil e o reduzido teor em cinzas, é espectável que os testes com tojo obtenham rendimentos superiores de bio-óleo, enquanto que testes com

acácia, verifiquem produção de carbonizado e gás superior, em detrimento do bio-óleo, em resultado do teor reduzido em matéria volátil e teor em carbono fixo superior [67] .

5.1.2. Análise elementar

A análise elementar realizada para as biomassas, com vista na comparação da composição dos produtos obtidos, apresentou o carbono e o oxigénio como os elementos maioritários na composição desta matéria-prima, verificando valores médios de 48,5 e 42,1% m/m bs, respetivamente, seguidos do H, cinzas e N. De entre as biomassas em estudo, as canas destacaram-se pelo seu elevado teor em cinzas, C e H, enquanto o tojo registou superior teor em O (**Tabela 5.1**).

Tabela 5.1 - Composição elementar por biomassa utilizada como matéria-prima.

Biomassa	% m/m bs				
	Cinzas	C	H	O	N
Eucalipto	3,12	48,00	5,30	42,89	0,69
Acácia	2,59	49,20	5,50	40,61	2,10
Tojo	1,33	47,50	5,20	45,08	0,89
Canas	3,46	49,30	6,70	39,98	0,56

A composição elementar do eucalipto e das canas enquadram-se nas gamas definidas para a sua classificação como madeira, [31]. Em contrapartida, dado o teor de azoto superior ao valor máximo da gama (0,7% m/m), a acácia e o tojo não se enquadram nesta classificação.

5.1.3. Poder Calorífico

A determinação do poder calorífico, com base na composição elementar da biomassa, destaca as canas com 20,9 MJ/kg bs de PCS e 19,4 MJ/kg bs de PCI (**Tabela 5.2**).

Portanto, em resultado dos teores em H e C elevados (secção 5.1.2), as canas é a matéria-prima com maior PCI tratando-se da biomassa, em estudo, com superior disponibilidade energética.

Tabela 5.2 - PCS [MJ/kg bs] e PCI [MJ/kg bs] de cada biomassa utilizada com matéria-prima.

Biomassa	PCS [MJ/kg bs]	PCI [MJ/kg bs]
Eucalipto	18,49	17,33
Acácia	19,37	18,17
Tojo	18,01	16,87
Canas	20,89	19,43

5.2. Calibração do controlador de temperatura

O primeiro ensaio realizado para o eucalipto para a temperatura de pico de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e para um tamanho de partícula entre 2 e 4mm, verificou um bom controlo de temperatura de pico. No entanto, o crescimento rápido e linear da temperatura até próximo dos 300°C, indicou uma anomalia associada ao controlo de temperatura (**Figura 5.2 – I**). Com vista na regularização do percurso de aquecimento do reator, foi realizado um primeiro *tunning* para a temperatura de 452°C, a partir do qual foram definidos os valores de PID como 34, 281 e 47, respetivamente.

O ensaio realizado após o 1º *tunning*, nas mesmas condições de processo (**Figura 5.2 – II**), manteve o bom controlo de temperatura de pico, regularizou a taxa de aquecimento a partir dos 350°C, contudo registou um pico superior ao ensaio anterior, para a temperatura próxima dos 400°C.

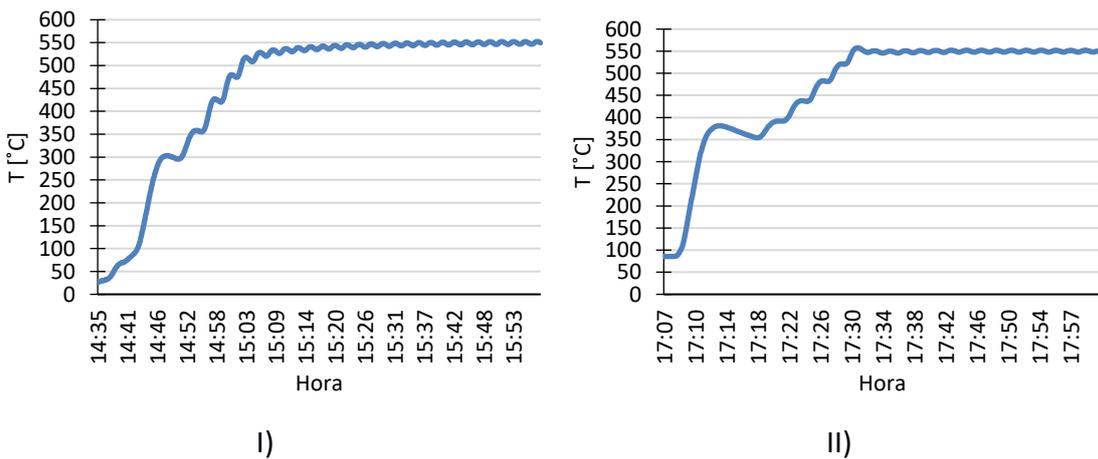


Figura 5.2 – Ensaios realizados para no âmbito do 1º *tunning* para o eucalipto, para uma temperatura de pico de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e entre 2 e 4mm para o tanho de partícula; I) ensaio antes do *tunning*; II) ensaios após o *tunning*.

Em sequência do ocorrido foi realizado um 2º *tunning*, para a temperatura de 200°C, inferior ao máximo valor do pico, devolvendo valores de PID iguais a 57, 1092 e 182, respetivamente. O ensaio seguinte continuou com o bom controlo de temperatura de pico e com a taxa de aquecimento gradual a partir dos 350°C, para além de que registou uma redução no pico para 350°C (**Figura 5.3 – I**). Como a redução observada, no ensaio anterior, não é suficiente para considerar um bom controlo da taxa de aquecimento, foi realizado um novo *tunning*, agora para a temperatura de 125°C, qual devolveu valores de PID de 66, 1643 e 274, respetivamente. O 3º ensaio realizado nas mesmas condições de operação do 1º ensaio, manteve um controlo correto da temperatura e agora da taxa de aquecimento, partir dos 275°C (**Figura 5.3 – II**).

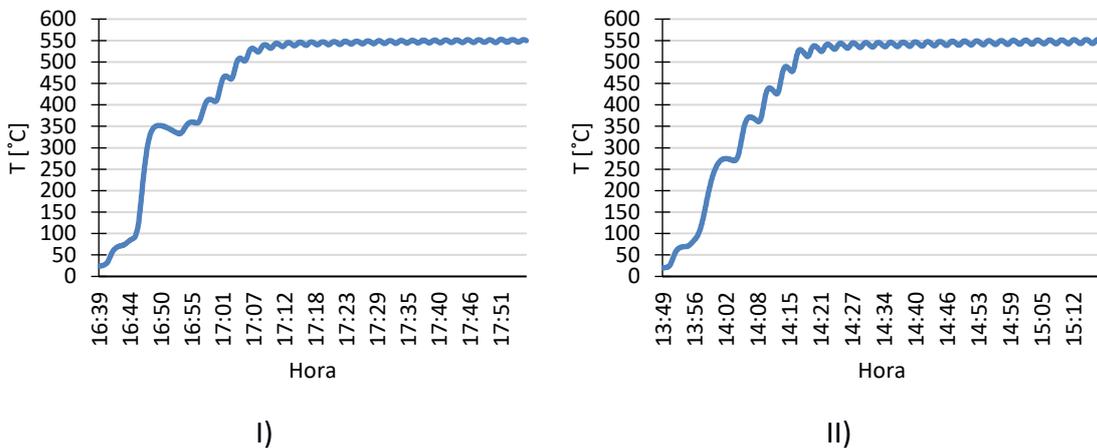


Figura 5.3 - Ensaios realizados para o eucalipto, para uma temperatura de pico de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e entre 2 e 4mm para o tanho de partícula, após o 2º (I) e o 3º *tunning* (II).

Embora, tenham sido notadas melhorias no perfil de temperatura, este último teste manteve um pico próximo do primeiro ensaio realizado. Desta forma, foi realizado um 4º *tunning* para uma temperatura inferior (100°C), a partir do qual foram obtidos os valores de PID de 50, 1641 e 273, respetivamente. O ensaio a seguir, realizado para as mesmas condições que os anteriores, já verificou um aumento gradual mais controlado da temperatura, ao longo de todo o aquecimento até à temperatura de pico, mantendo o bom controlo da temperatura de pico (**Figura 5.4**).

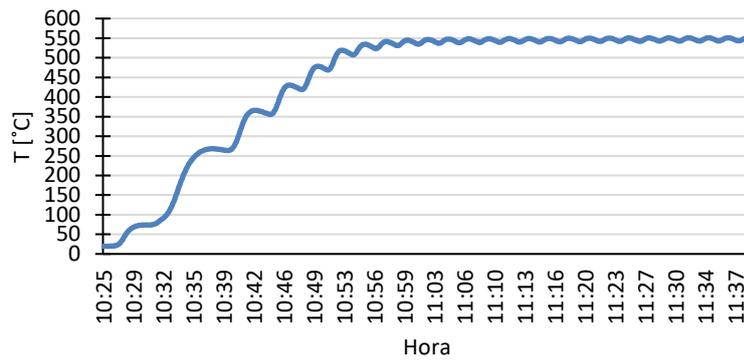


Figura 5.4 - Ensaio de eucalipto, para a temperatura de pico de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e entre 2 e 4mm para o tanho de partícula, após o 4º tuning.

Apesar das calibrações realizadas ao catalisador, ainda é possível observar um pico entre os 100 e os 300°C. Contudo, visto que agora o aquecimento é feito de forma gradual e controlada, este pico foi desconsiderado uma anomalia. Para além do mais, verificado em testes posteriores, frações de biomassa com partículas com menos de 4mm de diâmetro, acabavam por se aglomerar em torno da extremidade do termopar. Esta acumulação de biomassa conduziu ao sobreaquecimento e aumento repentino da temperatura, em consequência da dificuldade de transferência de calor da biomassa, gerando picos superiores à temperatura de pico, definida.

5.3. Processo de pirólise e rendimento de produtos

No âmbito da influência dos parâmetros no rendimento dos produtos, os ensaios de pirólise para as biomassas acácia, eucalipto, tojo e canas, foram realizados para um caudal de azoto de 0,100 L/min, em condições de pressão temperatura normais (PTN), sujeitos à temperatura de pico por um período de 30 minutos, tendo sido realizadas 3 réplicas por condição.

5.3.1. Influência da temperatura de pico

A análise da influência da temperatura de pico no rendimento dos produtos (**Figura 5.5**) foi executada para as temperaturas de 450 e de 550°C, para uma taxa de aquecimento de 20°C/min e um tamanho de partícula entre 2 e 4mm.

O rendimento de carbonizado variou entre 34,4 e 38,7% m/m bs para a temperatura de 450°C e entre 30,4 e 34,9% m/m bs, para a temperatura de 550°C. O eucalipto é representado como a biomassa com rendimento superior para ambas as temperaturas, já o tojo e as canas apresentam rendimento de carbonizado inferior, em relação às restantes matérias-primas.

A produção da fração líquida verificou rendimentos entre 36,5 e 41,0% m/m bs para a temperatura de 450°C e entre 41,9 e 45,0% m/m bs, para a temperatura de 550°C, sendo o tojo, a biomassa caracterizada com rendimento mais elevado, para ambas as temperaturas.

Já o rendimento dos gases não-condensáveis variou entre 24,6 e 26,8% m/m bs para a temperatura de 450°C e entre 21,7 e 27,4% m/m bs, para a temperatura de 550°C, sendo as canas a biomassa com rendimento superior de gases não-condensáveis, enquanto o eucalipto representa a biomassa com inferior rendimento para ambas as temperaturas.

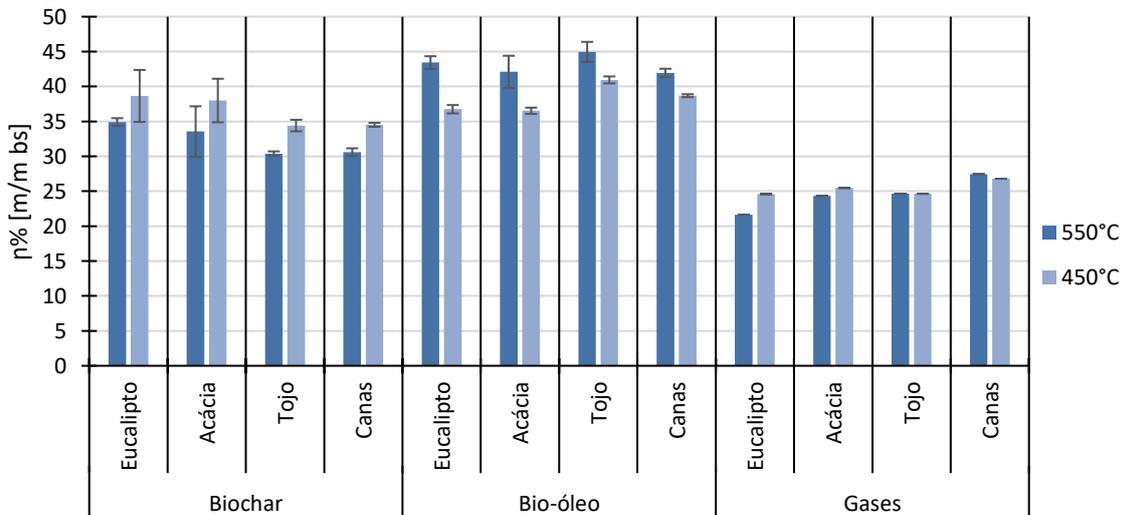


Figura 5.5 - Influência da temperatura de pico no rendimento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise de eucalipto, acácia, tojo e canas (% m/m bs).

Portanto, como espectável, o aumento da temperatura de pico prevê uma redução na produção de carbonizado e o aumento do rendimento da fração líquida dos produtos [48]. Em contrapartida, o rendimento de gases não-condensáveis, para as biomassas acácia, tojo e canas apresenta variações pouco significativas.

5.3.2. Influência da taxa de aquecimento

A análise da influência da taxa de aquecimento no rendimento dos produtos (**Figura 5.6**) foi realizada para as taxas de aquecimento de 10°C/min e de 30°C/min, para uma temperatura de pico de 450°C e o tamanho de partícula entre 2 e 4mm.

O rendimento de carbonizado variou entre 34,5 e 37,2% m/m bs para a taxa de 10°C/min e entre 32,5 e 38,3% m/m bs, para a taxa de 30°C/min, para as quais o eucalipto obteve superior rendimento, enquanto o tojo e as canas apresentaram rendimentos inferiores de carbonizado, para as mesmas taxas de aquecimento.

A produção da fração líquida obteve rendimentos entre 38,4 e 40,0% m/m bs para a taxa de 10°C/min e entre 36,3 e 43,7% m/m bs, para a taxa de 30°C/min. De entre todas as condições e biomassas, o tojo destacou-se com um rendimento de bio-óleo mais elevado (43,7% m/m bs) para a taxa de 30°C/min e o eucalipto (40,0% m/m bs) para a taxa de 10°C/min.

Contrariamente ao pressuposto [48], os testes realizados para a acácia e para o eucalipto refletiram um decréscimo no rendimento do bio-óleo, consequentemente ao aumento da taxa de aquecimento, enquanto o tojo e as canas verificaram o presumível aumento da produção de bio-óleo com o aumento do parâmetro.

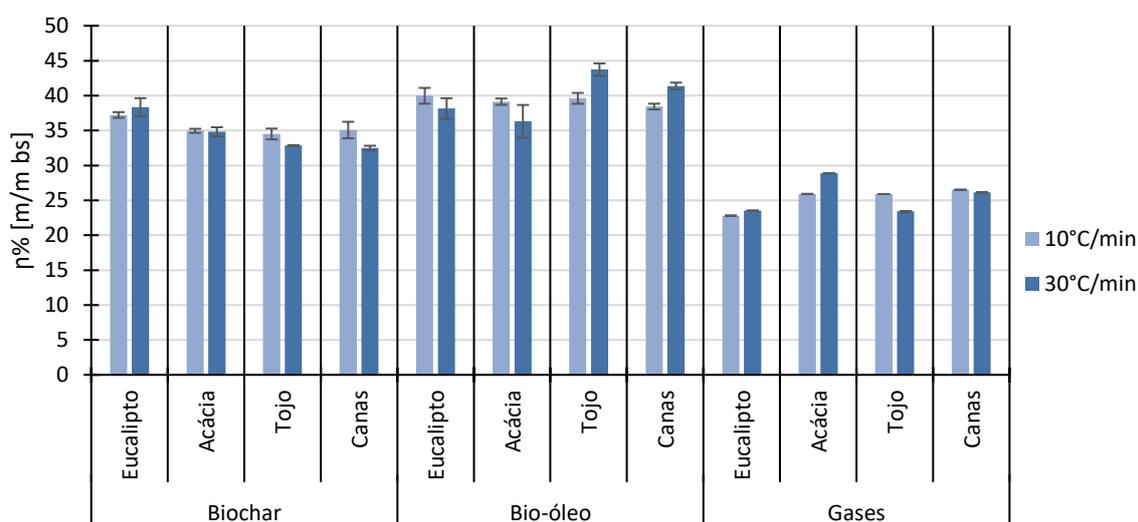


Figura 5.6 - Influência da taxa de aquecimento no rendimento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise de eucalipto, acácia, tojo e canas (% m/m bs).

Por último, o rendimento dos gases não-condensáveis variou entre 22,8 e 26,5% m/m bs para a taxa de 10°C/min e entre 23,4 e 28,9% m/m bs, para a taxa de 30°C/min, destacando-se a acácia com o rendimento mais elevado de 28,9% m/m bs, para a taxa de 30°C/min. Dada a sua origem residual, a acácia e o eucalipto destacaram-se pela sua heterogeneidade, bem como pelo seu elevado teor de humidade. Portanto, é possível que estas propriedades em destaque tenham conduzido aos resultados obtidos, para variação do presente parâmetro.

5.3.3. *Influência do tamanho da partícula*

A análise da influência tamanho de partícula no rendimento dos produtos (**Figura 5.7**), para as quatro tipologias de biomassa em estudo, incluiu a realização de 3 réplicas por teste de pirólise, para os tamanhos de partícula inferiores a 1mm e superiores a 4mm, fixando a temperatura (450°C) e taxa de aquecimento de 20°C/min.

O rendimento de *biochar* variou entre 32,6 e 39,5% m/m bs para partículas inferiores a 1mm e entre 32,2 e 35,7% m/m bs, para tamanhos superiores a 4mm, para os quais se destacou o eucalipto com rendimento superior, para ambos os tamanhos. Assim como esta biomassa, também as restantes matérias-primas verificaram tendências decrescente, à exceção das canas, que apresentaram uma tendência crescente, para o aumento do tamanho de partícula.

O rendimento da fração líquida dos produtos variou entre 36,5 e 41,3% m/m bs para partículas com tamanho inferior a 1mm e entre 39,7 e 42,0% m/m bs, para partículas de tamanho superior a 4mm. De forma geral, é observada uma tendência decrescente para o aumento do tamanho de partícula, destacando-se o tojo com produção superior de bio-óleo.

Os gases não-condensáveis verificaram rendimentos entre 23,7 e 28,2% m/m bs para partículas com tamanho inferior a 1mm e entre 24,6 e 26,7% m/m bs, para partículas de tamanho superior a 4mm, destacando-se as canas com superiores rendimentos. De forma integral, apesar das diferenças quase insignificantes, o eucalipto, a acácia e o tojo revelam tendências crescentes para o aumento do tamanho da partícula, enquanto as canas revelam comportamento oposto.

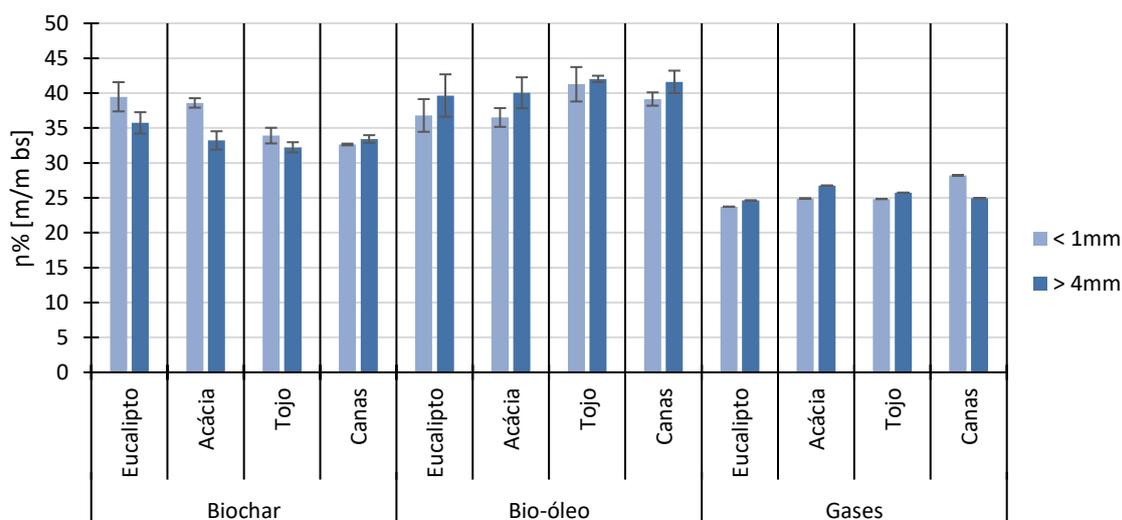


Figura 5.7 - Influência do tamanho da partícula no rendimento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise de eucalipto, acácia, tojo e canas (% m/m bs).

Contrariamente, à informação evidenciada na secção 3.3.1.3, os resultados experimentais obtidos verificaram tendências opostas ao esperado, possivelmente, em sequência da utilização de massas reduzidas de matéria-prima, bem como a utilização de biomassas residuais, para as quais foram registados comportamentos imprevistos. Contudo, a tendência teórica do aumento do rendimento do bio-óleo com a redução do tamanho de partícula, assim como referido, é um comportamento irregular e não se verifica em todas as situações, sendo que para tamanhos de partículas inferiores a 5mm são registados comportamentos pouco relevantes [50].

5.3.4. Influência do tipo de biomassa

A análise da influência da tipologia de biomassa no rendimento dos produtos incluiu a realização de testes com eucalipto acácia, tojo e canas, como matéria-prima, para a temperatura de pico de 550°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e o tamanho de partículas entre 2 e 4mm. A condição escolhida, para a comparação de biomassas, é de acordo com os valores experimentais obtidos de rendimento de bio-óleo a condição ótima para a produção deste produto, em comparação com as restantes condições testadas.

A partir da análise dos valores calculados, representados na **Figura 5.8**, verifica-se que de entre as quatro biomassas os rendimentos de *biochar* variou entre 30,4 e 34,9% m/m bs, o

rendimento de bio-óleo variou entre 42,0 e 45,0% m/m bs e o rendimento da fração gasosa dos produtos variou entre 21,7 e 27,4% m/m bs.

Identificando, portanto, o eucalipto com superior rendimento de carbonizado, o tojo com superior rendimento de bio-óleo e as canas com rendimento superior de gases não-condensáveis. Em contrapartida, as canas são a biomassa com inferior produção de *biochar* e bio-óleo, enquanto o eucalipto verifica inferior rendimento de gases não-condensáveis.

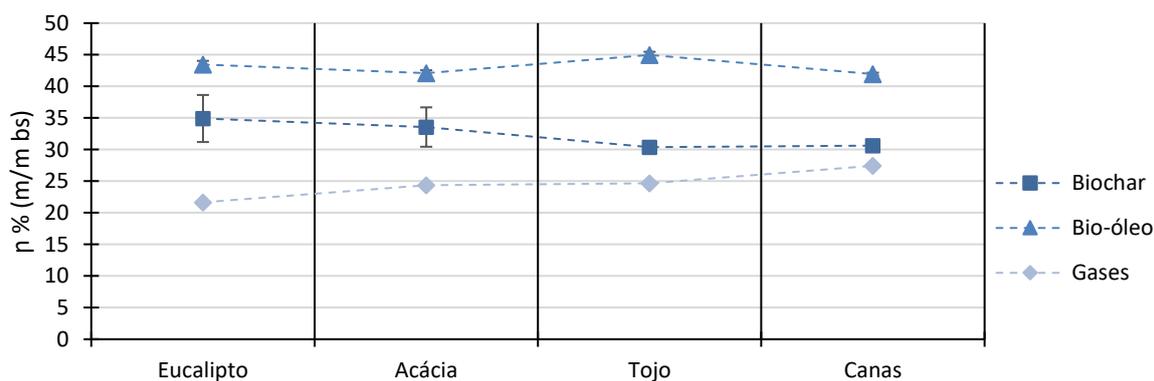


Figura 5.8- Influência da tipologia da biomassa no rendimento (% m/m bs) dos vários produtos dos ensaios de pirólise.

Comparando os presentes resultados com as previsões realizadas na secção 5.1.1, é possível confirmar o rendimento elevado de bio-óleo para o tojo, em consequência do elevado teor em matéria volátil e reduzido teor em cinzas, bem como o elevado rendimento de carbonizado, da acácia, do elevado teor em cinzas e carbono fixo da biomassa.

5.4. Análise do carbonizado

5.4.1. Análise imediata

5.4.1.1. Influência da temperatura de pico

A análise imediata do carbonizado para diferentes temperaturas de pico foi realizada para os testes de acácia nas condições especificadas na secção 5.3.1, está representada na **Figura 5.9.**

A variação da temperatura entre 450 e 550°C, obteve a redução do teor em voláteis, de 18,5 para 30,2% m/m bs, bem como do teor em cinzas, de 8,9 para 10,5% m/m bs. Em contrapartida, o teor em carbono fixo verificou uma tendência crescente do seu teor, de 59,3 para 72,7% m/m bs.

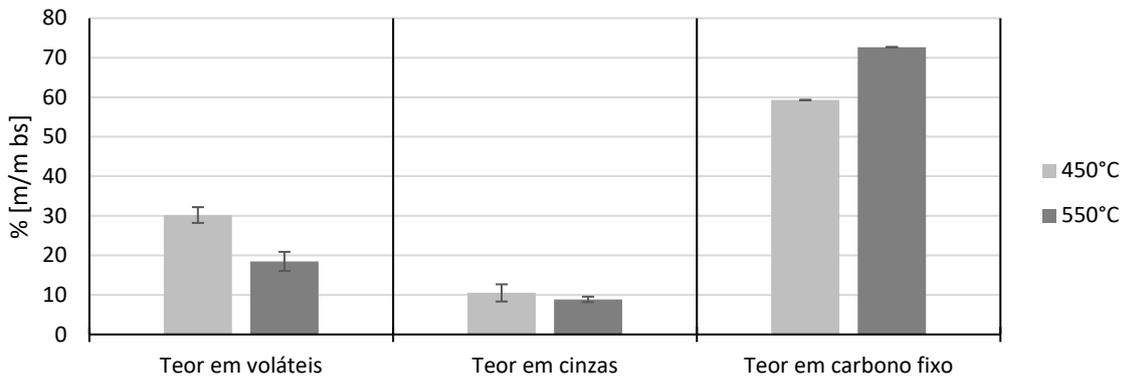


Figura 5.9 – Análise imediata do carbonizado, resultante de ensaios utilizando as temperaturas de pico 450°C e 550°C.

Portanto, a redução do rendimento de carbonizado e aumento da produção de bio-óleo, em consequência do aumento da temperatura de pico, verifica a redução de matéria volátil e aumento do teor em carbono fixo no carbonizado produzido, não alterando significativamente, o seu teor em cinzas.

5.4.1.2. Influência da taxa de aquecimento

A influência da taxa de aquecimento na caracterização imediata do carbonizado, representada na **Figura 5.10**, foi realizada a partir de testes de acácia executados nas condições descritas na secção 5.3.2.

A análise entre as taxas de aquecimento 10 e 30°C/min, verifica um ligeiro aumento de 24,6 e 26,8% m/m bs, do teor em matéria volátil, uma constância do seu teor em cinzas (9,1% m/m bs) e redução do teor de carbono fixo de 64,1 para 66,3% m/m bs, respetivamente.

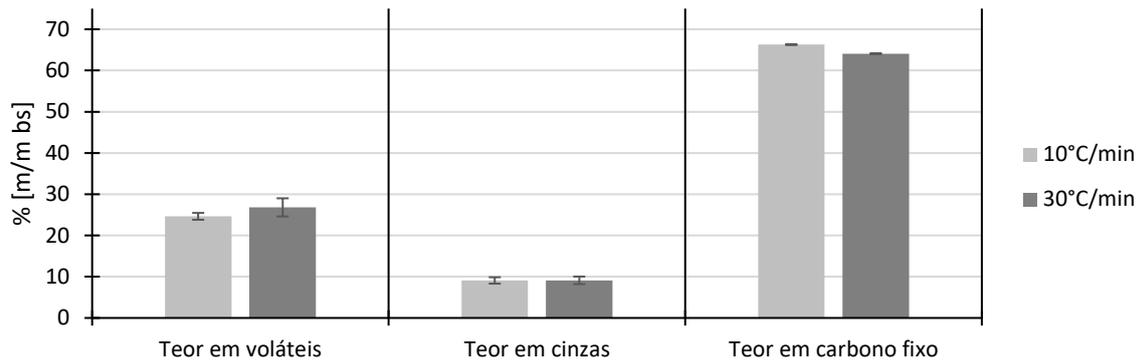


Figura 5.10 - Análise imediata do carbonizado, resultante de ensaios utilizando as taxas de aquecimento 10°C/min e 30°C/min.

O inesperado comportamento do rendimento dos produtos, em fase sólida e líquida, em consequência do aumento da taxa de aquecimento (secção 5.4.1.2), obteve um ligeiro aumento do teor em matéria volátil e redução do carbono fixo, não verificando qualquer alteração a nível do seu teor em cinzas.

5.4.1.3. Influência do tamanho de partícula

A influência do tamanho de partícula da biomassa na composição do carbonizado, representada **Figura 5.11**, utiliza amostras de produto na fase sólida dos ensaios de acácia nas condições descritas na secção 5.3.3.

A análise da influência dos tamanhos de partículas inferiores a 1mm e superiores a 4mm identifica a redução do seu teor em matéria volátil e em cinzas, de 24,0 para 27,1% m/m bs e de 7,5 para 12,6% m/m bs, respetivamente, e aumento do seu teor em carbono fixo de 60,3% para 68,6% m/m bs.

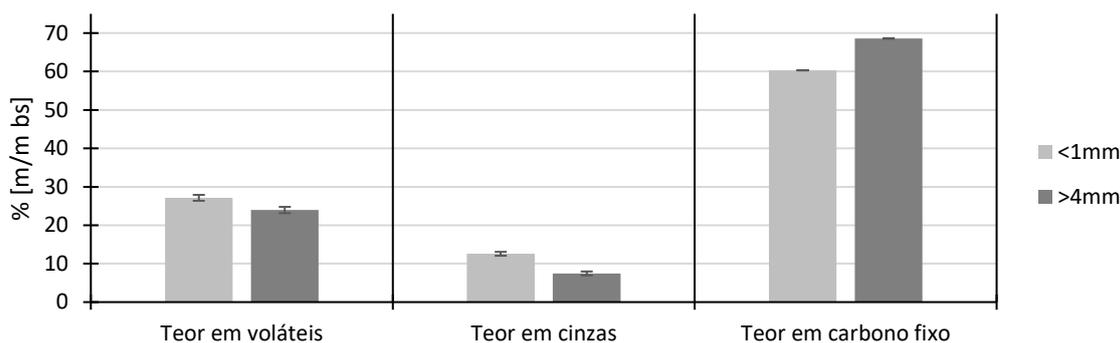


Figura 5.11 - Análise imediata do carbonizado, resultante de ensaios utilizando tamanho de partículas inferiores a 1mm e superiores a 4mm.

As tendências relacionadas com o teor em matéria volátil, cinza e carbono fixo do carbonizado, verificam, assim como nas análises dos parâmetros anteriores, uma relação direta com o crescente rendimento de bio-óleo e decrescente produção de *biochar*.

5.4.1.4. Influência da tipologia de biomassa

A análise da influência da matéria-prima na análise imediata do carbonizado, para as biomassas acácia, eucalipto, tojo e canas, realizada a condição com superior rendimento de bio-óleo (secção 5.3.4), está representada na **Figura 5.12**.

A presente variável obteve valores máximos e mínimos de teor de matéria volátil para o eucalipto (21,7% m/m bs) e para o tojo (18,3% m/m), de teor em cinzas para as canas (15,0% m/m bs) e para o tojo (4,7% m/m bs) e de carbono fíco para o tojo (77,0% m/m bs) e para o eucalipto (65,8% m/m bs).

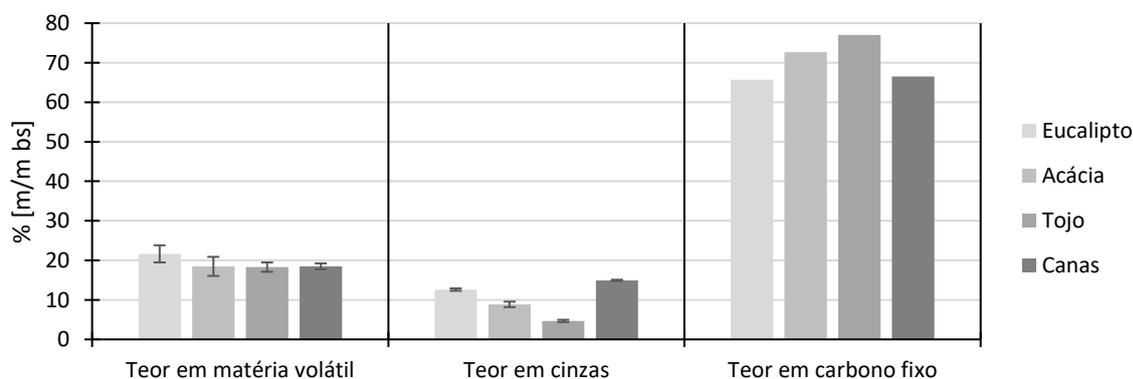


Figura 5.12 – Análise imediata do carbonizado, resultante de ensaios utilizando eucalipto, acácia, tojo e canas como alimentação do reator.

Assim como em análises anteriores, os testes para os quais foram obtidos superiores rendimentos superiores de bio-óleo (ex: tojo), são produzidos carbonizados com inferior teor em matéria volátil e superior teor em carbono fixo, em aos testes, para os quais foram obtidos rendimentos de carbonizado, mais elevados.

5.4.2. Análise elementar

A análise elementar do carbonizado dos testes realizados para as 6 diferentes condições de acácia (secção 4.2.3), bem como para a comparação das biomassas eucalipto, acácia, tojo e canas, está descrita na **Tabela 5.3** e na **Tabela 5.4**.

A partir da observação da **Tabela 5.3** é identificado o aumento do teor de C e redução do seu teor em O, H e cinzas para o aumento da temperatura, a não variação da composição elementar do carbonizado em função da taxa de aquecimento e o aumento do teor em o aumento do teor em C e O e redução do teor em N e cinzas com o aumento do tamanho de partículas.

Tabela 5.3 – Composição elementar de carbonizados, resultantes de ensaios realizados para as 6 diferentes condições.

T [°C]	t.a. [°C/min]	Ø [mm]	% m/m bs				
			Cinzas	C	H	O	N
450	20	[2; 4]	10,50	70,20	3,20	13,60	2,50
550	20	[2; 4]	8,86	75,00	2,30	11,44	2,40
450	10	[2; 4]	9,10	69,60	2,80	16,00	2,50
450	30	[2; 4]	9,13	70,20	2,90	15,27	2,50
450	20	<1	12,57	68,00	3,00	13,43	3,00
450	20	>4	7,46	73,30	2,90	14,54	1,80

Por outro lado, a análise elementar realizada ao carbonizado das 4 matérias-primas utilizadas (**Tabela 5.4**), realçou o carbonizado de canas em resultado do elevado teor em cinzas (15,0% m/m bs), elevado teor em C para o carbonizado do tojo (77,6% m/m bs), superior teor em O para o carbonizado doo eucalipto (24,7% m/m bs) e o teor elevado em N para o carbonizado de acácia (2,4% m/m bs).

O teor em H no carbonizado, em função das biomassas, não variou significativamente, verificando um valor médio de 2,5% m/m bs.

Tabela 5.4 - Composição elementar de carbonizados, resultantes de ensaios realizados para a análise da influência da tipologia da biomassa.

Biomassa	% m/m bs				
	Cinzas	C	H	O	N
Eucalipto	12,60	71,30	2,50	24,70	1,50
Acácia	8,86	75,00	2,30	20,30	2,40
Tojo	4,68	77,60	2,60	18,10	1,70
Canas	14,95	72,20	2,50	24,33	0,97

Tanto a análise da influência dos parâmetros do processo como da tipologia de biomassas refletem que testes com produção de bio-óleo superior dão origem a carbonizados com elevados teores em C, em oposição a testes com rendimento de carbonizado superior. Enquanto, elevados teores em cinza estão associados a rendimentos de gás de pirólise superiores, como é o caso das canas. Já os teores elevados em N, obtidos para o carbonizado de acácia, tem possível origem direta na composição elementar da matéria-prima, determinado no capítulo 5.1.2. Visto que, o teor em N da biomassa acácia verificou o seu valor máximo (2,10% m/m bs), de entre as biomassas em análise.

5.4.3. Poder calorífico

Os valores de poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), para a análise da influência dos parâmetros temperatura de pico, taxa de aquecimento e tamanho de partícula, estão descritos na **Tabela 5.5**. O PCS e o PCI obtidos, tendo por base a composição elementar do carbonizado, verificaram tendência crescente com o aumento dos parâmetros em análise. No caso em particular da temperatura, o seu aumento refletiu um aumento de cerca de 1MJ/ kg bs do PCS e do PCI, enquanto o aumento da taxa de aquecimento apresentou um aumento inferior a 1MJ/ kg bs, para ambos os PC. Já, o aumento do tamanho de partícula revelou superior influência, com o aumento em cerca de 2MJ/ kg bs, para ambos os PC.

Tabela 5.5 - PCS [MJ/kg bs] e PCI [MJ/kg bs] do carbonizado, para análise dos parâmetros temperatura de pico, taxa de aquecimento e tamanho de partícula.

Condição	T [°C]	t.a. [°C/min]	Ø [mm]	PCS [MJ/kg bs]	PCI [MJ/kg bs]
1	450	20	[2; 4]	26,61	25,91

2	550	20	[2; 4]	27,49	26,98
3	450	10	[2; 4]	25,71	25,10
4	450	30	[2; 4]	26,11	25,48
5	450	20	<1	25,57	24,92
6	450	20	>4	27,32	26,68

A análise do PC dos carbonizados, obtidos a partir de ensaios realizados para as diferentes biomassas nas mesmas condições de operação, identifica o tojo como o carbonizado com PCS e PCI, superiores aos restantes carbonizados, de 28,2 e 27,6 MJ/kg bs, respetivamente.

Tabela 5.6 - PCS [MJ/kg bs] e PCI [MJ/kg bs] do carbonizado, para análise da influência da tipologia de biomassa.

Biomassa	PCS [MJ/kg bs]	PCI [MJ/kg bs]
Eucalipto	24,99	24,45
Acácia	26,57	26,07
Tojo	28,16	27,59
Canas	25,30	24,76

A associação do PCI com o rendimento obtido para o ensaio, indica, para ambas as análises, que rendimento de carbonizado inferior em conjunto com elevado rendimento de bio-óleo, têm a capacidade de produzir carbonizados com elevados PCI, enquanto o inverso gera um carbonizado com menor PCI.

5.5. Análise do teor em humidade do bio-óleo

A análise do teor em humidade das amostras recolhida nos vários ensaios, lido no equipamento *Karl Fisher*, verificou valores percentuais na gama dos 70 a 80% m/m (Apêndice c -).

A análise relativa dos parâmetros, realizada para a biomassa acácia, identificou a redução do teor em humidade para o aumento da temperatura, e para o aumento do tamanho de partícula, de 0,38 a 0,35g H₂O/g B btq e entre 0,41 e 0,37 g H₂O/g B btq, respetivamente. O aumento de taxa de aquecimento não verificou influência significativa, na composição em água dos produtos em fase líquida (**Figura 5.13**).

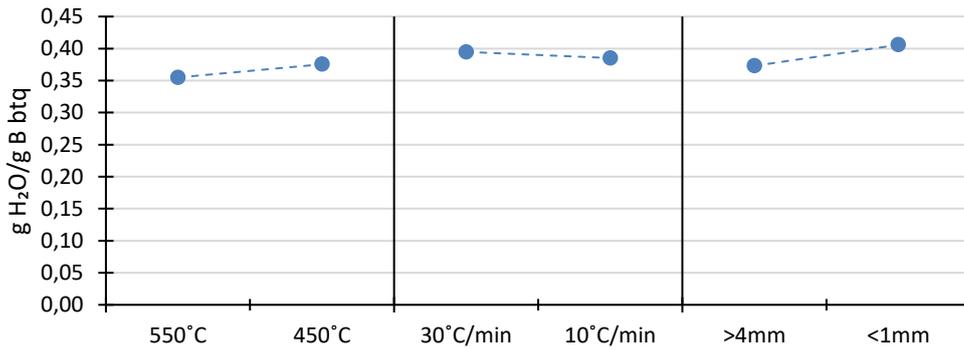


Figura 5.13 - Teor de umidade do bio-óleo [g H₂O / g B btq] e influência dos parâmetros temperatura, taxa de aquecimento e tamanho de partícula.

Em consequência do decorrido para o rendimento dos produtos em funções da taxa de aquecimento para a acácia, foi realizada a leitura do teor de umidade para as amostras obtidas a partir destas duas condições (10 e 30 °C/min) e da biomassa canas (Apêndice c -). No entanto, foi observada a mesma tendência, ou seja, taxa de aquecimento não registou influência no teor de umidade do bio-óleo.

A comparação entre biomassas (**Figura 5.14**) identificou as canas como a matéria-prima com inferior do teor de umidade no bio-óleo (0,31g H₂O/g B btq), e o eucalipto, como a biomassa com produção de bio-óleo com superior teor de umidade (0,38g H₂O/g B btq).

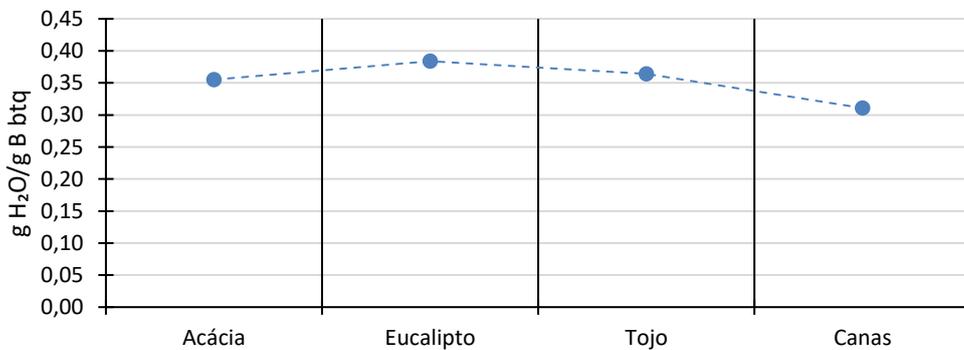


Figura 5.14 - Teor de umidade do bio-óleo [g H₂O / g B btq] e influência da matéria-prima selecionada para o ensaio.

Em consequência dos longos períodos de armazenamento das amostras de óleo, foi realizada a leitura de 2 amostras, ambas resultantes de ensaios de canas, à temperatura de 550°C, taxa de aquecimento de 20 °C/min e tamanho de partícula entre 2 e 4mm. De entre estas amostras, uma foi analisada no mesmo dia da recolha e a segunda foi lida 2 meses após a sua recolha.

A leitura do seu teor em humidade revelou um aumento significativo de 0,28 para 0,31 g H₂O/g B btq (Apêndice c -). Portanto, os dois meses de armazenamento representaram um aumento em cerca de 9% da humidade do óleo.

Contrariamente à análise entre parâmetros, para a qual as amostras de bio-óleo tinham aproximadamente a mesma idade, as amostras de bio-óleos, resultantes de matérias-primas diferentes, não podem ser comparadas da mesma forma. Sendo possível que a variação do teor de humidade se deve à idade da amostra, visto que a biomassa com superior teor (eucalipto), também corresponde à biomassa com mais idade, e vice-versa para a biomassa mais jovem.

5.6. Análise dos gases não-condensáveis

5.6.1. Composição dos gases não-condensáveis

A análise da composição dos gases não-condensáveis foi realizada para as 4 tipologias de biomassa em análise. Estes testes foram replicados para a condição com superior rendimento de bio-óleo, ou seja, para uma temperatura de 550°C, a taxa de aquecimento de 20°C/min e para um tamanho de partícula entre 2 e 4mm. A recolha e análise do gás foi realizada para 2 momentos do ensaio, cada uma com 26 minutos de duração, sendo que a primeira recolha teve início nos 100°C.

Globalmente, a primeira recolha, realizada para o intervalo de temperaturas de 100 a 522°C, registou concentrações em CO₂ e CO superiores, respetivamente, enquanto os hidrocarbonetos (C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ e CH₄) e o H₂ verificaram quantidades relativamente, mas baixas. Nesta primeira fase o eucalipto obteve concentrações superiores de CH₄, H₂ e de hidrocarbonetos, enquanto a acácia e as canas verificaram concentrações superiores de CO₂ e CO, respetivamente. Por sua vez, a segunda recolha de gás, obteve uma redução, global, das concentrações de CO₂ e CO, e, em contrapartida, uma destacada subida das concentrações em CH₄ e H₂, para os quais as canas foram destacadas com concentração superior (Apêndice d -). Neste segundo saco é verificado um aumento da concentração de N₂, indicando uma redução da produção de gás de pirólise.

No entanto, para analisar a composição da totalidade de gás e permitir o cálculo do PCI total do gás recolhido, foi realizado o tratamento de dados, para a determinação de produção efetiva dos compostos por massa de biomassa utilizada para o ensaio, em bs (**Figura 5.15**). Esta análise relativa dos compostos identifica os compostos gasosos CO₂, CO e CH₄, com valores superiores de produção, em detrimento dos restantes hidrocarbonetos e do H₂. Esta análise identificou as canas, como a biomassa com produção superior de compostos, em oposição ao eucalipto.

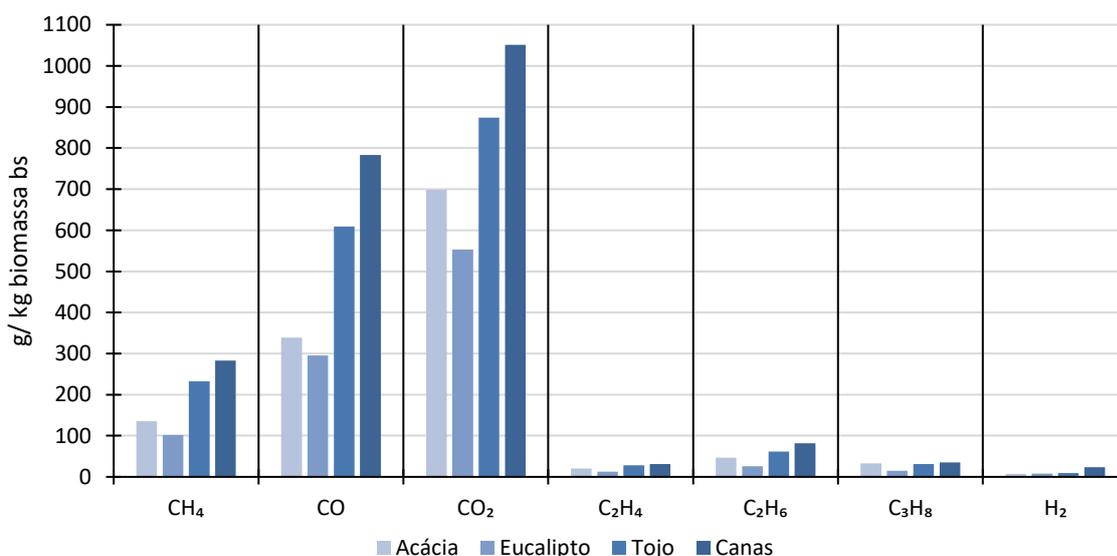


Figura 5.15 - Composição dos gases recolhidos [g/kg biomassa bs] para a análise relativa do comportamento das biomassas acácia, eucalipto, tojo e canas, para as mesmas condições de pirólise.

Este parâmetro, quando comparado com o rendimento dos produtos verifica-se que as canas, foi a biomassa a partir da qual foi obtido um gás com superior teor em compostos, para a qual foi obtido rendimento de gás superior. Contrariamente ao eucalipto, o qual apresentou uma produção inferior.

5.6.2. Poder calorífico dos gases não-condensáveis

O PCI variou entre 8,7 e 11,1 MJ/kg, registando o seu máximo para as canas e valor mínimo para o eucalipto (**Figura 5.16**).

Tendo em conta a relevância do CH₄ e do H₂ no cálculo do PCI total, do gás, a energia disponível aumentou na seguinte ordem crescente: eucalipto, acácia, tojo e canas

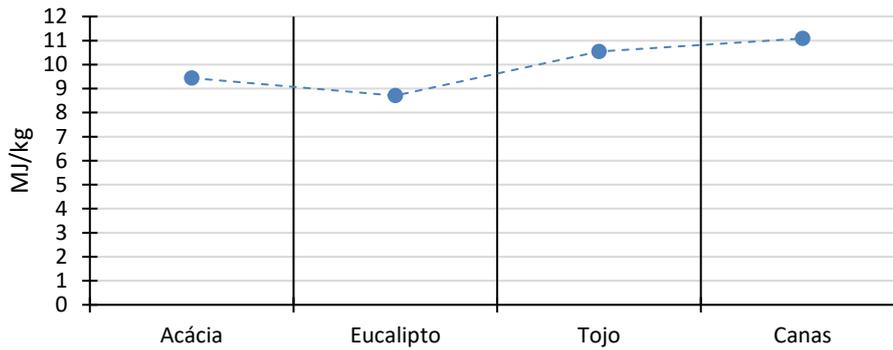


Figura 5.16 – Poder calorífico inferior (PCI) dos gases recolhidos para a análise relativa do comportamento das biomassas acácia, eucalipto, tojo e canas, para as mesmas condições de pirólise.

5.7. Processo de pirólise com catalisador

5.7.1. Rendimentos dos produtos

O rendimento de *biochar* variou entre 30,9 e 32,2% m/m bs, para o inerte e para o catalisador inativado, respetivamente. Já, o rendimento de bio-óleo registou valores entre 40,7% m/m bs para o branco, e 43,1% m/m bs para o catalisador ativado. Enquanto, o rendimento dos gases não-condensáveis variou entre 25,7 e 28,2% m/m bs para o ensaio com catalisador ativado e para o branco, respetivamente (**Figura 5.17**).

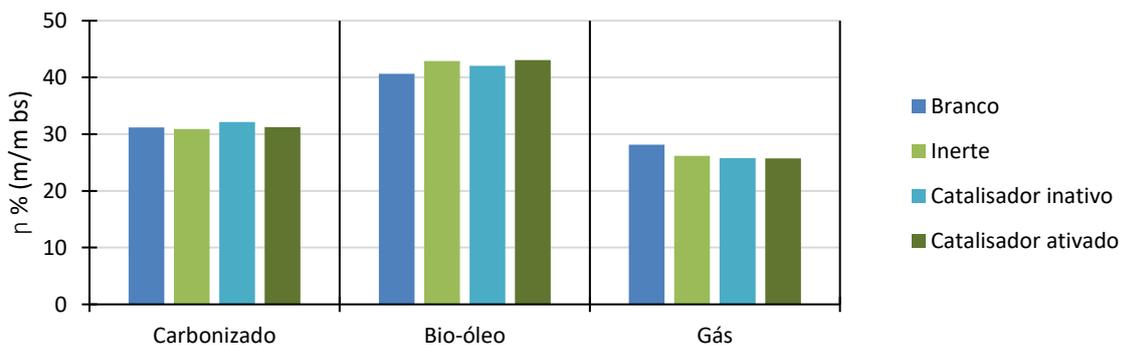


Figura 5.17 – Rendimento do carbonizado, bio-óleo e gases não-condensáveis [% m/m bs], com aplicação do catalisador.

A utilização do catalisador ativado, em comparação com o inerte, não apresentou alterações consideradas relevantes nos rendimentos dos produtos sólidos, líquidos e gasosos.

No caso do carbonizado a não variação do seu rendimento é resultante da colocação do catalisador e do inerte a montante da biomassa, interferindo por contacto direto apenas para fração líquida e para a fração gasosa dos produtos. Contudo, as frações gasosas e líquidas não apresentaram variação do seu rendimento, indicando que o catalisador não tem efeito sobre o rendimento dos produtos.

5.7.2. Teor de humidade do bio-óleo

O bio-óleo recolhido para análise, apenas a partir do primeiro borbulhador, é colocado em pequenos frascos (**Figura 5.18**). A observação a olho nu observam-se alguma redução do teor em material particulado no bio-óleo, desde o branco até ao ensaio com catalisador ativado, bem como uma redução da sua opacidade, do teste com o inerte até ao teste com catalisador ativado.

O teor de humidade destas amostras foi analisado no mesmo dia da sua recolha, reduzindo erros e oscilações associadas ao período de armazenamento.

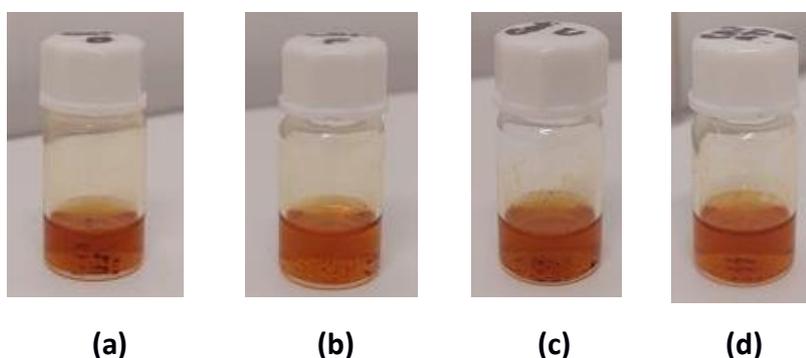


Figura 5.18 – Bio-óleo obtido a partir dos ensaios para análise da influência do catalisador. As amostras correspondem ao branco (a), ao inerte (b), ao catalisador inativado (c) e ao catalisador ativado (d).

O teor de água no bio-óleo verificou o valor máximo de 73,5% para o teste com o catalisador ativado e um mínimo de 61,0% para o branco (**Tabela 5.7**), revelando um aumento de humidade no bio-óleo relacionado com a utilização do catalisador, no entanto em termos mássicos, verificou-se um aumento de 0,2113g de água, por cada grama de bio-óleo.

Tabela 5.7 – Teor em humidade do bio-óleo produzido a partir de ensaios para análise da influência do catalisador

	% m H ₂ O/m BO	g H ₂ O/ gB btq
Branco	61,0	0,2781
Inerte	63,6	0,3031
Catalisador inativo	65,4	0,3063
Catalisador ativo	73,5	0,3510

O aumento do teor em água, do inerte para o teste com o catalisador ativado, aparentemente elevado, de 63,6% para 73,5%, é, possivelmente, uma consequência do processo de conversão. Durante a conversão compostos mais pesados são convertidos em compostos mais leves e, portanto, contabilizados como parte da composição dos produtos gasosos, a invés dos produtos em fase líquida. Isto porque, em termos mássicos, a quantidade de água, aumentou em apenas cerca de 14%, em relação ao ensaio com o inerte.

Por outro lado, a aparente redução de material particulado no óleo recolhido, poderá estar relacionada com a capacidade do catalisador converter matéria particulada em compostos gasosos, nomeadamente CO e CO₂, ou ainda com a utilização de lã cerâmica para separar da biomassa e do catalisador. Enquanto, o aumento do teor água, no bio-óleo, e redução do seu teor em compostos pesados poderão estar relacionados com a aparência mais clara do óleo, recolhido no ensaio com catalisador ativado.

5.7.3. *Análise dos gases não-condensáveis*

5.7.3.1. Composição dos gases não-condensáveis

A análise dos gases não-condensáveis, recolhidos no âmbito da análise da influência do catalisador, teve por base os mesmos princípios práticos aplicados na anterior recolha e análise de gases.

As diferenças entre os ensaios sem catalisador (branco e inerte) são pouco significativas verificando pequenas reduções de CO e CO₂. Em contrapartida, a aplicação do catalisador ativado, resultou no aumento da produção de hidrocarbonetos leves, H₂ e CO. Por sua vez o teor em CO₂ diminuiu, em comparação com o inerte. Na segunda fase, de recolha do gás,

foi observada a redução da produção de CO₂ e o aumento do teor em hidrocarbonetos e H₂. No entanto, a análise, relativa, dos ensaios verifica um a superior concentração de CO, H₂ e C₃H₈ e teor inferior em CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆, para o ensaio com aplicação do catalisador ativado. Nesta segunda recolha de gás não são observadas diferenças relevantes entre o ensaio branco e o ensaio com inerte, no entanto o ensaio com catalisador inativo verifica redução do teor, significativa, em CO e H₂, e aumento do teor em CO₂ (Apêndice e -).

Após o tratamento de dados e conseguinte composição da totalidade do gás recolhido, foram verificadas pequenas reduções nas concentrações de hidrocarbonetos, H₂ e CO e superior concentração em CO₂, para o ensaio com catalisador inativado, em comparação com o ensaio com inerte e com o ensaio branco. Em contrapartida, a análise do ensaio com catalisador, e relação ao ensaio com o inerte, destaca-se o aumento da concentração em hidrocarbonetos, H₂ e em CO, e redução em CH₄ e CO₂ (Figura 5.19).

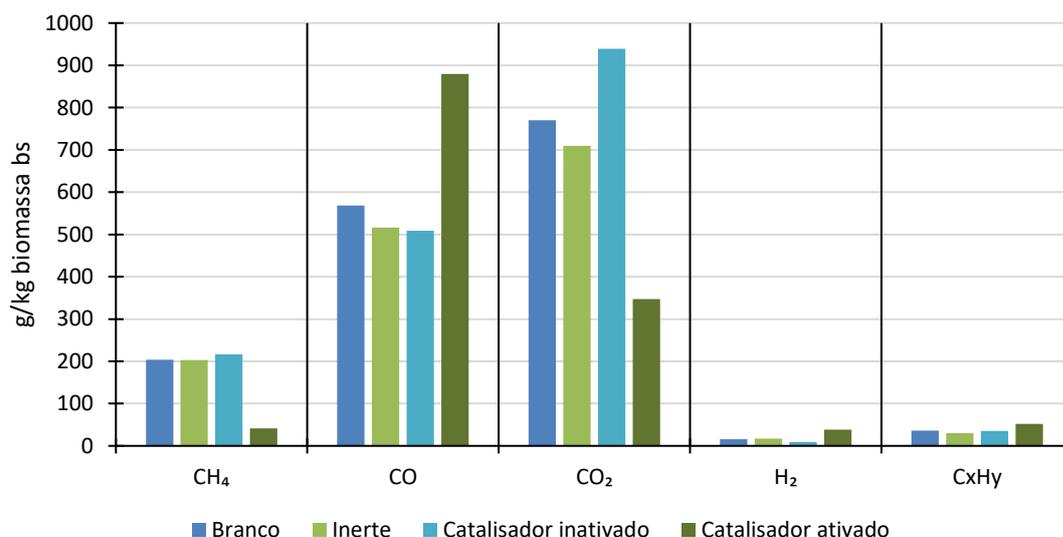


Figura 5.19 - Composição total do gás recolhido durante os ensaios para a análise da influência do catalisador [g de composto/kg biomassa bs].

A aplicação do catalisador, aumentou a concentração de CO, H₂ e hidrocarbonetos, possivelmente em consequência, da fomentação de reações de *cracking*, na qual hidrocarbonetos mais pesados são convertidos em mais leves [67], provendo, ainda, a formação de CO, em detrimento de CO₂. Contudo, a concentração de metano sofreu uma redução na segunda fase de recolha, para quase 0% mol/mol.

5.7.3.2. PCI dos gases não-condensáveis

Em concordância com os valores obtidos da composição do gás, o catalisador ativado verificou aumento do PCI do gás de 11,4 para 13,3 MJ/kg (**Figura 5.20**), em benefício do superior teor em H₂, CO e hidrocarbonetos, em ao inerte.

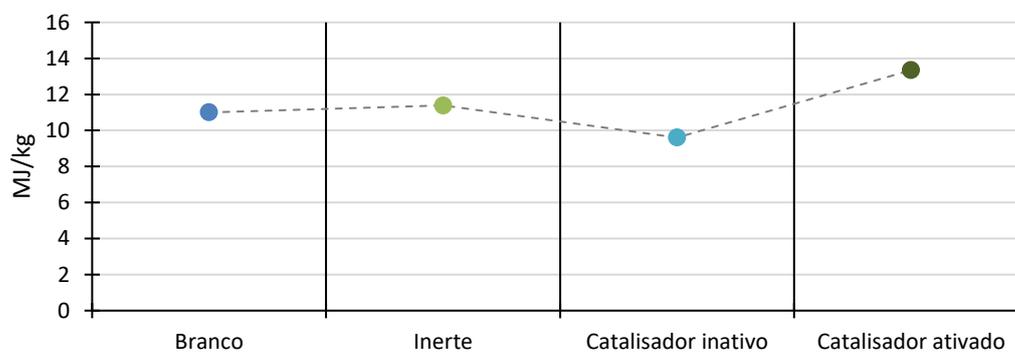


Figura 5.20 - PCI do gás recolhido durante os ensaios para a análise da influência do catalisador [MJ/kg].

6. Conclusões e sugestões

6.1. Conclusões

O desenvolvimento do presente trabalho experimental, envolveu a utilização das BFR eucalipto, acácia, tojo e canas, como matérias-primas de um reator de leito fixo, horizontal, descontínuo para o estudo dos parâmetros operacionais na produção de bio-óleo. Em adição foi ainda realizada a análise da influência associada à utilização de um catalisador Fe-Mn, no rendimento e composição dos produtos.

A análise dos parâmetros operacionais concluiu que o aumento da temperatura de pico apresentou um aumento do rendimento do bio-óleo, e redução do rendimento do carbonizado. Já o aumento da taxa de aquecimento obteve a mesma relação para as canas e para o tojo, registando uma tendência inversa para o eucalipto e para a acácia. Por fim, o aumento do tamanho de partícula registou o aumento do rendimento em bio-óleo, e a redução do rendimento em carbonizado.

Os testes realizados para a temperatura de 550°C, para a taxa de aquecimento de 20°C/min e para o tamanho de partícula entre os 2 e os 4mm, verificaram rendimentos de bio-óleo mais elevados, de entre os quais se destacou o tojo (45,0% m/m bs).

A análise do carbonizado permitiu verificar que rendimentos superiores de bio-óleo conduzem à produção de carbonizados com teores superiores em C e teores em matéria volátil inferiores, dando origem a produtos sólidos com PCI superiores. De entre as biomassas o ensaio realizado com o tojo, para a temperatura de 550°C, registou o PCI mais elevado (27,6 MJ/kg bs), para o carbonizado.

A análise do teor de humidade do bio-óleo verificou a sua redução para o aumento do tamanho de partícula e temperatura, bem como a redução da taxa de aquecimento. O aumento em 9% da humidade do óleo, para um período de armazenamento de 2 meses, em conjunto com a relação entre a idade da amostra e a sua humidade impossibilitou a comparação das amostras de bio-óleo, de biomassas diferentes.

A análise dos gases não-condensáveis, recolhidos para a condição com superior rendimento de bio-óleo, identificou as canas, com o produto gasoso com teor superior em CH₄, CO e H₂ de 0,3, 0,8 e 0,02 g/g biomassa bs, respetivamente, e elevado PCI (11,1 MJ/kg). A aplicação do catalisador Fe-Mn não registou influência relevante na variação dos rendimentos. Contudo, obteve um aumento em 14% da humidade do óleo e verificou um aumento da concentração em hidrocarbonetos, CO e H₂ e redução do teor em CH₄ e CO₂, e conseqüente aumento do PCI.

Assim como conhecido, o presente trabalho veio confirmar a influência dos parâmetros operacionais perante uma mesma matéria-prima, bem como a influência da biomassa na composição e rendimento dos produtos obtidos a partir de testes realizados nas mesmas condições. Nem sempre os resultados foram os esperados, no entanto é de notar que foram utilizadas biomassas residuais florestais, matérias-primas heterogêneas, portanto é de se esperar que o comportamento varie.

De uma forma geral, as várias biomassas têm potencialidade para produzir bio-óleo, no entanto dado o seu teor em água, a sua produção implicaria a utilização de tecnologias para a remoção da água.

6.2. Sugestões para próximos trabalhos

No decorrer do trabalho experimental foram encontradas algumas dificuldades que se refletiram no tratamento e justificação dos dados, que poderão ser aplicadas como melhorias ou sugestões em futuros trabalhos, como as seguintes:

- Realizar a pirólise em reator de leito fixo descontínuo, com capacidade para cargas superiores de biomassa, reduzindo erros associados à utilização de massas pequenas de amostra, permitindo obter massa superiores de produtos, para análise;
- Análise da composição orgânica da biomassa residual florestal, para poder compreender melhor a relação entre a composição da biomassa e os a composição e rendimento dos produtos, e perceber o papel das folhas, como constituinte do resíduo;
- Realizar a análise da composição em frações do bio-óleo, permitindo perceber qual a condição que promove a produção de um óleo com uma determinada composição;

- Estudo da aplicabilidade do bio-óleo, produzido a partir de processo de pirólise, e possíveis técnicas de tratamentos antes da sua utilização e respetivas aplicações;
- Realização do balanço energético de todo o processo com base nos dados de energia fornecida ao sistema e energia produzida e disponível com base no PCI dos produtos.

Referências bibliográficas

- [1] H. Ritchie and M. Roser, “Energy,” *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/renewable-energy> (accessed Sep. 29, 2021).
- [2] K. Hakala, M. Kontturi, and K. Pahkala, “Field biomass as global energy source,” *Agric. Food Sci.*, vol. 18, no. 3–4, pp. 347–365, 2009, doi: 10.23986/afsci.5950.
- [3] A. Demirbaş, A. Şahin-Demirbaş, and A. Hilal Demirbaş, “Global Energy Sources, Energy Usage, and Future Developments,” *Energy Sources*, vol. 26, no. 3, pp. 191–204, 2004, doi: 10.1080/00908310490256518.
- [4] World Bioenergy Association, “Global Bioenergy Statistics 2020,” 2020. [Online]. Available: https://worldbioenergy.org/uploads/201210_WBA_GBS_2020.pdf.
- [5] APREN, “Eletricidade renovável em Portugal,” 2018, [Online]. Available: www.apren.pt.
- [6] “Fontes de energia renovável: biomassa assegura 45% da produção,” *Florestas*, Apr. 23, 2021. <https://florestas.pt/valorizar/energia-renovavel-biomassa-assegura-56-da-producao/#1584536197222-c68690fe-fbfe> (accessed Sep. 22, 2021).
- [7] H. L. Chum and R. P. Overend, “Biomass and renewable fuels,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 187–195, 2001, doi: 10.1016/S0378-3820(01)00146-1.
- [8] J. L. Carrasco, S. Gunukula, A. A. Boateng, C. A. Mullen, W. J. DeSisto, and M. C. Wheeler, “Pyrolysis of forest residues: an approach to techno-economics for bio-fuel production,” *Fuel*, vol. 193, pp. 477–484, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2016.12.063.
- [9] Diário da República, *Resolução do Conselho de Ministros nº 65/2006*. 2006.
- [10] T. P. da Costa, P. Quinteiro, L. Arroja, and A. C. Dias, “Environmental comparison of forest biomass residues application in Portugal: Electricity, heat and biofuel,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 134, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.RSER.2020.110302.
- [11] ICNF, “6º Invetário Florestal Nacional - Relatório Final,” Lisboa, 2015.
- [12] Observatório da Energia, DGEG, and ADENE, “Energia em Números - Edição 2021,” 2021.
- [13] DGEG and República Portuguesa - Ambiente e Ação Climática, “Estatísticas Rápida - Renováveis,” vol. 194, 2021.
- [14] ZERO, “ZERO exige urgente avaliação do potencial de biomassa residual em Portugal,” 2020. <https://zero.org/zero-exige-urgente-avaliacao-do-potencial-de-biomassa-residual-em-portugal/> (accessed Sep. 22, 2021).
- [15] Parlamento Europeu and Conselho Europeu, “Diretiva 2009/28/CE,” *J. Of. da União Eur.*, 2009, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=ET>.

- [16] “Plano Nacional Energia e Clima 2021-2030 (PNEC 2030),” 2019.
- [17] República Portuguesa, Fundo Ambiental, and APA, “Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050 - RNC 2050,” 2019.
- [18] Parlamento Europeu and Conselho da União Europeia, *Diretiva (EU) 2018/2001 - RED II*. 2018.
- [19] Presidência do Conselho de Ministros, *Decreto-Lei n.º. 120/2019*. 2019.
- [20] M. C. da S. Duarte, “Avaliação do potencial de biomassa florestal residual para fins energéticos no distrito de viseu,” Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [21] X. Hu and M. Gholizadeh, “Biomass pyrolysis: a review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage,” *J. Energy Chem.*, vol. 39, pp. 109–143, 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2019.01.024.
- [22] R. E. Guedes, A. S. Luna, and A. R. Torres, “Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 129, pp. 134–149, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2017.11.019.
- [23] A. Akhtar, V. Krepl, and T. Ivanova, “A combined overview of combustion, pyrolysis, and gasification of biomass,” *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 7, pp. 7294–7318, Jul. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01678.
- [24] A. Demirbaş, “Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 42, no. 11, pp. 1357–1378, 2001, doi: 10.1016/S0196-8904(00)00137-0.
- [25] P. I. C. Fernandes, “Estudo da biomassa florestal residual consumida em centrais termoelétricas estudo da biomassa,” Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 2015.
- [26] Ibero Massa Florestal Lda, “Estudo do potencial energético de calor de cada biomassa/resíduo agrícola e vegetal,” 2014.
- [27] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, “An overview of the chemical composition of biomass,” *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913–933, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [28] “CESAM ».”
<http://www.cesam.ua.pt/?menu=&language=pt&tabela=projectosdetail&projectid=345> (accessed Mar. 11, 2021).
- [29] “Energias Renováveis e Sustentabilidade,” *Direção-Geral da Energia e Geologia*, 2021. <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/energia/energias-renovaveis-e-sustentabilidade/biomassa/> (accessed Mar. 11, 2021).
- [30] S. Papari and K. Hawboldt, “A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 1580–1595, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.07.191.
- [31] N. Toscano Miranda, I. Lopes Motta, R. Maciel Filho, and M. R. Wolf Maciel,

- “Sugarcane bagasse pyrolysis: a review of operating conditions and products properties,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 149, p. 111394, 2021, doi: 10.1016/J.RSER.2021.111394.
- [32] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [33] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, and T. Y. Yun Hin, “A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5910–5923, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.05.039.
- [34] R. Saidur, E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, M. S. Hossain, and S. Mekhilef, “A review on biomass as a fuel for boilers,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2262–2289, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.02.015.
- [35] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan, “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass,” *Fuel*, vol. 94, pp. 1–33, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.
- [36] A. Catarina and O. Ferreira, “Universidade de Aveiro 2013 Departamento de Engenharia Mecânica.”
- [37] “*Ulex europaeus* - plantas invasoras em Portugal,” *Invasoras.pt*, 2020. <https://www.invasoras.pt/pt/planta-invasora/ulex-europaeus> (accessed Sep. 27, 2021).
- [38] et al. A.Carapeto, F.Clamote, P.V.Araújo, J.D.Almeida, J.Lourenço, E.Portela-Pereira, D.T.Holyoak, J.Costa, “*Acacia dealbata* Link - mapa de distribuição,” *Flora-On: Flora de Portugal Interactiva, Sociedade Portuguesa de Botânica*, 2021. <https://flora-on.pt/#/wid3127> (accessed Sep. 27, 2021).
- [39] F.Clamote *et al.*, “*Arundo donax* L. - mapa de distribuição,” *Flora de Portugal Interactiva, Sociedade Portuguesa de Botânica*, 2021. <http://www.flora-on.pt/#wArundo+donax> (accessed Sep. 27, 2021).
- [40] H. Gerldes, “Mapa das plantas invasoras em Portugal já tem mais de 15.000 registos,” *Wilder*, Aug. 15, 2018. <https://www.wilder.pt/naturalistas/mapa-das-plantas-invasoras-portugal-ja-tem-mais-15-000-registos/> (accessed Sep. 27, 2021).
- [41] Almeida T, Figo S, and Gil L, “A BIOMASSA NA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA EM PORTUGAL,” 2020, doi: 10.34637/cies2020.1.4079.
- [42] C. Ribeiro, C. Coelho, S. Valente, and E. Figueiredo, “Visões sobre a floresta Portuguesa: a percepção dos técnicos florestais,” in *10ª Conferência Nacional do Ambiente*, 2013.
- [43] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 47–54, 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00119-5.
- [44] F. Agrela, M. Cabrera, M. M. Morales, M. Zamorano, and M. Alshaaer, “Biomass fly ash and biomass bottom ash,” in *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*,

- J. de Brito and F. Agrela, Eds. Woodhead Publishing, 2019, pp. 23–58.
- [45] A. V. Bridgwater, “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass,” *Chem. Eng. J.*, vol. 91, no. 2–3, pp. 87–102, 2003, doi: 10.1016/S1385-8947(02)00142-0.
- [46] H. Hassan, J. K. Lim, and B. H. Hameed, “Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil,” *Bioresour. Technol.*, vol. 221, pp. 645–655, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.09.026.
- [47] J. Akhtar and N. Saidina Amin, “A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 7, pp. 5101–5109, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.05.033.
- [48] M. Tripathi, J. N. Sahu, and P. Ganesan, “Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review,” *Renew. nd Sustainable Energy Rev.*, vol. 55, pp. 467–481, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.122.
- [49] C. H. Lim, I. Y. Mohammed, Y. A. Abakr, F. K. Kazi, S. Yusup, and H. L. Lam, “Novel input-output prediction approach for biomass pyrolysis,” *J. Clean. Prod.*, vol. 136, Part, pp. 51–61, 2016, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2016.04.141.
- [50] T. Aysu and M. M. Küçük, “Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products,” *Energy*, vol. 64, pp. 1002–1025, 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.11.053.
- [51] V. Dhyani and T. Bhaskar, “A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Renew. Energy*, vol. 129, pp. 695–716, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.035.
- [52] A. V. Bridgwater, “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [53] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, May 2006, doi: 10.1021/ef0502397.
- [54] T. Y. A. Fahmy, Y. Fahmy, F. Mobarak, M. El-Sakhawy, and R. E. Abou-Zeid, “Biomass pyrolysis: past, present, and future,” *Environ. Dev. Sustain.*, vol. 22, no. 1, pp. 17–32, 2020, doi: 10.1007/s10668-018-0200-5.
- [55] A. Patel, B. Agrawal, and B. R. Rawal, “Pyrolysis of biomass for efficient extraction of biofuel,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 42, no. 13, pp. 1649–1661, 2020, doi: 10.1080/15567036.2019.1604875.
- [56] T. Cornelissen, J. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs, and R. Carleer, “Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: influence on bio-oil yield and heating value,” *Fuel*, vol. 87, pp. 1031–1041, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.07.019.
- [57] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, and N. Ashwath, “Biofuels production through biomass pyrolysis - a technological review,” *Energies*, vol. 5, no. 12, pp. 4952–5001, 2012, doi: 10.3390/en5124952.

- [58] Z. Xiong *et al.*, “Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 163, pp. 420–427, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.02.078.
- [59] J. A. Garcia-Nunez *et al.*, “Historical developments of pyrolysis reactors: a review,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 6, pp. 5751–5775, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00641.
- [60] F. Campuzano, R. C. Brown, and J. D. Martínez, “Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 102, pp. 372–409, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.12.014.
- [61] J. Feroso, P. Pizarro, J. M. Coronado, and D. P. Serrano, “Advanced biofuels production by upgrading of pyrolysis bio-oil,” *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 6, no. 4, 2017, doi: 10.1002/wene.245.
- [62] X. Hu and M. Gholizadeh, “Progress of the applications of bio-oil,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 134, p. 110124, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110124.
- [63] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, “Spanish biofuels heating value estimation. Part I: ultimate analysis data,” *Fuel*, vol. 117, pp. 1130–1138, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.048.
- [64] J. Shen, S. Zhu, X. Liu, H. Zhang, and J. Tan, “The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, pp. 983–987, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2009.11.039.
- [65] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels,” *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063, 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- [66] H. S. M. Oliveira, “Valorização de biomassa residual florestal e agrícola através do processo de pirólise lenta,” Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Repositório Institucional da Universidade de Aveiro, 2019.
- [67] P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis - Prctical Design and Theory*. Elsevier inc., 2010.

Anexos

Anexo A - Metodologia padronizada para a análise imediata da biomassa e do carbonizado

A.1. Análise do teor em humidade (adaptação da norma CEN/TS 14774-3, 2004)

Material laboratorial:

- Estufa (com controlo de temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, e com renovação de ar entre 3 a 5 vezes por hora)
- Cadinhos de porcelana
- Balança (com pelo menos um erro de 0,1g)
- Exsicador com sílica

Preparação da amostra:

- Trituração e homogeneização da amostra com base na Norma CEN/TS 14780.

Procedimento experimental:

1. Calcinação dos cadinhos vazios, uma temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, a pós a qual os cadinhos são reservados no exsicador de forma a atingirem a temperatura ambiente.
2. Após o seu arrefecimento, estes são pesados vazios, e em seguida é colocada amostra no seu interior, registando o valor da massa do conjunto.
3. Em seguida, os cadinhos com mostra são colocados na estufa a uma temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, até obter uma massa contante, a qual é verificada quando não são registadas alterações por um período de 60 minutos, sendo que o período de secagem habitual é de 2 a 3h.
4. A amostra é retirada da estufa e colocada diretamente no exsicador, onde fica a arrefecer até atingir a temperatura ambiente.
5. Por fim, o cadinho com a amostra seca, frios, são pesados.

Cálculo:

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

Onde,

m_1 – massa do cadinho vazio [g]

m_2 – massa do cadinho com a amostra antes da colocação na estufa [g]

m_3 – massa do cadinho com a amostra depois da secagem na estufa [g]

M_{ad} – teor de humidade em base tal e qual [%]

A.2. Análise do teor em matéria volátil (adaptação da norma CEN/TS 15148, 2005)

Material laboratorial:

- Mufla com ventilação (com capacidade de manter a temperatura uniforme de $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ e de recuperar a temperatura após 4 minutos do seu fecho)
- Cadinhos com tampa e com suporte de metal
- Balança (com pelo menos um erro de 0,1g)
- Exsicador com sílica
- Tijolo
- Luva resistente o calor
- Garra

Preparação da amostra:

- Trituração e homogeneização da amostra com base na norma CEN/TS 14780.

Procedimento experimental:

1. Calcinação dos cadinhos vazios com tampa e suporte durante 7 minutos à temperatura de $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.
2. Retirar os cadinhos, com o auxílio de uma garra e uma luva resistente ao calor, e colocá-los em cima de tijolos, onde ficarão a arrefecer durante cerca de 5 a 10 minutos.
3. Em seguida, levar os cadinhos para o exsicador, para arrefecerem até atingirem a temperatura ambiente.
4. Pesar os cadinhos vazios com tampa, individualmente.
5. Colocar amostras no interior do cadinho e pesar o conjunto, cadinho + tampa + amostra.
6. Colocar os cadinhos com tampa, amostra e suporte na mufla por um período de 7 minutos, à temperatura de $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

- Retirar os cadinhos da mufla com a ajuda de uma garra e de uma luva resistente ao calor, e deixar arrefecer o conjunto no tijolo de 5 a 10 minutos, e em seguida colocá-lo no exsicador, para arrefecer até à temperatura ambiente.
- Por fim, pesar cada cadinho com tampa e com amostra sem voláteis.

Cálculo:

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

Onde,

m_4 – massa do cadinho vazio [g]

m_5 – massa do cadinho com a amostra antes da colocação na mufla [g]

m_6 – massa do cadinho com cinzas após a remoção do cadinho da mufla [g]

A_d – teor em cinzas em base seca [% m/m bs]

A.3. Análise do teor em cinzas (adaptação da norma CEN/TS 14775, 2004)

Material laboratorial:

- Mufla com ventilação (com capacidade de manter níveis de temperatura pretendidos, com uma distribuição uniforme e para taxas de aquecimento desejadas)
- Cadinhos de porcelana
- Balança (com pelo menos um erro de 0,1g)
- Exsicador com sílica
- Luvas resistentes ao calor
- Garra
- Tijolo

Preparação da amostra:

- Trituração e homogeneização da amostra com base na Norma CEN/TS 14780.

Procedimento experimental:

- Calcinar os cadinhos vazios à temperatura de $550^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, durante 60 minutos, no mínimo.

2. Retirar os cadinhos da mufla com uma garra e uma luva resistentes ao calor, e colocá-los em cima do tijolo, de 5 a 10 minutos, após o qual devem ser deixados no exsicador para arrefecerem até à temperatura ambiente.
3. Pesar os cadinhos vazios e, de seguida, colocar a amostra em cada cadinho, pesando novamente o conjunto cadinho + amostra.
4. Colocar os cadinhos com amostra no interior da mufla à temperatura ambiente. Definir o aquecimento da mufla para 250°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, deixando durante, pelo menos 60 minutos a esta temperatura. Em seguida, com a mesma taxa de aquecimento a temperatura deve crescer até aos 550°C, na qual permanecerá, durante, pelo menos 2h.
5. Retirar os cadinhos da mufla, com o auxílio de uma garra e uma luva resistente ao calor, colocando-os sobre o tijolo, de 5 a 10 minutos. Após o qual devem ser colocados no exsicador, para arrefecer até à temperatura ambiente.
6. Pesar o conjunto cadinho e cinza.

Cálculo:

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

Onde,

m_4 – massa do cadinho vazio [g]

m_5 – massa do cadinho com a amostra antes da colocação na mufla [g]

m_6 – massa do cadinho com cinzas após a remoção do cadinho da mufla [g]

A_d – teor em cinzas em base seca [% m/m bs]

Apêndices

Apêndice a - Rendimentos dos produtos obtidos por meio do processo de pirólise

Tabela a.1 – Rendimentos dos produtos de pirólise [% m/m bs], para ensaios realizados com vista na análise da influência dos parâmetros do processo.

	Ø [mm]	t.a. [°C /min]	T [°C]	Carbonizado		Bio-óleo		Gás ^a
				ρ [% m/m bs]	σ	ρ [% m/m bs]	σ	ρ [% m/m bs]
Eucalipto		20	550	34,91	3,720	43,43	0,599	21,65
	2-4		450	38,66	0,557	36,75	0,911	24,59
		10		37,23	0,410	39,97	1,132	22,8
		30		38,33	1,305	38,16	1,460	23,51
	< 1	20		39,47	2,096	36,8	2,343	23,73
	> 4			35,73	1,532	39,65	3,031	24,61
Acácia	2-4	20	550	33,56	3,115	42,1	0,442	24,34
			450	38,00	3,609	36,53	2,306	25,47
		10		34,96	0,289	39,13	0,454	25,91
		30		34,82	0,645	36,32	2,344	28,86
	< 1	20		38,59	0,675	36,51	1,348	24,9
	> 4			33,21	1,319	40,04	2,221	26,74
Tojo	2-4	20	550	30,38	0,828	44,97	0,497	24,65
			450	34,41	0,331	40,95	1,433	24,64
		10		34,5	0,776	39,61	0,776	25,89
		30		32,85	0,039	43,73	0,885	23,42
	< 1	20		33,91	1,120	41,26	2,469	24,83
	> 4			32,24	0,728	42,03	0,452	25,73
Canas	2-4	20	550	30,62	0,289	41,95	0,214	27,44
			450	34,52	0,540	38,69	0,605	26,79
		10		35,06	1,183	38,43	0,411	26,51
		30		32,5	0,323	41,37	0,485	26,13
	< 1	20		32,64	0,121	39,15	0,954	28,21
	> 4			33,43	0,545	41,6	1,607	24,97

^a Valor obtido por cálculo, com base no balanço mássico do ensaio.

Apêndice b - Análise imediata e elementar do carbonizado produzido

Tabela b.2- Análise imediata do carbonizado, para análise da influência dos parâmetros na composição do carbonizado.

	Ø [mm]	t.a. [°C/min]	T [°C]	Matéria volátil		Cinzas		CF ^b
				% m/m bs	σ	% m/m bs	σ	% m/m bs
Acácia	2-4	20	550	18,48	2,413	8,86	0,693	72,66
	2-4	20	450	30,20	1,994	10,50	2,172	59,30
	2-4	10	450	24,64	0,828	9,10	0,776	66,26
	2-4	30	450	26,81	2,202	9,13	0,917	64,06
	< 1	20	450	27,13	0,770	12,57	0,505	60,30
	> 4	20	450	23,96	0,812	7,46	0,509	68,57

Tabela b.3 - Análise imediata do carbonizado, para análise da influência da tipologia de biomassa na composição do carbonizado.

Condições	Biomassa	Matéria volátil		Cinzas		CF ^c
		% m/m bs	σ	% m/m bs	σ	% m/m bs
550°C 20°C/min 2 – 4mm	Eucalitp	21,65	2,16	12,60	0,30	65,75
	Acácia	18,48	2,41	8,86	0,69	72,66
	Tojo	18,30	1,18	4,68	0,29	77,03
	Canas	18,48	0,77	14,95	0,14	66,56

Tabela b.4 – Análise elementar do carbonizado, para análise da influência dos parâmetros do processo da composição elementar do carbonizado.

	Ø [mm]	t.a. [°C/min]	T [°C]	C	H	N	S	O ^d
				% m/m bs				
Acácia	2-4	20	550	75,00	2,30	75,00	n.d.	11,44
	2-4	20	450	70,20	3,20	70,20	n.d.	13,60
	2-4	10	450	69,60	2,80	69,60	n.d.	16,00
	2-4	30	450	70,20	2,90	70,20	n.d.	15,27
	< 1	20	450	68,00	3,00	68,00	n.d.	13,43
	> 4	20	450	73,30	2,90	73,30	n.d.	14,54

^b Valor obtido por cálculo, com base nos teores em matéria volátil, cinzas e humidade, da respetiva amostra.

^c Valor obtido por cálculo, com base nos teores em matéria volátil, cinzas e humidade, da respetiva amostra.

^d Valor obtido por cálculo, com base nos restantes valores da composição elementar da respetiva amostra

Apêndice c - Teor em humidade do bio-óleos**Tabela c.5-** Análise do teor de humidade do bio-óleo, para discussão da influência dos parâmetros do processo, da matéria-prima e do tempo entre a recolha e a leitura.

Biomassa	T [°C]	t.a. [°C/min]	Ø [mm]	int. de tempo [recolha – leitura]	% m /m	g H₂O btq	m (H₂O) / m(B) btq
Canas	550	20	2-4	0 dias	60,99	0,9685	0,280
Canas	550	20	2-4	≈ 2 meses	66,75	0,7575	0,311
Acácia	550	20	2-4	≈ 5 meses	85,49	1,8445	0,355
Acácia	450	20	2-4	≈ 5 meses	84,89	1,9511	0,375
Acácia	450	30	2-4	≈ 5 meses	85,95	1,7575	0,395
Acácia	450	10	2-4	≈ 5 meses	84,47	1,9060	0,385
Acácia	450	20	>4	≈ 4 meses	81,86	1,1785	0,373
Acácia	450	20	<1	≈ 4 meses	91,43	1,8325	0,406
Eucalipto	550	20	2-4	≈ 6 meses	79,36	1,9110	0,384
Tojo	550	20	2-4	≈ 3 meses	73,79	1,1627	0,364
Canas	450	30	2-4	≈ 3 meses	74,14	0,8793	0,343
Canas	450	10	2-4	≈ 3 meses	77,73	0,8010	0,338

Apêndice d - Composição do gás não-condensado, recolhido nos ensaios de pirólise

Tabela d.6- Composição do gás não-condensável, recolhido para a análise das diferentes biomassas, para as mesmas condições de operação.

	saco	% mol/mol de gás			
		Acácia	Eucalipto	Tojo	Canas
CH₄	1º	3,4	5,8	5,4	2,8
	2º	29,1	24,4	32,7	32,7
CO	1º	26,0	26,0	31,6	40,4
	2º	20,6	24,1	25,7	15,9
CO₂	1º	67,8	65,1	60,4	55,1
	2º	28,1	28,8	21,8	20,5
C₂H₄	1º	0,5	0,6	0,6	0,4
	2º	2,4	1,5	2,0	1,9
C₂H₆	1º	0,9	1,1	1,0	0,7
	2º	5,2	2,9	4,4	4,8
C₃H₈	1º	1,2	0,6	0,4	0,4
	2º	1,7	1,0	1,4	1,2
H₂	1º	0,3	0,7	0,5	0,2
	2º	13,0	17,2	11,9	23,1

Apêndice e - Composição do gás não-condensado, recolhido nos ensaios com catalisador**Tabela e.7-** Composição do gás não-condensável, recolhido para a análise da influência do catalisador no processo de pirólise.

	saco	% mol/mol de gás			
		Branco	Inerte	Catalisador inativo	Catalisador ativado
CH₄	1º	2,8	3,5	3,5	7,0
	2º	32,6	33,7	33,5	0,3
CO	1º	40,0	39,5	38,7	39,0
	2º	16,5	14,7	11,2	50,2
CO₂	1º	55,5	55,1	55,5	32,3
	2º	21,1	19,4	36,3	2,9
C₂H₄	1º	0,4	0,4	0,4	2,7
	2º	1,9	1,8	1,9	1,5
C₂H₆	1º	0,7	0,9	0,8	3,0
	2º	4,9	4,8	4,9	2,1
C₃H₈	1º	0,5	0,3	0,3	3,1
	2º	1,3	1,0	1,1	1,3
H₂	1º	0,2	0,3	0,7	13,0
	2º	21,6	24,6	11,2	41,6