

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Metano como forma de energia renovável***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Mariana Cristina Vilaça Santos**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**Faculdade Engenharia Universidade Porto**

**Orientador na FEUP: Dr<sup>a</sup> Teresa Margarida Correia de Poço Mata**

**Dr. António Augusto Areosa Martins**



**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2017**







## Agradecimentos

Agradeço o apoio especial, a orientação e a confiança demonstrada à minha orientadora, Dr<sup>a</sup> Teresa Margarida Correia de Poço Mata, e ao meu coorientador, Dr. António Augusto Areosa Martins.

Quero também agradecer a todos os meus amigos e colegas que estiveram do meu lado durante estes meses de árduo trabalho, pesquisa e análise, especialmente à Sara Lopes e à Ana Magalhães que se mantiveram do meu lado e me ajudaram intensivamente nos momentos mais marcantes deste projeto.

Por fim, agradecer à minha família que me apoiou durante toda a realização deste trabalho e demonstrou interesse e auxílio durante todo o tempo em que trabalhei arduamente.

---

## Resumo

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito da disciplina Dissertação em âmbito académico, do 5º ano, do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

Este trabalho tem como objetivo a análise e comparação das tecnologias existentes para a produção de metano renovável e das tecnologias de armazenamento de energia elétrica. O metano renovável, como substituto do gás natural, é uma excelente opção no caminho para sistemas de geração de energia mais renováveis e sustentáveis, tanto ao nível do transporte e geração de energia, mas também do armazenamento de energia. Por outro, a utilização de metano permite uma transição energética mais rápida e com menores impactos ambientais, económicos e mesmo sociais.

O trabalho inicia-se com uma análise sobre o declínio do estado ambiental no mundo e da urgente substituição dos combustíveis fósseis e das energias não renováveis por energias renováveis. A combinação entre a biomassa, a eletrólise da água e a sequestração do dióxido de carbono pode ter um papel importante na produção de portadores de energia ambientalmente amigáveis, em particular o metano. São analisadas e comparadas as diferentes tecnologias para a produção de metano renovável: a digestão anaeróbia, a gasificação térmica e a tecnologia *Power-to-Gas*, incluindo as matérias primas e a descrição do processo. Uma tecnologia particular para a produção de metano renovável, a tecnologia *Power-to-Gas*, foi comparada com tecnologias de armazenamento de energia existentes (também descritas em detalhe neste trabalho), usando a metodologia AHP. Os resultados do estudo permitiram concluir que a tecnologia *Power-to-Gas* não é atualmente a melhor tecnologia de armazenamento disponível, mas sendo ainda uma tecnologia em desenvolvimento terá seguramente um papel importante a desempenhar em futuros sistemas de energia renováveis.

**Palavras Chave (Tema):** metano; processos produção; energia renovável; armazenamento energia; comparação tecnologias

---

## Abstract

This work was developed within the framework of the discipline Dissertation, of the 5<sup>th</sup> year, of the Masters in Chemical Engineering of the Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP).

This work aims to analyze and compare the existing technologies for the production of renewable methane and the technologies for electric energy storage. Renewable methane, as an excellent choice on the way to more sustainable and renewable energy generation systems, both for transportation and power generation, but also for energy storage. On the other hand, the use of methane allows a faster energy transition with less environmental, economic and even social impacts.

The work begins with analysis about the worsening of the environmental conditions in the world and the urgent need to replace currently used fossil fuels and non-renewable energy sources by renewable energy sources. The combination of biomass, water electrolysis and the sequestration of carbon dioxide can play a significant role in the production of environmentally friendly energy carriers, in particular methane. Different technologies available to produce renewable methane were analyzed and compared with each other: anaerobic digestion, thermal gasification and *Power-to-Gas* technology, including raw materials and process description. A particular technology for the production of renewable methane, *Power-to-Gas*, was compared with existing energy storage technologies (also described in this work) using the AHP methodology. From the study results it is possible to conclude that the technology *Power-to-Gas* is not currently the best energy storage option, but being still a technology in development surely will play an important role in the future of renewable energy generation systems.

**Key words:** methane; production processes; renewable energy; energy storage; technology comparison

---

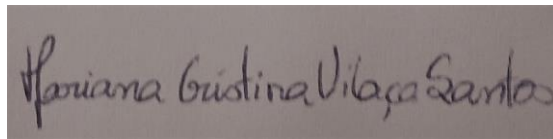




## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

*Assinar e datar*

A rectangular box containing a handwritten signature in black ink. The signature reads "Mariana Cristina Vilaça Santos".

3 de Julho de 2017

---



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Relevância da área: o porquê das energias renováveis.....	1
1.2	Estratégias de desenvolvimento .....	2
1.3	Contributos do trabalho .....	4
1.4	Estrutura da tese.....	4
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>7</b>
2.1	O metano - Caracterização.....	7
2.2	Porquê o metano.....	7
2.3	Produção e Utilização do MR.....	9
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos .....</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Tecnologias de produção do metano renovável.....</b>	<b>13</b>
4.1	Conversão bioquímica - Digestão anaeróbia .....	13
4.1.1	Matérias primas.....	13
4.1.2	Pré-tratamento .....	15
4.1.3	Processo .....	16
4.1.4	Tipos de digestores .....	17
4.1.5	Limpeza e <i>upgrading</i> e do biogás .....	18
4.2	Conversão termoquímica (Gaseificação térmica) .....	19
4.2.1	Tipo de biomassa utilizada .....	20
4.2.2	Pré-tratamentos da biomassa.....	20
4.2.3	Processo .....	21
4.2.4	Tipos de reatores .....	24
4.2.5	Produtos da gaseificação .....	25
4.2.6	Limpeza e <i>upgrading</i> do gás .....	26
4.3	Power-to-Gas .....	27
4.3.1	Matérias primas.....	29
4.3.2	Processo .....	31

---

4.3.3	Tipo de reatores.....	33
4.3.4	Formas alternativas do uso de CO <sub>2</sub> para formação de metano .....	34
<b>4.4</b>	<b>Comparação das tecnologias .....</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>Comparação do <i>Power-to-Gas</i> com outras tecnologias de armazenamento .....</b>	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Formas de armazenamento .....</b>	<b>37</b>
5.1.1	Armazenamento baseado em energia química.....	38
5.1.2	Armazenamento baseado em energia mecânica.....	39
5.1.3	Armazenamento baseados em energia eletroquímica .....	40
5.1.4	Armazenamento baseado em energia térmica (TES) .....	40
5.1.5	Armazenamento em energia elétrica.....	40
5.1.6	Armazenamento híbrido .....	41
<b>5.2</b>	<b>Comparação de tecnologias .....</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>47</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>Propriedades e comparação das tecnologias de armazenamento .....</b>	<b>57</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>Métodos de análise das matérias primas da DA e as suas especificações .....</b>	<b>63</b>
<b>Anexo 3</b>	<b>Vantagens e desvantagens dos diferentes reatores para a gaseificação.....</b>	<b>64</b>
<b>Anexo 4</b>	<b>TRL (Nível de preparação tecnológica) .....</b>	<b>66</b>
<b>Anexo 5</b>	<b>Metodologia AHP .....</b>	<b>67</b>
<b>Anexo 6</b>	<b>Cálculos da análise AHP para tecnologias de armazenamento .....</b>	<b>70</b>

# Símbolos e Abreviaturas

## *Letras gregas*

$\eta$	Rendimento
$\lambda$	Relação relativa de ar para combustível

## *Lista de Abreviaturas*

ACV	Análise Ciclo de Vida
AHP	Processo hierárquico analítico
CAES	Armazenamento de energia por ar comprimido
CHP	Unidades combinadas de calor e energia
CBO	Carência bioquímica oxigênio
CQO	Carência química oxigênio
DA	Digestão anaeróbia
EU	União Europeia
FER	Fontes de Energia Renováveis
FES	Armazenamento da energia cinética por volantes de inércianos
GEE	Gases com efeito de estufa
GN	Gás natural
GNC	Gás natural comprimido
GNL	Gás natural liquefeito
GT	Gaseificação térmica
HTU	Atualização hidrotérmica
GWP	Potencial de aquecimento global
LCA	Life Cycle Assessment
MP	Matéria-prima
MR	Metano renovável
PHES	Armazenamento hidráulico bombeado
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PEM	Membrana eletrolítica polimérica
PtG	Power-to-Gas
RC	Razão de consistência
RI	Índice de consistência aleatória
SCR	Redução catalítica seletiva
SMES	Armazenamento magnético supercondutor de energia
SNCR	Redução catalítica não-seletiva
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis
TES	Armazenamento de energia térmica
TRL	Nível de Preparação Tecnológica
VFA	Ácidos gordos voláteis

# 1 Introdução

## 1.1 Relevância da área: o porquê das energias renováveis

A disponibilidade de energia abundante e barata é um dos pilares fundamentais das sociedades humanas modernas. No entanto, a dependência atual em combustíveis fósseis é claramente insustentável a meio e longo prazo. Atualmente, duas das principais preocupações a nível global centram-se na substituição do uso dos combustíveis fósseis e no desenvolvimento de uma economia mais circular que permita um desenvolvimento mais sustentável e dentro dos limites planetários. Associado a isto está a contínua preocupação da redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), diretamente ligadas às mudanças climáticas [1], as questões e a redução dos problemas económicos e/ou sociais associados a dificuldades de abastecimento. Apesar de já existirem fontes de energia renovável e existir um forte crescimento, em particular eólica e hídrica, ainda existem problemas significativos para ultrapassar, como por exemplo entre oferta e procura de energia.

Neste sentido, uma economia que se centra em sistemas de produção de energia com uma natureza mais descentralizada mais sustentável e ecológica recorrendo a diversas tecnologias e usando recursos renováveis e de origem local na medida do possível, é uma alternativa promissora para o panorama geral da energia. De modo a assegurar que as melhores opções são desenvolvidas e implementadas na prática todo os ciclos de vida das tecnologias e da produção de energia deve ser considerado, numa perspetiva de *Life Cycle Thinking*, LCT. Por outro lado, a necessidade de se aumentar a sustentabilidade exige que se tomem em conta os aspetos sociais e económicos, de modo a ser possível identificar as melhores soluções.

Justifica-se assim o enfoque atual nas energias renováveis, que passa por todas as áreas dos sistemas energéticos, quer na área da mobilidade, na área térmica como na área da eletricidade. A área da mobilidade está presente por exemplo no uso dos combustíveis, que neste momento se centram nos recursos fósseis, a área térmica vai de encontro às necessidades de aquecimento, e a eletricidade responde às necessidades dos equipamentos elétricos extensivamente usados pelas sociedades modernas.

Deste modo têm sido propostas várias medidas e/ou estratégias promoção das fontes de energia renováveis (FER), tanto a nível regional, nacional e mesmo internacional. A nível nacional o Decreto-lei nº 62/2006 que transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva nº 2003/30/CE, em que são descritas as metas indicativas para a percentagem de energia renovável no setor da mobilidade, que eram de 5,75% em 2010 e 10% em 2020 [2]. Um novo pacote de medidas do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, nomeadamente a Diretiva 2009/28/CE, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis e propõe um

compromisso de redução mínima de 20% de combustíveis fósseis até 2020, tendo como principais objetivos o aumento da utilização de energias renováveis para no mínimo 20% da produção energética total, uma quota de 31% de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto e uma quota de 10% no setor dos transportes [3]. No âmbito do quadro de ação da EU relativo ao clima e energia, o Pacote Energia-Clima 2030, foi definida, em 2014, uma meta vinculativa de pelo menos 27% de energias renováveis no consumo total de energia na UE em 2030 [4], tomando em conta os resultados já obtidos com a implementação da Diretiva 2009/28/CE. Relativamente a Portugal continental, Regiões Autónomas da Madeira e Açores, a legislação que transpôs parcialmente a Diretiva FER e o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis para o período 2013-2020 (PNAER 2020) estabelece a meta de 31% para a utilização de energia renovável no consumo final bruto de energia e 10% para o consumo energético nos transportes, até 2020. Prevê também a incorporação de 59,6% de energia renovável na eletricidade até 2020 [4].

Além disso, a produção de biocombustíveis para a promoção de uma mobilidade sustentável, de maneira a reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, também é tomada pela Diretiva 2009/33/EC, que tem como objetivo a promoção de veículos de transporte rodoviário não poluentes e que sejam energeticamente eficientes, de maneira a criar sustentabilidade ambiental real para a produção de energia através da biomassa [5], através por exemplo da definição de critérios de sustentabilidade para biocombustíveis.

## 1.2 Estratégias de desenvolvimento

A necessidade de aumentar a sustentabilidade da produção de energia e cumprir os objetivos definidos pelos vários planos/estratégias implica o desenvolvimento e a implementação cada vez maior de sistemas de produção de energia renovável. As formas mais adequadas para o fazer dependem fortemente das condições locais, em particular das condições locais como por exemplo o clima e a orografia.

Vários vetores de ação devem ser considerados aqui, incluindo não somente o aumento da produção, mas também o uso eficiente da energia produzida e o armazenamento da energia gerada em excesso, entre outros aspetos. As questões relacionadas com a eficiência energética estão fora do âmbito deste trabalho. Em relação ao primeiro aspeto, ao nível português existe potencial para aumentar a produção de energia renovável eólica e fotovoltaica, tendo-se observado nos últimos 15 anos um aumento significativo da importância das fontes de energia no mix elétrico nacional [6], como se pode observar na Figura 1. Também é possível observar na figura as variações inter anuais da produção das diferentes formas de energia renováveis, resultantes das diferentes condições climáticas, em particular variações na pluviosidade.

Estas variações da capacidade de produção tornam o balanceamento entre oferta e balanceamento difícil, levando a uma perda de eficiência dos sistemas de produção de eletricidade renovável. Uma das soluções mais simples passa por armazenar a energia produzida em excesso, de modo a ser possível usa-la mais tarde, já existindo tecnologias para o fazer em diferentes escalas. Atualmente existem vários tipos de armazenamento como o armazenamento hidráulico bombeado, no armazenamento de ar comprimido, nas baterias e nos *flywheels*. Contudo, mais pesquisa tem sido feita com o intuito de criar novas formas de armazenamento com maiores vantagens como maior densidade de energia, maior eficiência de armazenamento, e minimização dos impactes ambientais. No entanto, os sistemas de armazenamento atuais possuem limitações, como por exemplo a gama de aplicações limitada da energia armazenada.

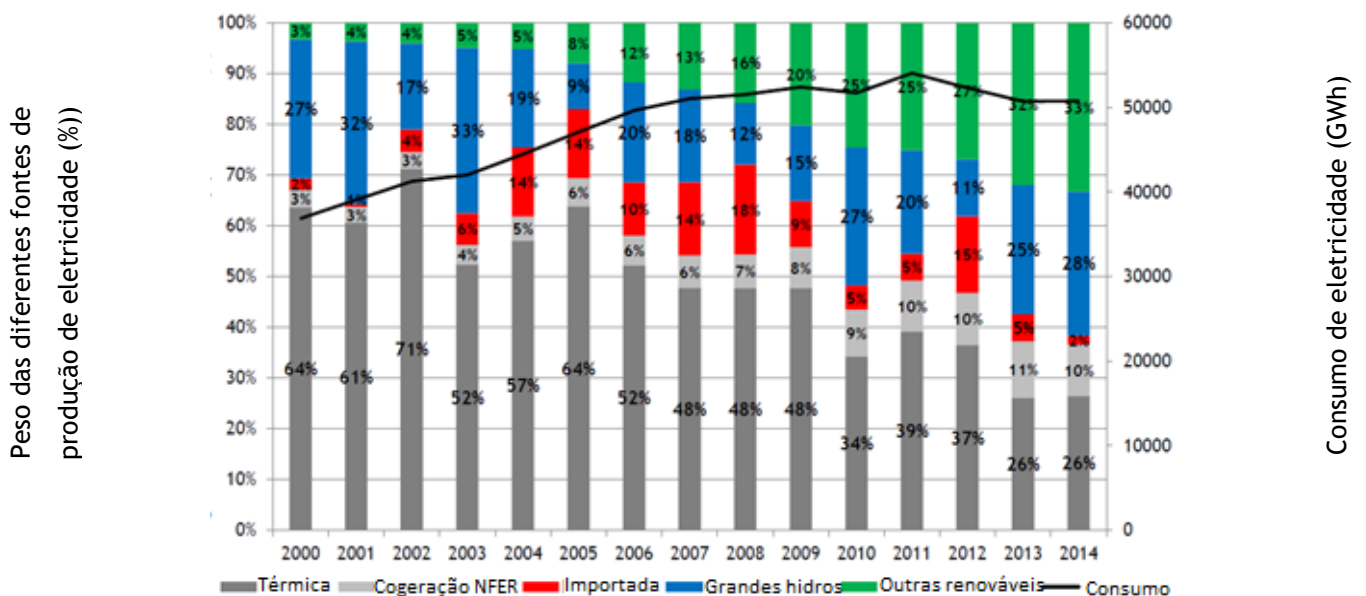


Figura 1 - Importância relativa das várias fontes de eletricidade no mix de energia Portuguesa (adaptada de Almeida, 2014) [6].

As soluções anteriores são adequadas normalmente para a energia elétrica. No sector dos transportes a situação é mais complexa, sendo atualmente a dependência dos combustíveis fósseis praticamente completa [7].

No entanto, os transportes representam cerca de 1/3 das emissões globais, sendo de se esperar um aumento significativo das emissões no curto e médio prazo, resultado da globalização da economia. Soluções como por exemplo os biocombustíveis têm sido desenvolvidas e implementadas, mas podem ocorrer problemas graves de sustentabilidade. Outras soluções estão em estudo e/ou já em fase de implementação, como por exemplo a utilização de combustíveis obtidos a partir de energia renovável e resíduos e/ou emissões, como por exemplo CO<sub>2</sub> capturado dos gases de combustão de combustíveis, que ao não serem utilizadas/tratadas vão ter impactes ambientais negativos. Além de permitirem reduzir as emissões líquidas de carbono, contribuindo desse modo para cumprir os objetivos do protocolo de Paris[8] para uma



economia cada vez mais circular, um dos aspetos chave para um desenvolvimento cada vez mais sustentável, esse tipo de solução também pode ser usado como forma de armazenamento de energia. Exemplos incluem o Hidrogénio e o Metano, sendo este último o objeto de estudo deste trabalho.

### **1.3 Contributos do trabalho**

De acordo com as duas subsecções anteriores, é imperativo melhorar ou mesmo desenvolver novos sistemas de geração de energia renovável, de modo a responder aos desafios colocados pela sustentabilidade. Este processo deverá basear-se numa perspetiva de ciclo de vida, tomando em conta todas as fases do ciclo de vida da energia, em particular construção/implementação, produção de energia, distribuição, utilização, e eventualmente tratamento de resíduos e desmantelamento das unidades de produção.

Neste trabalho vão ser analisadas e comparadas entre si as tecnologias disponíveis para a produção de metano renovável (MR), no sentido em que na sua produção são usadas energia renovável e matéria primas renováveis e/ou recicladas, como por exemplo CO<sub>2</sub> capturado em emissões industriais. O metano obtido deste modo pode ser visto não somente com um transportador de energia mas também uma forma de armazenamento químico, visto que se na sua produção for usada energia renovável produzida em excesso devido a dificuldades no balanceamento entre procura e oferta. Desse modo, uma comparação com outras tecnologias de armazenamento foi efetuada.

Os resultados vão contribuir para identificar quais são as tecnologias de produção de MR mais adequadas, não somente do ponto de vista económico mas também da sua contribuição para o desenvolvimento sustentável. A perspetiva de ciclo de vida permite também identificar quais são os aspetos a melhorar, e onde deverão incidir os esforços de investigação e desenvolvimento.

### **1.4 Estrutura da tese**

Esta dissertação analisa as questões associadas à produção de MR, no sentido em que este é produzido usando matéria primas renováveis e/ou recicladas, sendo a energia usada no processo renovável. Deste modo, na Secção 2 é caracterizado o metano e apresentadas as razões porque o metano é um bom transportador de energia, quando comparado com outras opções. Na secção seguinte são analisadas e comparadas entre si as três tecnologias atualmente existentes de produção de MR. Tendo em conta a importância do armazenamento de energia é desenvolvido um capítulo com as diferentes tecnologias de armazenamento de energia existentes assim como as diferentes técnicas de armazenamento de metano produzido através das fontes de energia renováveis (FER). Por fim, foi efetuada uma comparação baseada numa análise multicritério

para apoiar a tomada de decisão na seleção das tecnologias que serão mais adequadas para o armazenamento de energia renovável produzida em excesso.



## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 O metano - Caracterização

O metano, também designado por gás natural (GN) ou biogás, dependendo a designação da sua forma de produção, é um composto químico com a fórmula química  $\text{CH}_4$ . Nas condições padrão, pressão de 1013,25 hPa e temperatura de 25 °C, o metano é um gás incolor, sem cheiro e altamente inflamável. A sua densidade é de  $0,66 \text{ kg m}^{-3}$ , também a 25 °C. O GN possui um poder calorífico de  $50 \text{ MJ kg}^{-1}$  [9]. Para transporte o metano é normalmente comprimido (gás natural comprimido - GNC) ou liquefeito (gás natural liquefeito - GNL), o que ocorre a uma temperatura de  $-161,5 \text{ °C}$  [6].

O metano existe na atmosfera em pequenas concentrações [10], resultante sobretudo da extração e processamento de combustíveis fósseis, e da atividade biológica, contribuindo significativamente para o efeito de estufa. O metano ocorre também naturalmente na forma sólida em sedimentos marinhos sob a forma de hidratos de gás e também em forma agregada sólida. A densidade de hidrato de metano em condições normais é de  $900 \text{ kg m}^{-3}$  e apresenta um valor calorífico específico de  $6709 \text{ kJ kg}^{-1}$  [11]. O hidrato de metano é apenas estável a altas pressões e temperaturas relativamente baixas [12].

Do ponto de vista químico, é o hidrocarboneto mais simples, sendo classificado com um alcano, sendo uma molécula apolar e pouco solúvel em solventes polares. Relativamente à sua reatividade, os alcanos possuem uma natureza não reativa sendo que as reações em que eles participam envolvem normalmente radicais como intermediários. O metano é muito inerte e possui uma energia de ativação maior em comparação com outros hidrocarbonetos. É o hidrocarboneto com a maior razão hidrogénio/carbono, 4 para 1, razão pela qual a queima de hidrogénio gera 20% menos  $\text{CO}_2$  que a gasolina para gerar a mesma quantidade de energia [11]. O metano possui um potencial de formação de ozono baixo relativamente aos alcanos de grau superior contudo o efeito de estufa do metano é muito alto face, por exemplo, ao dióxido de carbono. O potencial de aquecimento global (GWP) do metano é 75 vezes maior do que o valor do  $\text{CO}_2$  [9].

### 2.2 Porquê o metano

Várias razões podem ser apontadas para suportar escolha do metano como transportador de energia e/ou forma de armazenamento, face a outros compostos químicos como o hidrogénio, o metanol, e o etanol, e relativamente aos combustíveis fósseis como o gás natural, os derivados de petróleo bruto e o carvão. Uma das razões principais está relacionada com a possibilidade de produzi-lo usando fontes renováveis, por exemplo usando matéria primas de origem

orgânica, sendo designado por biometano nessa situação. Ele pode ser usado como substituto do GN devido às suas semelhanças em termos de composição, propriedades e uso. Desse modo, o MR pode ser distribuído usando a rede já existente e em constante crescimento para a distribuição de GN, incluindo o seu armazenamento.

Relativamente aos combustíveis fósseis existentes, o metano tem a capacidade de produzir menos poluentes atmosféricos e gerar menos dióxido de carbono por unidade de energia. Por exemplo, o uso de gás natural em comparação com o uso gasóleo pode reduzir a produção de CO<sub>2</sub> em pelo menos 10%, devido à alta relação carbono/hidrogénio do GN. Além disso, os motores que usam GN como combustível utilizam um pós-tratamento de gases de escape muito menos complexo do que a diesel. A produção de MR, substituto do GN, em termos de CO<sub>2</sub> e uso eficiente da terra é o melhor biocombustível atualmente disponível em grandes quantidades, e foi considerado pela Agência Alemã de Energia (DENA) que pode potencialmente reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> em mais de 90% [11]. Além de produzir menos CO<sub>2</sub> face aos derivados de petróleo, o GN também emite menores quantidades de GEE e de outros poluentes por unidade de energia. A Agência Alemã de Energia (DENA) afirma que as emissões de GEE do ciclo de vida para o gás natural são 124 g CO<sub>2,eq</sub> km<sup>-1</sup>, enquanto que são 164 g CO<sub>2,eq</sub> km<sup>-1</sup> para a gasolina e 156 g CO<sub>2,eq</sub> km<sup>-1</sup> para diesel [13]. Face do metanol e ao etanol, as vantagens de emissão para CO, NO<sub>x</sub> e outros poluentes do GN são até 80% inferiores em relação às emissões da queima desses combustíveis líquidos [9].

Relativamente a outros combustíveis como o metanol e o hidrogénio, a produção de CH<sub>4</sub> está mais desenvolvida comercialmente para produção e uso, sendo também aquele que é mais fácil de produzir através da biomassa e o único que possui uma rede de infraestrutura já existente. Além disso, em contraste com o hidrogénio, o MR pode ser misturado com GN e armazenado em grandes volumes, em particular nos tanques de gás natural atuais [11]. Além disso, o metano é mais seguro que o hidrogénio, tanto do ponto de vista de inflamabilidade como de potencial corrosão de materiais [14,15].

Em suma, a implementação do metano como fonte de energia renovável tem face aos combustíveis fósseis e a outros tipos de químicos as seguintes vantagens: a diminuição dos poluentes gerados, redução da dependência energética caso sejam usadas matérias primas de origem local e/ou renovável, a redução das emissões de gases com efeito de estufa, a existência de tecnologias já desenvolvidas para sua produção, ser possível a sua utilização nos sistemas de geração de energia atuais com poucas ou mesmo nenhuma modificação das tecnologias existentes, e existir uma rede de distribuição e armazenamento já implementada e que serve tanto clientes industriais como domésticos. Resultado das suas vantagens em relação a outros combustíveis e/ou compostos químicos tem-se observado nos últimos anos um aumento do consumo [16,17].

## 2.3 Produção e Utilização do MR

As aplicações potenciais do metano renovável são essencialmente as mesmas do GN. Apesar do MR poder potencialmente mais caro que o GN é uma fonte de energia renovável que torna valiosa a sua utilização emparelhando na maioria das aplicações a sustentabilidade ambiental com a rentabilidade [18].

Em relação à produção, verifica-se que existem três tecnologias para a sua produção em função do tipo de processo envolvido: via biológica - digestão anaeróbia (DA), via termoquímica - gaseificação, e via química - *Power-to-Gas* (PtG). Cada uma destas é descrita em detalhe na secção seguinte. Em relação às aplicações do MR, estas são variadas e são listadas de seguida.

- Combustível para transporte. As características que o MR/GN têm de verificar para uso em motores de veículos são apresentadas na Tabela 1 [19]. O MR pode ser usado diretamente ou com pequenas modificações nos sistemas de propulsão atuais, tornando a transição mais simples e menos onerosa. Este aspeto é relevante em alguns tipos de transporte, em particular o transporte aéreo e naval, em que opções como por exemplo a mobilidade elétrica não são viáveis.
- Utilização como combustível para aquecimento doméstico [20, 21].
- Para geração de eletricidade e/calor, em particular em unidades combinadas de calor e energia (CHP), para variadas utilizações [20, 21].
- Utilização em células de combustível para geração de eletricidade ou transporte automóvel [22].
- Servir de *feedstock* para a produção de outros compostos químicos e/ou produtos que podem ser usadas numa grande variedade de aplicações. Um exemplo é a possibilidade de se usar as reações de gás de síntese e a processo de *Fischer-Tropsch* para a obtenção de combustíveis sintéticos [23], em tudo similares aos combustíveis fósseis usados atualmente. Quando as matérias primas e/ou energia usadas são renováveis esta é uma forma de aumentar a sustentabilidade dos sistemas de transportes atuais, reduzindo por exemplo as emissões líquidas e carbono.

Tabela 1 - Valores limites e de referência para o uso de GN nos motores

Propriedade	Limite
Densidade	0,72-0,91 kg m <sup>-3</sup>
Número metano	≥70
CH <sub>4</sub>	≥80 %



### 3 Materiais e métodos

Duas metodologias principais foram usadas neste trabalho para satisfazer os objetivos deste trabalho: descrição e análise das tecnologias existentes para a produção de MR, e comparação destas e com outras tecnologias de armazenamento: identificação e análise da bibliografia existente, e utilização de um método para avaliação de tecnologias.

Em relação à análise de bibliografia, colocou-se um enfoque maior em fontes de acesso livre e de natureza mais prática, incluindo informação obtida de organizações que operam na área e legislação/regulamentos aplicáveis.

No que diz respeito à metodologia para a avaliação comparativas das diferentes tecnologias, é necessário tomar em conta que os três processos diferem nos princípios físico-químicos em que se baseiam, matéria primas usadas, grau de desenvolvimento, tecnologias utilizadas, escala e estado de implementação. Nesta situação optou-se por fazer uma comparação direta das tecnologias, partindo dos aspetos chave que as diferenciam. A mesma situação ocorre para as diversas tecnologias de armazenamento, mas neste caso um conjunto mais alargado de hipóteses foi tomado em conta. O facto de as tecnologias estarem em estados de maturidade diferentes e possuírem técnicas diferentes torna difícil a comparação devido há existência de vários critérios, pelo que neste estudo será usada uma análise multicritério.

Existem diferentes análises de multicritério mas neste estudo foi escolhida a AHP, visto existirem muitos critérios para a avaliação [24].

O método AHP foi introduzido por Saaty, 1980 [25], e é um método de tomada de decisão adequado quando ocorrer múltiplos critérios de decisão. O desenvolvimento desta técnica permite a tomada de decisão com base na importância relativa dos critérios e na idoneidade dos fornecedores [25]. A análise proposta pelo método baseia-se em diminuir o estudo de sistemas a uma sequência de comparação de pares, minimizando as falhas na tomada de decisão [26]. Para ocorrer a comparação dos critérios escolhidos dois a dois, e de modo a tornar o método de decisão mais fiável, Saaty definiu uma tabela de priorização denominada como a Escala Fundamental de Saaty, apresentada na Tabela 23 no Anexo 5.

Assim, a utilização do AHP inicia-se pela escolha de critérios bem definidos e que possuam relevância no problema. De seguida, é necessário fazer uma avaliação hierárquica dos mesmos utilizando a Escala Fundamental de Saaty. Este método de tem a grande vantagem de transformar problemas empíricos em números, passivos de serem comparáveis, o que o diferencia do resto dos métodos de análise de risco de projeto [27]. No Anexo 5 é apresentada uma explicação mais detalhada de como proceder na aplicação do método.





## 4 Tecnologias de produção do metano renovável

Como se referiu anteriormente, existem três tecnologias para a produção de MR, tomando em conta a natureza dos processos físico-químicos envolvidos. Na secção seguinte cada um deles é analisado numa perspetiva de ciclo de vida, paradigma atual para a análise de produtos e processos de produção, analisando os vários passos do ciclo de vida, que são os seguintes:

- a) Matérias primas e energia usadas, com a restrição de estas terem de ser renováveis;
- b) Tecnologias de produção/purificação e armazenamento;
- c) Utilização, tomando em conta que o CO<sub>2</sub> produzido é reaproveitado para a produção de MR.

De seguida, analisam-se as três tecnologias existentes: DA, gaseificação e PtG para a produção de MR.

### 4.1 Conversão bioquímica - Digestão anaeróbia

A DA é um processo que consiste na degradação da matéria orgânica operada por consórcios de microorganismos sob condições anaeróbias. Para este processo é comum chamar o produto de biogás ou biometano. Do ponto de sustentabilidade, o processo utiliza MP renováveis. Quaisquer emissões de CO<sub>2</sub> resultantes da utilização do metano gerado serão de novos absorvidos e convertidos em biomassa, que poderá ser usada novamente na DA, integrando o processo no ciclo biogeoquímico do carbono e reduzindo as emissões líquidas de carbono.

A microbiologia da DA é complexa, envolvendo vários grupos bacterianos, cada um deles com as suas próprias condições de trabalho ótimas. São sensíveis a vários parâmetros do processo, tais como pH, alcalinidade, concentração de amónia livre, hidrogénio, ácidos gordos voláteis (VFA), entre outros [28].

#### 4.1.1 Matérias primas

A biomassa é a fonte de MP usada na DA. Esta corresponde a uma vasta variedade de materiais orgânicos disponíveis numa base renovável, tais como gorduras, proteínas, amido e um alto teor de açúcar, incluindo compostos simples até moléculas mais complexas [29]. Entre as MP incluem-se, resíduos sólidos municipais, lamas de esgoto, resíduos industriais biodegradáveis, resíduos de culturas, resíduos de exploração da madeira, resíduos de animais, e culturas energéticas terrestres e marinhas [30].

Normalmente as MP com um teor de água elevado e uma baixa quantidade de matéria inorgânica ou material fibroso/volumoso são ideias para a DA. A natureza da MP é determinante

no rendimento em metano que se obtém do processo, como se pode observar na Tabela 2. Tabelas mais extensivas podem ser consultadas em [31,32].

*Tabela 2 - Potenciais de produção de biogás para diferentes matérias primas [33]*

Substrato	Matéria seca / %	Biogás / m <sup>3</sup> t <sup>-1</sup>	Conteúdo de metano / %
Estrume de porco	6	20	60
Estrume de vaca	10	30	55
Estrume de galinha	40	150	55
Desperdícios alimentar	16	95	60
Silagem de erva	35	189	53
Silagem de milho	35	216	52
Gordura	5	45	68

Informações importantes relativas à MP são a quantidade produzida ou acumulada por ano e a sua temperatura, pois se a temperatura da fonte for muito baixa e estiver combinada com um alto teor de água vai necessário aquecê-la, o que pode reduzir por conseguinte produção líquida de energia do processo. Por outro lado, se a temperatura for muito elevada é necessário arrefece-la. Relativamente à quantidade produzida se ela for escassa a produção vai ser limitada.

Tendo em atenção ao que foi dito, existe uma grande variedade de possíveis fontes de matérias primas para a produção de biogás. É necessário então haver uma avaliação preliminar da matéria primas, pois nem todos os resíduos de produtos ou culturas são igualmente adequados, podendo tornar o processo menos eficiente. Na Tabela 22 no Anexo 2 apresentam-se alguns dos parâmetros relevantes e quais devem ser as condições mais adequadas para cada um [29].

Além dos parâmetros anteriores, o crescimento e desenvolvimento de micro-organismos que depende da presença de macro e micronutrientes, de entre os quais as quantidades relativas de carbono e nitrogénio, C:N, da matéria prima é um fator chave.

A composição da biomassa microbiana anaeróbia pode ser estimada em 50% C, 20% O, 10% H, 11% N, 2% P e 1% S. Numa matéria-prima com características adequadas, as necessidades mínimas de macronutrientes na digestão anaeróbia devem ser de 1000:5:1:1 (COD<sub>degradável</sub>:N:P:S) se o substrato estiver facilmente disponível para os organismos metanogénicos. Se for necessário a hidrólise grandes quantidades de matéria-prima desagregadas por micróbios hidrolíticos, as necessidade de macronutrientes aumentam para 350:5:1:1 (COD<sub>degradável</sub>:N:P:S)

[34]. Outros estudos apenas tomam em conta a razão C:N, tendo proposto diferentes valores ótimos. Por exemplo, [34,38] consideram que valores da razão C: N entre 16:1 e 45:1 são adequados [29]. Em geral, assume-se uma gama de valores de C:N entre 10 e 30 [35]. Quando essa relação é muito elevada o carbono não é convertido eficiente em CH<sub>4</sub> assim como o potencial de produção de CH<sub>4</sub> alcançado não é o máximo [36].

Os micróbios na digestão anaeróbica requerem também certos micronutrientes. De acordo com Bischofsberger et al. (2005), os micronutrientes essenciais são o Ni, Co, Mo, Fe, Se e Wo para bactérias metanogénicas e Zn, Cu e Mn para bactérias hidrolíticas.

Por outro lado, a presença de certas substâncias inibe a produção de biogás. Entre inclui-se o amoníaco, cuja inibição começa a partir de concentrações entre 1,5 a 3,0 g NH<sub>4</sub>-N L<sup>-1</sup> [37], dependendo, no entanto, a sua influência das características da matéria prima utilizada [38]. O H<sub>2</sub>S é outro inibidor relevante, variando o limite a partir do qual a sua influência é significativa, entre 40 a 400 mg H<sub>2</sub>S L<sup>-1</sup> [37,38]. Os iões metálicos, tais como Na, K, Mg, Ca e Al podem-se tornar inibitórios em concentrações muito altas e, no que diz respeito aos metais pesados, a situação é semelhante a outros organismos biológicos, ou seja, em baixas concentrações podem ser essenciais para o bem-estar microbiano e em concentrações mais elevadas podem ser tóxicos. Os limiares mais baixos de efeito negativo relatado são Cu (40 mg L<sup>-1</sup>), Cd (20 mg L<sup>-1</sup>), Zn (150 mg L<sup>-1</sup>), Ni (10 mg L<sup>-1</sup>), Pb (340 mg L<sup>-1</sup>), de acordo com [37].

#### 4.1.2 Pré-tratamento

A MP sofre normalmente um pré tratamento, para assegurar a eficiência do processo. Diferentes tecnologias de pré-tratamento podem ser usadas para aumentar a disponibilidade de carbono, particularmente em material lignocelulolítico, para a digestão anaeróbica. Os pré-tratamentos podem ser físicos, químicos e biológicos, apresentando-se alguns na Tabela 3 [39].

Tabela 3- Pré-tratamento da DA

Tipo de tratamento	Especificação
Físico	Extrusão, pré-tratamento hidrotermal, explosão de vapor
Químico	Uso de ácidos e bases de diferentes resistências: tratamento alcalino, hidrólise alcalina,
Biológico	Pré-tratamento microbiológico e a adição de enzimas

### 4.1.3 Processo

A DA de material orgânico é um processo complexo que requer condições anaeróbias restritas e depende da atividade coordenada de vários tipos de microorganismos para transformar o material orgânico essencialmente em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Os vários passos do processo são os seguintes: hidrólise, acidogénese, acetogénese, e por fim a metanogénese. A Figura 2 apresenta as quatro etapas mencionadas, como se integram umas nas outras e quais são os compostos dominantes em cada fase [28].

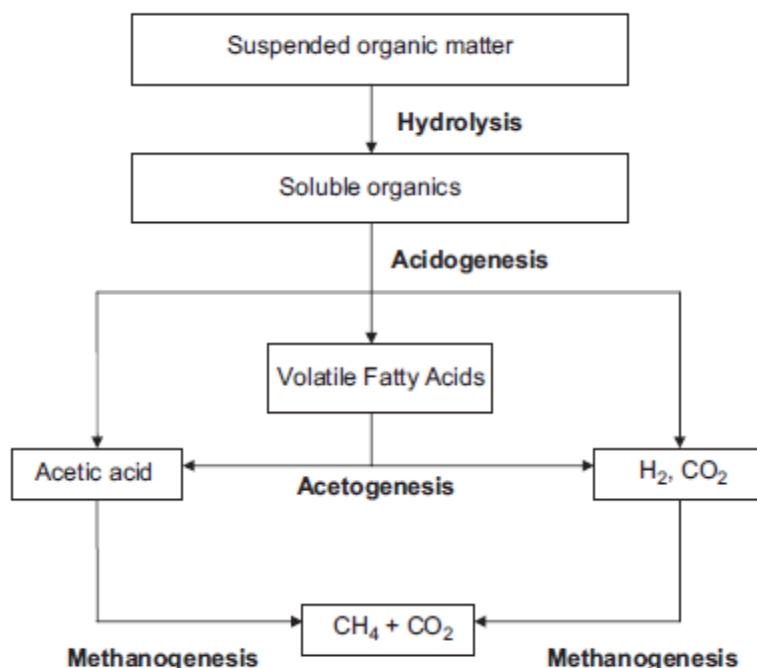


Figura 2 - Processo esquematizado da DA [28]

A primeira etapa consiste na degradação tanto do material orgânico solúvel como de compostos com peso molecular elevado tais como lípidos, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos, em substâncias orgânicas solúveis, como aminoácidos e ácidos gordos. Na segunda etapa os ácidos gordos voláteis são produzidos por bactérias acidogénicas, ou fermentativas, juntamente com amoníaco ( $\text{NH}_3$ ),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , e outros subprodutos. Na terceira etapa ocorre a digestão pelos acetogénios dos ácidos carboxílicos e dos álcoois produzidos na segunda etapa para produzir principalmente ácido acético,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Esta conversão é controlada em grande medida pela pressão parcial do  $\text{H}_2$  na mistura. A fase final da DA é a metanogénese, e é onde ocorre a produção de metano por dois grupos de bactérias metanogénicas: o primeiro grupo divide acetato em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , e o segundo grupo usa  $\text{H}_2$  como doador de eletrões e dióxido de carbono como aceitador para produzir metano [28].

Através da DA obtém-se um produto final com uma composição de 65-70% de  $\text{CH}_4$ , 30-35% de  $\text{CO}_2$  e traços de azoto,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e vapor de água [29]. Com uma concentração média de 65% de

CH<sub>4</sub>, a energia calorífica é de aproximadamente 21-25 MJ m<sup>-3</sup>, cerca de 30-40 % inferior ao valor de aquecimento de 37,3 MJ m<sup>-3</sup> para o gás natural.

Devido ao facto o biogás conter dióxido de carbono na sua composição e outros componentes, que podem ser corrosivos e/ou tóxicos como por exemplo o H<sub>2</sub>S, é necessário que haja um *upgrading* de biogás a biometano. Este contém pelo menos 97 % de CH<sub>4</sub>, e é adequado para a sua Utilização como combustível de transporte ou para a injeção na rede de gás natural. É de notar que na Diretriz da UE para a equalização do biogás e do gás natural, é estipulado que o biogás deve ser permitido à rede de gás sem restrições, desde que a adição não cause problemas técnicos e prejuízo de segurança [40].

#### 4.1.4 Tipos de digestores

Os tanques de DA são na sua maioria cilíndrica ou em forma de ovo, normalmente citado como *egg shell*. O tanque cilíndrico tem um diâmetro de 6 a 40 m, um piso cónico com uma inclinação de cerca de 15 %, e no centro do tanque é onde se retira a lama. A profundidade da água deve ser de, no mínimo, 7,5 m para permitir uma mistura adequada e pode atingir 15 m. Alguns digestores estão equipados com um fundo chamado "*waffle*" para minimizar o acúmulo de grãos e reduzir a limpeza do digestor [29].

Atualmente, existem três tipos de digestores que se descrevem de seguida [28]:

- a) Digestor de *standard-rate*, é o tipo mais simples que usa um longo período de digestão de 30-60 dias. No reator existem quatro zonas, nomeadamente: (i) um escumador, (ii) uma camada líquida (ou sobrenadante), (iii) uma camada de sólidos de digestão e (iv) uma camada de sólidos digeridos. Os sólidos digeridos acumulados no fundo do digestor são periodicamente extraídos.
- b) O digestor de *high-rate* é uma grande melhoria em relação ao digestor de *standard rate*. A lama (mistura reacional) é aquecida e completamente misturada, a lama crua é engrossada e a alimentação é uniforme. Todos estes elementos combinados criam um ambiente uniforme, permitindo reduzir o volume do tanque e melhorando a estabilidade e eficiência do processo. As lamas podem ser misturadas recirculação de gás, de bombeamento, ou tubo de aspiração. A mistura reativa é aquecida principalmente por permutadores de calor externos devido à sua flexibilidade e facilidade de manutenção. Outras formas de aquecimento incluem permutadores de calor internos ou injeção de vapor. A alimentação uniforme é muito importante, e a lama deve ser alimentada continuamente ou em intervalos regulares para ajudar a manter as condições de estado estacionário no digestor e reduzir as cargas de choque, especialmente importante para as bactérias metanogénicas, mais sensíveis a variações do meio.
- c) Num digestor de dois estágios, um digestor de alta velocidade é acoplado a um segundo tanque, às vezes chamado de digestor secundário, embora apenas usado para armazenar

os sólidos digeridos e decantar o sobrenadante que não é nem aquecido nem misturado. Os tanques podem ter telhados fixos ou tampas flutuantes. Se o tanque secundário for do tipo flutuante, também pode ser usado para armazenar gás de digestor. Muito pouca redução de sólidos e produção de gás ocorrem no segundo tanque. Às vezes, tanques primários e secundários são de *design* igual, cada um com aquecimento e capacidade de mistura para servir como um digestor em *standby*. O sobrenadante retirado do segundo tanque pode conter concentrações elevadas de sólidos suspensos e estes fenómenos de sedimentação pobres são comumente associados a uma digestão incompleta no digestor primário, conduzindo a pequenas bolhas de gás presentes na suspensão dentro do segundo tanque.

É de notar que a mistura é um dos pontos essenciais da DA para haver um desempenho ótimo do digestor. Esta proporciona um contacto íntimo entre a lama de alimentação e a biomassa ativa, uniformizado a temperatura, a concentração de substrato, e outros aspetos químicos, físicos e biológicos em todo o digestor. Por outro lado, impede-se também a formação de camadas de escória superficiais como a deposição de lamas no fundo do tanque.

#### 4.1.5 Limpeza e *upgrading* e do biogás

##### *Limpeza do biogás*

Normalmente, o biogás produzido no digestor é um combustível limpo e ambientalmente amigável, embora contenha apenas cerca de 55-65% de CH<sub>4</sub>. Outros constituintes incluem 30-40% de CO<sub>2</sub>, fracções de vapor de água, traços de H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>, e possivelmente outros contaminantes (por exemplo, siloxanos) [29]. A legislação referente ao uso de biogás pode encontrar-se por exemplo em [44]. De modo a cumprir a os requerimentos de utilização e aumentar o seu conteúdo energético, aumentando desse o seu valor de mercado, é necessário o seu *upgrading*, que consiste em aumentar a percentagem de metano.

A água pode ser removida alterando os parâmetros que afetam a sua solubilidade no gás, em particular a pressão e a temperatura. O vapor de água condensará se a pressão for aumentada ou se a temperatura for reduzida, uma vez que a concentração correspondente à saturação no gás irá então diminuir. Outras tecnologias para remover a água do biogás são a absorção e adsorção.

A remoção do sulfureto de hidrogénio pode ser efetuada por via biológica, física ou química. A remoção biológica consiste na reação entre o H<sub>2</sub>S com o oxigénio, na presença de ar, formando enxofre. A oxidação é catalisada por bactérias *Thiobacillus* que estão normalmente presentes no digestor. A remoção física por absorção do H<sub>2</sub>S com água ou solventes orgânicos. O sulfureto de hidrogénio também pode ser removido por adsorção utilizando carvão ativado. Por fim, a remoção química consiste na adição ao digestor de iões de ferro (Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>) na forma de

$\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{FeSO}_4$ , o que produz sulfureto de ferro insolúvel ( $\text{FeS}$ ), que precipitará no digestor. O sulfureto de hidrogénio pode também ser removido desta forma após o digestor, numa reação com materiais revestidos com óxido de ferro (por exemplo, aparas de madeira) para formar sulfureto de ferro.

A amónia no biogás é geralmente removida quando o gás é seco, uma vez que se dissolverá em água. Os siloxanos podem ser removidos por absorção com solventes orgânicos, ácidos fortes ou bases fortes, por adsorção com sílica gel ou carvão ativado, ou por um processo criogénico [42]. As partículas são removidas quando o gás é seco ou pode ser removido usando filtros ou ciclones. Os hidrocarbonetos halogenados podem ser removidos por adsorção com carvão ativado. Eles também são removidos em muitas das tecnologias de atualização.

#### *Upgrading do biogás*

Depois da limpeza do biogás é necessário prosseguir para o seu *upgrading*, de modo a aumentar o seu conteúdo energético, o que só pode ser alcançado através da remoção do  $\text{CO}_2$ . A qualidade requerida do biocombustível depende fortemente da sua aplicação, como é mostrada na Tabela 4 [29].

Relativamente às diferentes tecnologias de remoção do  $\text{CO}_2$  existem a adsorção por modelação de pressão (PSA), a separação por membranas que engloba a separação de membranas a alta e a baixa pressão, separação criogénica e absorção que engloba, absorção física com solventes orgânicos e inorgânicos e a absorção química com solvente orgânicos e inorgânicos [29].

*Tabela 4- Limites máximos de outros componentes além do  $\text{CO}_2$  em biogás em função da aplicação*

Aplicação	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	Vestígios
Gás de aquecimento (caldeiras)	< 1000 ppm	Não	Não	Sim (por exemplo, siloxanos)
CHP	< 1000 ppm	Não	Evita a condensação	Sim (por exemplo, siloxanos)
Combustível	Sim	Sim	Sim	Sim
Rede gás natural	Sim	Sim	Sim	Sim

## 4.2 Conversão termoquímica (Gaseificação térmica)

A gaseificação térmica (GT) é uma segunda tecnologia possível para produção de biometano. Assim como a DA a matéria prima para este tipo de processo é a biomassa. Contudo, aqui é utilizado o material orgânico duro, normalmente designado por legnocelulósico, como por



exemplo a madeira, que não é adequado para a digestão anaeróbia por ter valores da razão C:N muito elevados, normalmente superiores a 100, e compostos de metabolização difícil por micro organismos, em particular a celulose [43].

O processo consiste na conversão de compostos orgânicos sólidos ou líquidos em três fases, uma de gás/vapor designada pelo gás de síntese, e uma sólida e outra líquida que incluem parte dos produtos de reação, a fração orgânica não convertida e o material inerte presente na biomassa. A gaseificação pode ocorrer em diferentes atmosferas e pode recorrer a diferentes agentes de reação, dentro dos quais se destacam o vapor (prática mais comum), o hidrogénio e o oxigénio [28].

A tecnologia de gaseificação converte a matéria-prima num gás de produto, que corresponde a uma mistura de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, hidrocarbonetos leves e pesados, e componentes vestigiais, necessitando de uma etapa de limpeza de gás a jusante e posterior *upgrading* para um maior conteúdo de CH<sub>4</sub> no gás final [43].

#### 4.2.1 Tipo de biomassa utilizada

A Tabela 5 apresenta alguns exemplos de matérias primas que podem ser usados no processo de gaseificação, tomando em conta a sua origem [44]. Conhecer as propriedades físico-químicas da matéria prima utilizável é fundamental para o seu uso como um recurso sustentável para a produção de energia. Existem vários parâmetros que analisam e diversificam a biomassa tais como a humidade, a composição química, as cinzas e o conteúdo em substâncias inorgânicas. Em geral esta deve ter valores baixos de humidade e cinzas, de modo a minimizar o consumo energético e aumentar a taxa de conversão da biomassa.

#### 4.2.2 Pré-tratamentos da biomassa

Este passo tem como objetivo principal assegurar que a gasificação é conduzida utilizando matéria-prima que é homogénea em tamanho e composição. Os pré-tratamentos geralmente utilizados são a torrefação e a atualização hidrotérmica (HTU) apresentados na Tabela 6 [45]. A trituração da biomassa também é efetuada normalmente, pois permite aumentar a velocidade de gaseificação e assegurar um produto mais homogéneo.

*Tabela 5-Tipo de biomassa gasificável*

Setor de oferta	Tipo de biomassa	Exemplo
-----------------	------------------	---------

Florestal	Sivicultura dedicada Subprodutos florestais	Plantios de rotação curta (por exemplo, salgueiro, choupo, eucalipto) Blocos de madeira, aparas de madeira
Agricultura	Culturas de energia lignocelulósicas Óleos, açúcar e culturas de energia de amido	As culturas herbáceas Sementes oleaginosas para ésteres metílicos (por exemplo, sementes de colza, girassol) As colheitas de açúcar para etanol (por exemplo milho, trigo) Palha, poda de vinhas e árvores de fruto Estrume molhado e seco
Indústria	Resíduos da indústria Resíduos de gado	Resíduos industriais de madeira, serradura de serrarias Resíduos vegetais fibrosos das indústrias de papel
Lixo	Lixo contaminado Lignocelulósicas secas	Resíduos de parques e jardins (por exemplo podas, capim) Madeira de gemolição Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos Resíduos lubrificados biodegradáveis, gás de aterro sanitário Lamas de esgoto

Tabela 6 - Pré-tratamentos da biomassa da GT

Pré-tratamento	Temperatura / °C	Consequência
Torrefação	200-300	Diminuição conteúdo humidade; aumento conteúdo energético
Atualização hidrotérmica (HTU)	1º Passo: 200-250 2º Passo: 300-350	Decomposição da biomassa em água formando bio-crude

#### 4.2.3 Processo

O processo da GT consiste numa série de reações heterogéneas e homogéneas que envolvem quatro passos: oxidação, secagem, pirólise e redução, que ocorrem a diferentes níveis de temperatura [43]. Um passo adicional, consistindo na decomposição do alcatrão, pode também ser incluído a fim de explicar a formação de hidrocarbonetos leves devido à decomposição de grandes moléculas de alcatrão.

O primeiro passo é o único exotérmico enquanto os três seguintes são endotérmicos. As principais reações da gasificação são, assim, endotérmicas e a energia necessária para a sua ocorrência é, no caso da gasificação direta, concedida pela oxidação de parte da biomassa [46]. Os principais parâmetros operacionais são a pressão e a temperatura, sendo que a formação de metano é favorecida a temperatura mais baixas e pressão mais elevadas onde se obtém uma mistura de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [45]. Relativamente aos agentes de GT, o vapor é usado na maioria dos reatores de gasificação onde não se usa oxigénio como agente de gaseificação, visto o calor ser fornecido a partir de uma fonte de calor externa [45].

Duas formas de oxidação de parte da biomassa podem ocorrer:

- a) Processo auto-térmico ou gaseificação direta
- b) Processo alo-térmico ou gaseificação indireta

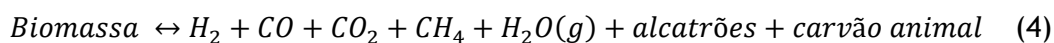
No primeiro processo o fornecimento de calor é realizado através da combustão do combustível no mesmo reator, enquanto que no segundo processo a energia requerida para a gasificação é fornecida indiretamente através de uma combustão externa ou fonte de calor. Em suma, todo o calor necessário dentro da unidade de gaseificação deve ser fornecido pela combustão de uma parte do combustível ou de um combustível externo adicional a alta temperatura [47,48]. A oxidação, como já foi referido, é necessária para obter a energia térmica necessária para os processos endotérmicos, e para manter a temperatura nos valores adequados. A oxidação é parcial pois ocorre em condições com falta de oxigénio, de modo a oxidar apenas uma parte do combustível. Apesar da oxidação parcial envolver todas as espécies carbonáceas, é possível simplificar o sistema considerando que apenas o carvão e o hidrogénio contidos no gás de síntese participam nas reações de oxidação parcial. As principais reações que ocorrem durante a fase de oxidação são a combustão do carvão (1), a oxidação parcial (2), e a combustão do hidrogénio (3), de acordo com as seguintes equações:



O segundo passo, a secagem, consiste na evaporação da humidade presente nas matérias primas, onde a quantidade de calor necessária neste passo é proporcional ao conteúdo de humidade das matérias primas. A secagem está completa quando é atingida uma temperatura de 150 ° C da biomassa.

O passo seguinte, a pirólise, consiste na decomposição termoquímica dos materiais carbonáceos da matriz; em particular, o *cracking* das ligações químicas com a formação de moléculas com um peso molecular mais baixo. As reações de pirólise ocorrem a uma temperatura na gama 250-

700 °C. São endotérmicas e, como no passo da secagem, o calor requerido vem do passo da oxidação. O processo de pirólise pode ser esquematizado na seguinte reação global (4):

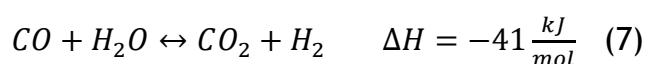
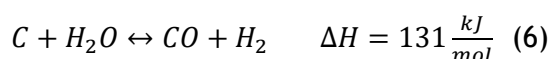
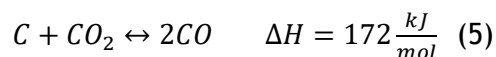


Quando a matéria prima é biomassa, desde que a celulose seja o principal componente (tipicamente 50 % do peso), a biomassa pode ser indicada com a fórmula química da celulose:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  [43].

Vários fenômenos complexos estão envolvidos no processo de pirólise, tais como transferência de calor, difusão do produto através dos poros da biomassa para o seio da fase gasosa e reações em série. A baixas temperaturas a cinética das reações pode ser o passo limitante, enquanto a altas temperaturas o passo limitante pode tornar-se a transferência de calor ou a difusão do produto. Para a celulose, as reações de pirólise ocorrem entre 600 e os 700 °C.

Através da pirólise é possível obter diferentes frações: uma sólida, outra líquida/condensada e outra gasosa. A fração sólida caracteriza-se pelo seu alto poder calorífico, e inclui os materiais inertes contidos na biomassa sob a forma de cinzas e uma fração de alto teor de carbono, chamada *char* ou carvão. A fração líquida é constituída por substâncias orgânicas complexas, condensáveis a temperaturas relativamente baixas. Por fim, a fração gasosa, que representa tipicamente 70-90 % em peso do material dos materiais alimentados ao reator é uma mistura de gases que são incondensáveis à temperatura ambiente. Esta fração é usualmente chamada “gás de pirólise”, e consiste principalmente em  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos leves [43].

O último passo da gasificação é a redução, e envolve todos os produtos dos passos da pirólise e da oxidação. Aqui é onde se dá a formação do gás de síntese, onde a mistura de gás e de carvão reagem um com o outro resultando na formação de gás de síntese. As reações principais são a reação de *Boudouard* (5), a reação de *reforming* do carvão (6), a reação de mudança de água para gás (7) e a metanação (8):



Estas reações são de equilíbrio, pelo que os produtos e reagentes podem coexistir e manter as suas relações de concentração de acordo com as suas relações de equilíbrio termodinâmico [49]. Em geral, reações endotérmicas são favorecidas quando a temperatura aumenta enquanto reações exotérmicas são favorecidas a baixas temperaturas. A temperatura a que o passo de redução é levado a cabo tem um papel fundamental na determinação da composição do gás de

síntese e, conseqüentemente, na sua composição e características finais (valor de aquecimento baixo, presença de alcatrões, entre outras). As altas temperaturas aumentam a oxidação do carvão (reduzindo o resíduo sólido do processo) e reduzem a formação de alcatrão. No entanto, elas aumentam o risco de sinterização das cinzas e reduzem o conteúdo energético do gás de síntese. A temperatura de redução é um parâmetro chave de todo o processo, determinando as características do resíduo sólido e as do gás de síntese. A gama de temperaturas típica para processos de gasificação à escala industrial que utilizam ar é de 800-1100 °C, enquanto nos processos que utilizam oxigênio as temperaturas do processo estão na gama de 500-1600 °C [43]. Há medida que aumenta a temperatura (aproximadamente 1000 °C) o PCI do gás de síntese diminui, o alcatrão diminui e a conversão de carvão aumenta, o contrário acontece quando se diminui a temperatura de operação (aproximadamente 800 °C).

Relativamente ao desempenho energético, existem dois parâmetros que são geralmente usados para ilustrar a influência dos vários parâmetros no processo. Um deles razão entre o ar e o combustível,  $\lambda$ , como se pode ver na Equação 9. Este parâmetro define a quantidade de ar (oxigênio) realmente fornecido à reação em relação à quantidade necessária para a combustão completa de acordo com a estequiometria representado em (9) e o outro é a eficiência química. O outro parâmetro,  $\eta_{ch}$ , definido pela Equação 10 relaciona o teor de energia química do gás do produto com a energia química do combustível. A eficiência química pode ser calculada a partir do PCI e do PCS, conforme esteja disponível um ou outro [28].

$$\lambda = \frac{n_{ar(O_2),atual}}{n_{ar(O_2),estequiométrico}} \quad (9)$$

$$\eta_{ch,PCS} = \frac{\sum_i \eta_{i,PG} \times PCS_i}{\eta_{combustível} \times PCS_{combustível}} \quad (10)$$

Em suma, a composição e as propriedades da síntese dependem da matéria-prima da biomassa, do tipo de gasificador e das suas condições de operação, em particular o oxidante utilizado, a temperatura e o tempo de residência [50].

#### 4.2.4 Tipos de reatores

Os reatores usados numa escala industrial para gaseificar a biomassa pré-tratada, usualmente denominados gasificadores, diferem essencialmente entre si por:

- a) Modo de contacto entre o material de alimentação e o agente de gasificação;
- b) Modo e velocidade de transferência de calor;
- c) Tempo de residência da matéria prima na zona de reação.

Os principais reatores utilizados em grande escala são: reatores de fluxo arrastado, reatores de leito fixo *updraft* e *downdraft*, reatores de leito fluidizado, e reatores de leito circulante. Em menor escala utilizam-se reatores de forno giratório e reatores de plasma [43]. Para a gaseificação da biomassa são principalmente utilizados reatores de leito fluidizado [51].

Os reatores de leito fluidizado e os gasificadores de fluxo arrastados permitem um contato intensivo entre o gás e a biomassa sólida, o que resulta em altas taxas de reação e eficiências de conversão. Os gasificadores de leito fixo tipicamente têm menores capacidades transferência de calor e de massa, gerando muitas vezes maiores quantidades de alcatrão e carvão. No entanto, a operação e o design de gasificadores de leito fixo é mais simples, tendo também dimensões mais pequenas, o que reduz o investimento necessário em equipamento [50]. Alguns dados sobre reatores de gasificação são apresentados na Tabela 7 [50,52]. No Anexo 3, Tabela 23, encontra-se uma listagem mais completa dos vários tipos de reatores de gasificação, indicando-se as vantagens e desvantagens dos mesmos [43].

*Tabela 7 - Dados dos diferentes reatores*

Tecnologia de gasificação	Temperatura gasificador / °C	Eficiência de gás frio / %	Conversão carvão / %
Leito fluidizado (FB)	800-900	<70	<70
Leito fluidizado circulante	750-850	80	70-95
Leito fixo “downdraft”	Tem. Máx. leito: 900-1050 Temp. gás saída: 700	30-60	<85
Leito fixo “updraft”	Tem. Máx. leito: 900-1050 Temp. gás saída: 700	20-60	40-85

#### 4.2.5 Produtos da gaseificação

Os produtos finais da gaseificação da biomassa consistem numa fase sólida e numa fase de gás/vapor. Relativamente à fase sólida, que corresponde à fração orgânica não convertida, também denominada como o carvão, é uma mistura de carbono e cinzas. A quantidade da fração orgânica não convertida depende da tecnologia de gasificação e das condições operacionais e, por outro lado, a cinza depende do tipo de biomassa tratada [43].

A fase gás/vapor é constituída pelo gás de síntese produzido, e hidrocarbonetos leves como por exemplo o etano e o propano, e hidrocarbonetos mais pesados que condensam a temperaturas entre os 250 e 300 °C. Assim, esta fase pode ser dividida numa fase gasosa e numa fase condensável. A fase gasosa é uma mistura gasosa que contém os gases que são condensáveis à

temperatura ambiente, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, e hidrocarbonetos leves como por exemplo o CH<sub>4</sub> e alguns C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Se for utilizado ar no passo de oxidação como um transportador de gasificação, então também o inerte N<sub>2</sub> está presente na fase gasosa. Componentes menores são NH<sub>3</sub> e gases ácidos inorgânicos (H<sub>2</sub>S e HCl e alguns compostos gasosos menores). As quantidades de componentes menores dependem da composição da biomassa. A quantidade de gás de síntese pode variar entre 1-3 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> numa base seca, com um PCI entre os 4 e os 15 MJ Nm<sup>-3</sup>, e a sua pureza pode ir desde os 65 % ao 80 %, dependendo das matérias primas, da tecnologia de gasificação, e das condições operacionais [47,48]. Já a fase condensável é constituída por alguns alcatrões que, uma vez condensados, podem ser considerados como óleo betuminoso. De acordo com o que é definido pelo Conselho Europeu de Normalização, alcatrões são “todos os compostos orgânicos presentes no gás de síntese excluam os hidrocarbonetos gasosos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>” [43]. Os alcatrões são, então, uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis cuja composição depende da matéria-prima de biomassa, da tecnologia de gaseificação utilizada, e dos parâmetros operacionais escolhidos.

Deste modo é fazer uma limpeza do gás produzido seguida de *upgrading* do mesmo para que o metano produzido possa ser introduzido na rede de gás natural já existente.

#### 4.2.6 Limpeza e *upgrading* do gás

##### *Limpeza do gás*

A conversão termoquímica produz principalmente H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> mas também outras impurezas. Diferentes impurezas são produzidas dependendo de fatores já mencionados na secção 4.2.5, como por exemplo partículas, alcatrões, compostos que contêm enxofre, compostos que contêm azoto, entre outras. Outras impurezas incluem, por exemplo, o magnésio (Mg), o chumbo (Pb) e o vanádio (V) [53-54]. Na Tabela 8 apresentam-se algumas tecnologias utilizadas para a limpeza dos compostos que são indesejados para injeção do biometano na rede de gás natural [51,55-58].

Tabela 8 - Tecnologias utilizadas para limpeza do biogás

Contaminante	Tecnologia utilizada
Matéria particulada	Wet Scrubbers Ciclones Precipitadores eletrostáticos Filtros de leito, de saco e rígidos
Alcatrões	Remoção física Remoção não-catalítica Remoção catalítica
Compostos de enxofre	Wet Scrubber

	Sorção
<b>Compostos de cloro</b>	Sorção
<b>Compostos alcalinos</b>	Condensação Sorção
<b>Compostos azotados</b>	Oxidação seletiva Redução catalítica seletiva (SCR) Redução catalítica não-seletiva (SNCR)
<b>Outras impurezas</b>	Sorção

### *Upgrading do biogás*

O gás só pode ser introduzido na rede de gás natural se cumprir as especificações apresentadas na Tabela 9. Na mesma tabela é apresentada a composição do gás, produzido através de um processo de gaseificação em leito fluidizado [43,59].

Assim, além da remoção do CO<sub>2</sub>, as especificações da rede de gás natural também requerem a remoção de constituintes menores onde os mais críticos são a água, o hidrogénio e o azoto. São necessários então, pelo menos, três separações binárias: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O. A Tabela 10 apresenta as várias tecnologias usadas para cada separação necessária [43,60-65].

## 4.3 Power-to-Gas

O terceiro processo para a produção de metano renovável é o processo PtG. Ele corresponde a um processo em que se procura converter energia, em particular eletricidade renovável num gás renovável, em particular o metano, de modo a poder ser armazenado na infraestrutura de gás natural existente e torná-lo disponível para os mais diferentes usos. Assim, o processo PtG oferece a opção de fundir a rede elétrica e a rede de gás num sistema completo integrado para o uso sob demanda, distribuição e armazenamento de energia.

No processo PtG, a eletricidade obtida de fontes renováveis, particularmente através da energia eólica e fotovoltaica, é usada para a produção eletrolítica de hidrogénio, que juntamente com CO<sub>2</sub> é convertido num reator de síntese em metano, que por sua vez é alimentado na rede de gás natural existente.

*Tabela 9 -Gás obtido usando um gasificador leito fluidizado e especificações gás da rede GN*

Componente	Especificações	
	Gaseificação leito fluidizado	Rede de GN
CO <sub>2</sub>	36	<6



CH <sub>4</sub>	57	>96
H <sub>2</sub>	2,5	<5
CO	0,10	<1
Hidrocarbonetos	0,05	Não especificado
NH <sub>3</sub>	ppm	Não especificado
N <sub>2</sub>	2,50	-
H <sub>2</sub> O	1,3	<60 %

Tabela 10 - Tecnologias utilizadas associadas à separação pretendida

Separação	Tecnologia
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	Absorção física ou química Separação por membrana Separação adsortiva Separação criogénica
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	Absorção Adsorção Separação por membrana
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Absorção Adsorção Separação por membrana

Uma das principais vantagens do PtG é a capacidade de mover energia entre os sistemas elétrico e de gás natural. Este fluxo de energia bidirecional adiciona flexibilidade que é usada para facilitar o desenvolvimento de sistemas de energia mais integrados e mais resilientes. A conversão de energia renovável e excedente em hidrogénio para utilização no processo PtG permite a otimização tanto das redes de GN como das redes elétricas existentes, limitando a energia desperdiçada devido ao não balanceamento entre procura e oferta, permitindo desse modo uma maior utilização da energia renovável produzida. Uma representação esquemática do processo PtG encontra-se na Figura 3 para uma melhor compreensão do mesmo.

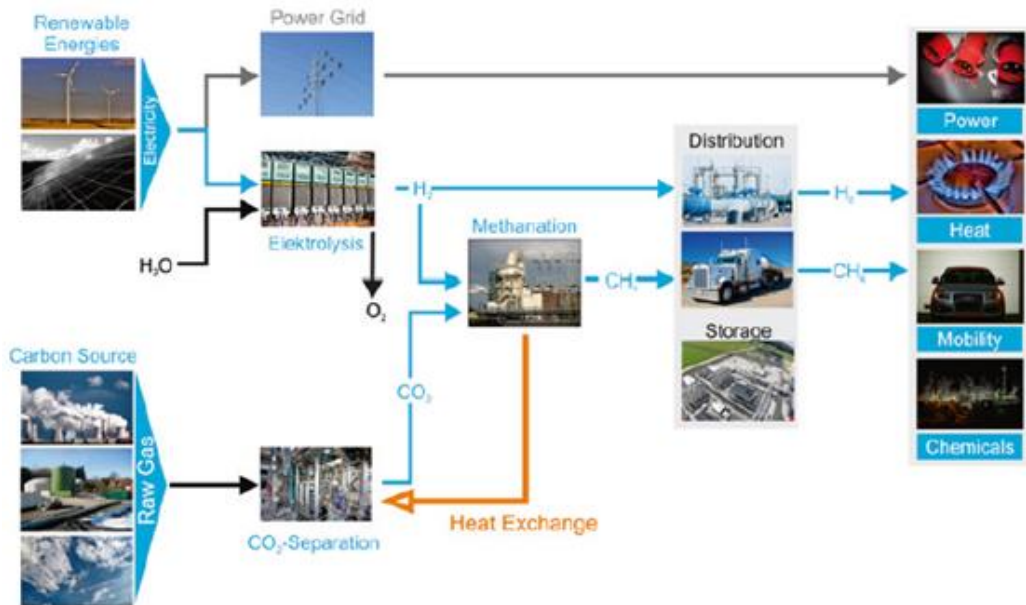


Figura 3 - Representação esquemática do processo PtG [66]

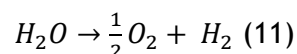
#### 4.3.1 Matérias primas

Como matérias primas para o processo de PtG, para que ocorra a síntese do metano, é necessária água que através da eletrólise usando eletricidade renovável fornece o hidrogênio eletrolítico, e  $\text{CO}_2$ .

##### Hidrogênio

Para obtenção do hidrogênio é necessário recorrer à eletrólise da água usando eletricidade renovável, que consiste na decomposição da sua molécula em hidrogênio e oxigênio através de uma corrente elétrica. Este processo consiste num dispositivo eletroquímico que converte energia elétrica em energia química, e é um passo muito importante visto que representa a ligação entre os dois tipos de energia, independentemente se o hidrogênio produzido é usado na sua forma elementar ou como um intermediário para outras reações químicas [66].

A equação geral da reação de separação da molécula da água é a seguinte:



A variação de entalpia com a temperatura, designada por  $\Delta H(T)$ , é o total de quantidade de energia que é necessário ser fornecida para uma célula de eletrólise em ordem a separar as moléculas da água. Enquanto que a energia livre de Gibbs  $\Delta G(T)$  representa a quantidade de energia elétrica e  $T \Delta S(T)$  representa a quantidade de calor, que tem de ser fornecido a uma célula de eletrólise para levar à reação de separação da água. Estes três termos estão relacionados pela seguinte equação (12):

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T \Delta S(T) \quad (12)$$

O potencial mínimo aplicado a uma célula para começar a reação de separação da água é representado pela tensão reversível,  $V_{rev}$ , que está relacionada com a energia livre de Gibbs pela seguinte equação (13):

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} = 1.23 \text{ V} \quad (13)$$

Para um valor de  $\Delta G$  de 285,84 kJ/mol e uma temperatura T de 298 K obtém-se uma tensão de 1.48 V.

A eficiência da eletrólise pode ser calculada usando a equação 14, onde o valor do poder calorífico do hidrogénio pode ser definido como o PCS de 3,54 kWh scm<sup>-1</sup>, onde scm = metro cúbico padrão, ou o PCI = 3 kWh scm<sup>-1</sup> do H<sub>2</sub>.

$$\eta_{sis} = \frac{\text{Output de energia}}{\text{Input de energia}} \rightarrow \frac{\text{Poder calorífico H}_2}{\text{Input energia elétrica}} \quad (14)$$

Devido ao facto de a água líquida ser normalmente utilizada como matéria-prima, a energia necessária para a evaporação da água tem de ser tida em conta. Portanto, o valor de PCS do H<sub>2</sub> deve ser usado para calcular a eficiência do sistema.

Existem três tecnologias principais para a eletrólise de água: eletrólise alcalina (a mais utilizada industrialmente), a eletrólise de membrana eletrolítica polimérica (PEM), e a eletrólise de óxidos sólidos (que constitui a tecnologia menos desenvolvida). Cada uma possui diferentes níveis de desenvolvimento diferentes, e atualmente apenas as duas primeiras estão disponíveis comercialmente. Na Tabela 11 apresenta-se as principais características das três tecnologias [66].

#### *Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)*

Para obter o CO<sub>2</sub> é necessário recorrer a fontes de carbono, ou seja, recorre-se à captura de CO<sub>2</sub> de correntes ricas em dióxido de carbono, evitando a sua emissão para a atmosfera, reduzindo desse modo as emissões de gases com efeito de estufa. Ou seja, utiliza-se a aplicação de metodologias LCA aos processos de captura com a sua posterior utilização que representa uma forma eficiente de economizar os recursos e a energia dos processos industriais.

Atualmente, existem várias fontes de carbono a nível industrial que possuem um grande potencial como o setor da energia e do calor e unidade de combustão, refinarias de petróleo, fábricas de produção de papel e celulose, síntese de produtos químicos e produção de ferro e aço. Os processos da sua captura são descritos na Tabela 12 [67].

*Tabela 11 - Características das principais tecnologias de eletrólise*

Parâmetros	Eletrólise alcalina	Eletrólise PEM	Eletrólise óxidos
Eletrólito	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>

Densidade corrente (A/cm <sup>2</sup> )	<0.5	>1	<0.3
Voltagem célula (V)	>1.9	>1.8	>1
Temperatura (°C)	60-80	60-80	700-1000
Pressão (bar)	<30	<200	<25
Eficiência (%)	60-80	65-80	-
Capacidade (scbm H <sub>2</sub> )	<760	<40	<5
Área célula (m <sup>2</sup> )	<4	<0.3	<0.01

scbm metro cúbico padrão

*Tabela 12 - Processos de captura de CO<sub>2</sub>*

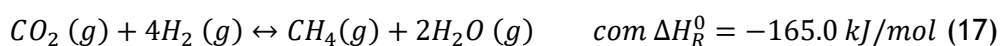
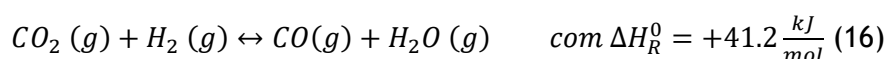
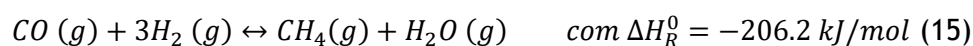
Processo captura	Descrição
Sistemas de absorção	Utilização técnicas suportadas na transferência seletiva de massa como absorção física ou química
Sistemas de adsorção	Utilização de técnicas como PSA e TSA
Separação por membranas de CO <sub>2</sub>	Utilização de compósitos com permeabilidade seletiva ao CO <sub>2</sub> que podem ser materiais poliméricos, cerâmicos ou compostos metálicos
Separação criogénica de CO <sub>2</sub>	Separação de misturas de efluentes com base nos diferentes pontos de ebulição
Looping químico	Conversão de CO <sub>2</sub> em carbonatos e a sua recuperação pela reação inversa criando ciclos de reação
Sistemas híbridos	Incorporação de tecnologias em simultâneo

#### 4.3.2 Processo

Após a eletrólise da água para obtenção de H<sub>2</sub> e a captura do CO<sub>2</sub>, prossegue-se com a metanação, com objetivo de se obter metano. A metanação ocorre em reatores catalíticos, onde para a escolha do mesmo pode-se recorrer a diferentes parâmetros tais como a complexidade da configuração do processo, a qualidade das matérias primas, e o volume do reator necessário para se alcançar o volume de produção requerido [68]. O gás produzido necessita de ser semelhante às propriedades do GN, de modo a ser possível a sua injeção na rede de gás natural e posterior utilização.

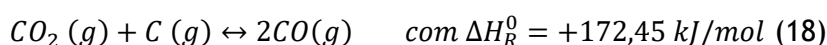
A metanação catalítica utiliza reatores que operam na faixa entre 200 aos 550 °C, e com pressões entre 1 a 100 bar. Normalmente, usa-se níquel como catalisador, visto este ter uma atividade elevada e ser possível uma seletividade de quase 100 %, sendo também relativamente barato. Mas outros metais também podem ser usados, como por exemplo o Ru, Rh e o Co [69-72].

A termodinâmica da metanação segue então as seguintes reações, para a síntese de metano. A equação 15 representa a reação de Sabatier, a equação 16 a conversão mudança água-gás, e a equação 17 uma formulação para a reação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> [68].



As entalpias de reação são os valores aa 25 °C. A última equação é muitas vezes interpretada como a soma das outras duas, isto é, a metanação do CO<sub>2</sub> é alcançada pela conversão intermedia do CO. A equação (15) e (17) são fortemente exotérmicas e as reações estão todas em equilíbrio.

Visto que o CO e o CO<sub>2</sub> fazem parte do esquema reacional, dependendo das condições de operação também a reação de *Boudouard* pode ter de ser considerada como uma reação secundária indesejável, pois leva à formação de coque no reator, com a potencial desativação do catalisador (Equação 18) [68]:



O gás produto que sai do reator contém água, CO e CO<sub>2</sub> não convertidos misturados com o produto CH<sub>4</sub>. A composição do produto é influenciada pelos parâmetros de reação e também pelos tipos de reator utilizados. Adicionalmente, o catalisador usado influencia a cinética, a taxa de conversão, e a seletividade do processo.

Contudo, embora a conversão do H<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> permaneça inalterado, um número de diferenças específicas surge quando a metanação é adotada ao conceito PtG. A Figura 4 dá-nos uma visão esquemática de uma unidade de metanação química que é o coração do processo PtG [52]. Nesta é possível observar a unidade de eletrólise que fornece o H<sub>2</sub> necessário para a reação, e a unidade de obtenção de CO<sub>2</sub>, cuja combinação representa a alimentação ao reator químico onde ocorre a metanação química, que é operada continuamente a temperaturas e pressões elevadas. O armazenamento de H<sub>2</sub> é intermitente, dependendo das dimensões do tanque de armazenamento e das flutuações na eletrólise fruto da disponibilidade de energia renovável para ser usada no processos, como das necessidades de produção da metanação [73]. O mesmo acontece para o CO<sub>2</sub>, que também necessita de armazenamento, sendo que este é

efetuado por compressão. O  $H_2$  e o  $CO_2$  têm de ser comprimidos à pressão operacional do sistema de metanação. A eletrólise já é operada com pressões elevadas dependendo da tecnologia utilizada. Em contraste, as fontes de  $CO_2$  estão quase sempre à pressão atmosférica, e portanto, precisam de compressão.

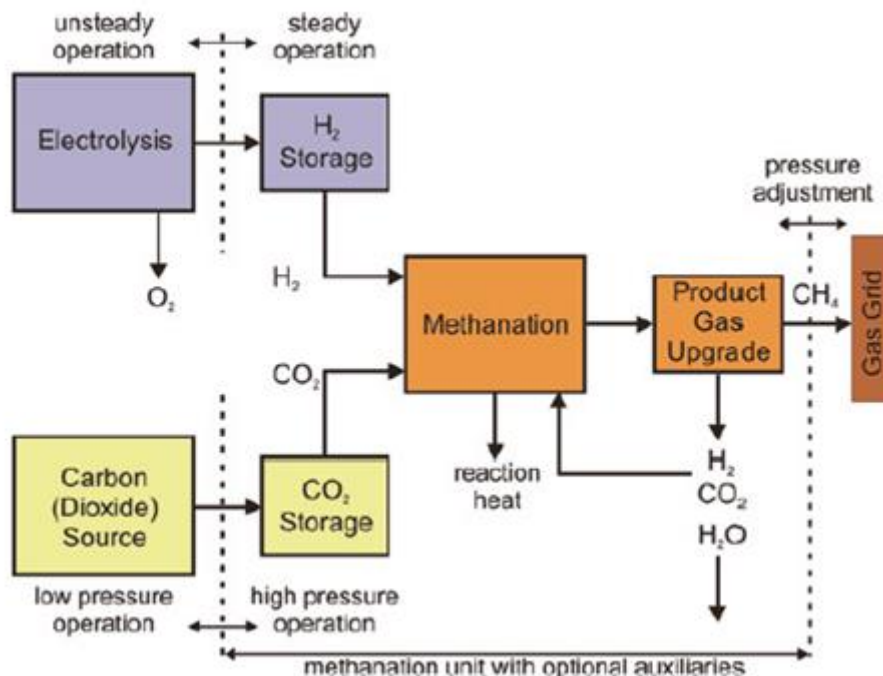


Figura 4 -Visão esquemática de uma unidade de metanação química no processo PtG [66]

#### 4.3.3 Tipo de reatores

No processo PtG podem ser usados reatores de leito fixo, reatores de leito fluidizado, e reatores de borbulhamento. Como as reações envolvidas são exotérmicas é necessário existir um controle apertado da temperatura de reação, de modo a evitar a degradação do catalisador e eventualmente situações de *runaway*.

Os reatores de leito fixo utilizam catalisadores, na forma de *pellets*, formando um meio poroso estático de preferência homogêneo. Devido às reações fortemente exotérmicas, as temperaturas dos gases pré-aquecidos de 250-300 °C aumentam significativamente. Dependendo da pressão de funcionamento as taxas de conversão e a seletividade diminuem para temperaturas superiores a 400-500 °C [66]. Por conseguinte, os processos de metanação em leito fixo ocorrem sempre numa cascata de reatores com arrefecimento a gás, reciclagem de gás e recuperação de calor de reação entre cada reator. O controlo da temperatura é importante para todos os tipos de leito fixo para evitar picos de temperatura locais no leito (pontos quentes) que podem resultar na destruição do catalisador e mesmo do reator (*runaway*). As limitações de transferência de massa entre os gases e o catalisador sólido são outra desvantagem, enquanto a abrasão do catalisador é comparativamente baixa, representando esse uma das principais vantagens dos reatores de leito fixo.

Os reatores de leito fluidizado são caracterizados por operarem a uma temperatura constante, resultado da alta turbulência associada ao movimento das partículas de catalisador. Este movimento pode gerar abrasão, tanto do catalisador como nos internos do reator, podendo levar a problemas de operação significativos. As principais vantagens deste conceito de reator são uma boa transferência de calor, o que permite um controle mais eficaz da temperatura, e uma elevada área de superfície específica do catalisador combinada com menores limitações de transferência de massa. Conseqüentemente, evitam-se as cascatas de reatores, resultando em sistemas mais simples em comparação com sistemas baseados em reatores de leito fixo [66].

Nas colunas de borbulhamento a introdução de um gás inerte numa fase líquida com partículas de catalisador suspensas promove a agitação e a turbulência, resultando numa temperatura de operação constante para todo o reator, e mantendo as elevadas taxas de transferência de calor. A abrasão do catalisador é menor face aos reatores de leito fluidizado. Este tipo de reatores possui a desvantagem de possuir uma resistência adicional à transferência de massa entre o catalisador sólido e os gases o que pode influenciar negativamente a cinética do processo global.

A composição típica do gás resultante do processo PtG é apresentada na Tabela 13 [51], possuindo entre os 50 aos 64 % de CH<sub>4</sub> [66].

*Tabela 13 - Composição típica do gás resultante do PtG*

Componente	Vol% <sub>db</sub>
Metano	98,7
Dióxido de carbono	0,8
Hidrogénio	0,5

#### **4.3.4 Formas alternativas do uso de CO<sub>2</sub> para formação de metano**

Atualmente estão a ser estudadas outras formas investigação de utilização do CO<sub>2</sub> para a obtenção de outros compostos químicos, como por exemplo de metano e mesmo outros compostos químicos.

Um exemplo é o processo da eletrocatalise [74-78], que consiste na redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> usando diretamente eletricidade, obtida por exemplo por via fotovoltaica, permitindo obter-se não somente metano como também outros combustíveis. Trata-se de uma tecnologia nova e em desenvolvimento, e que permite simplificar significativamente as tecnologias de produção anteriores, por exemplo tornando-as mais seguras pois a produção de Hidrogénio é feita in situ. Por outro lado, permite a utilização de processos mais compactos, resultando num produção e armazenamento de energia mais descentralizada [77].

Também estão a ser estudados outros processos que se baseiam na fotossíntese natural, onde se dá a conversão solar-química com uso de luz de  $H_2O$  mais  $CO_2$  para se obterem diversos compostos químicos como o metano. Neste processo existe a produção de  $H_2$  usando a luz solar para quebrar a molécula da água acoplados a um processo químico ou mesmo microorganismos para a produção de compostos químicos. Como os processos baseados na electrocatálise o nível de desenvolvimentos dos processos ainda se encontra no nível laboratorial, não sendo de se esperar processos industriais de produção de MR no curto prazo [78].

#### 4.4 Comparação das tecnologias

Visto que as tecnologias para a produção de MR são apenas três em número reduzido, e existem critérios que tornam as tecnologias não diretamente comparáveis, não é possível usar a metodologia AHP. No entanto, é possível comparar alguns aspetos das três tecnologias, o que é efetuado nas subsecções seguintes.

##### *Matérias primas*

A natureza das matérias primas disponíveis é o critério mais importante de seleção. Duas situações podem ocorrer, sendo ambas mutuamente exclusivas. Se a matéria prima for de origem biológica, como por exemplo resíduos orgânicos ou biomassa de origem florestal, apenas DA e gaseificação podem ser usados. Caso contrário é apenas possível usar PtG, o que envolve também obter o  $CO_2$  necessário e ter disponível a energia renovável para produzir o hidrogénio necessário. Assim, a DA e a gaseificação podem ser comparadas entre si. Entre termos de matéria prima, na DA é mais adequada a biomassa com elevada percentagem de água e valores baixos da razão C/N, como por exemplo resíduos orgânicos ou biomassa obtida de microalgas. A Gaseificação é mais adequada para matérias primas mais difíceis de serem degradadas por processos biológicos, como por biomassa com razões C/N elevadas ou materiais lignocelulósicos. Em contraste com a DA os produtos obtidos são mais difíceis de processar, e fortemente dependentes dos materiais processados e das condições operatórias.

##### *Facilidade de implementação do processo e custos*

No caso da DA, mesmo podendo ser necessário ajustar em alguns casos ambos os parâmetros, o processo é simples e robusto, no sentido em que é possível obter uma produção de metano consistente ao longo do tempo, facilitando a sua purificação para cumprir as exigências legislativas e aumentar o seu valor de mercado onde bons rácios entre a energia produzida e a energia dispendida no processo podem ser alcançados [40]. A facilidade de implementação do processo e disponibilidade de matéria prima em áreas agrícolas ou urbanas tem levado a um interesse redobrado na DA, como mostra o aumento de produção a uma escala europeia [67]. O baixo custo das matérias primas utilizadas na DA, em particular quando são resíduos, e os



custos baixos de investimento e/ou operação, tornam a DA um processo competitivo quando comparado com outros processos.

Em contraste com a DA, na gaseificação os produtos obtidos são mais difíceis de processar, e fortemente dependentes das características das matérias primas e das condições operatórias. Deste modo, o processo é mais complexo, resultando em custos de investimento e de operação muito altos [79], e os rácios de energia produzida sobre energia dispendida são mais baixos [40].

### **Impactos ambientais**

A DA possui um impacto ambiental positivo, pois permite reduzir o seu volume significativamente, normalmente mais de 90%, minimizando os resíduos a enviar para aterro. As lamas resultantes do processo podem ainda ser usadas, após um processo de tratamento e estabilização, como fertilizante ou incineradas para valorização energética. A gaseificação possui impactos positivos e negativos. Os impactos positivos são claramente a absorção do carbono existente na atmosfera, que ajuda claramente na redução das emissões de carbono. Alguns dos impactos negativos existentes da gaseificação em fases como implementação, crescimento e produção são a utilização em excesso de produtos químicos como fertilizantes e pesticidas, modificação das condições do habitat natural e compactação no solo [80].

## 5 Comparação do *Power-to-Gas* com outras tecnologias de armazenamento

### 5.1 Formas de armazenamento

O MR é um gás renovável que pode ser visto como representando uma forma de armazenamento de energia quando se usa energia renovável em excesso na sua produção. No geral, o armazenamento metano absorve energia em excesso e armazena-a por um determinado período de tempo. A sua utilização da variação das necessidades energéticas ao longo do tempo, pode ser quer seja de gás, calor ou eletricidade. Deste modo a sustentabilidade do MR é significativamente melhorada em termos económicos, permite reduzir o impacto ambiental e resulta mesmo em maiores benefícios sociais.

O armazenamento do MR pode ser competitivo em relação a outras formas de armazenamento disponível e, além disso, é capaz de compensar as flutuações causadas pelo não balanceamento entre a procura e a oferta de eletricidade renovável, em particular num contexto português devido aos sistemas de produção baseados em energia eólica. Assim, o armazenamento de energia é uma solução bastante promissora para a gestão da geração de energia quando a oferta é maior que a procura. Assim, ao armazenar energia quando ela está disponível e disponibilizá-la quando a produção não é suficiente para satisfazer a procura pode estabilizar a produção de energia, do mesmo modo que aumenta a fiabilidade das fontes de energia renováveis. Além do mais, o armazenamento da energia é a resolução para aumentar a resiliência e a eficiência dos sistemas de produção de energia renovável.

No entanto o armazenamento de energia usando metano deve ser economicamente justificável e ligado a benefícios reais integrado nos sistemas de energia atuais e futuros, em particular tomando em conta os sistemas de armazenamento já existentes. Deste modo, de seguida faz-se uma descrição das tecnologias de armazenamento atualmente existentes para a armazenagem de energia. Para armazenar a eletricidade gerada por fontes renováveis é necessária a sua conversão noutra forma de energia, como por exemplo energia mecânica ou química. O processo consiste em três etapas: carga, armazenamento e descarga. No primeiro passo acontece a absorção de energia elétrica das fontes, no segundo a conversão da energia elétrica noutros tipos de energia de modo a ser armazenada, e, por fim acontece a injeção da energia elétrica armazenada de volta para o sistema para ser usada [81].

A tecnologias de armazenamento de energia elétrica podem ser agrupadas em cinco grupos que são descritos de acordo com a Figura 5 e, de seguida, é feita uma análise detalhada de cada uma das tecnologias de armazenamento de energia elétrica. No Anexo 1, Tabelas 16 a 18 são

comparadas as várias tecnologias em vários aspetos, em particular a densidade de energia, a maturidade, as aplicações, a duração de armazenamento, a eficiência, os custos (incluindo os custos de capital de potência, de energias e os custos de manutenção e operação) e, por fim, os impactos ambientais [82-84].

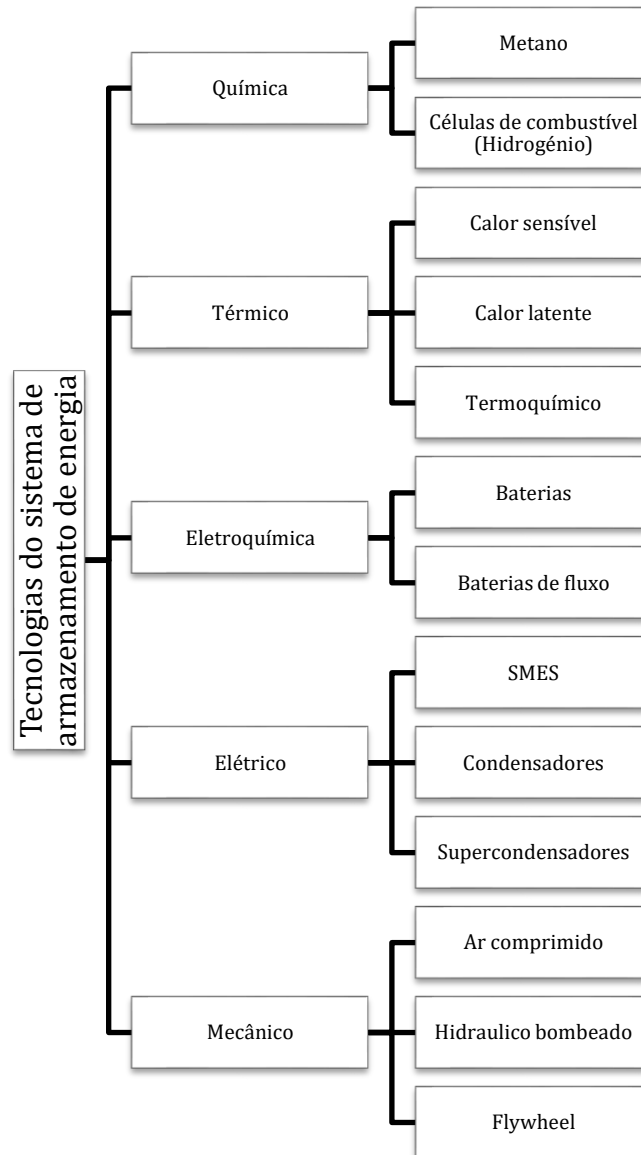


Figura 5-Diferentes tipos de tecnologias de armazenamento de energia

### 5.1.1 Armazenamento baseado em energia química

O armazenamento baseado em energia armazena eletricidade e calor nas ligações de compostos químicos (átomos e moléculas), para posterior utilização futura da energia [83].

Exemplos incluem as células de combustível podem funcionar, a eletrólise da água para produção de hidrogénio, e como já vimos anteriormente o processo PtG. Em relação à eletrólise, esta consiste em dois elétrodos estão ligados a uma fonte de corrente contínua (DC) em que uma tensão de célula elevada é aplicada à célula, de modo a permitir a ocorrência de

uma reação de redox. A reação redox produz  $O_2$  no ânodo (elétrodo positivo) e  $H_2$  no cátodo (elétrodo negativo) [85]. Utiliza-se uma membrana, normalmente, PEM para separar os compartimentos do  $H_2$  e do  $O_2$ . Após a purificação e armazenamento, o  $H_2$  pode ser usado para gerar calor ou eletricidade num motor de combustão interna ou numa célula de combustível. Esta tecnologia permite um armazenamento durante períodos longos e resulta em emissões poluentes para o ambiente [86].

O metano é outro tipo de armazenamento de energia química. O interesse do armazenamento de energia à base de metano aumentou devido à sua capacidade de efetivamente reduzir as emissões líquidas de carbono [87], e ser mais fácil de armazenar que outras opções, em particular o hidrogénio [84].

### 5.1.2 Armazenamento baseado em energia mecânica

Várias formas de armazenamento de energia mecânica existem: -se armazenamento hidráulico bombeado (PHS), ar comprimido (CAES), e armazenamento da energia cinética usando *flywheels* (FES).

O armazenamento hidráulico bombeado utiliza barragens e outros reservatórios, e representa uma forma de armazenamento de elevada densidade. O seu funcionamento é descrito da seguinte maneira: nos períodos em que a procura de eletricidade é menor que a oferta estações usam o excesso para bombear água do reservatório inferior para o superior. Quando a procura de eletricidade é superior à oferta a água vai fluir para fora do reservatório superior ativando as turbinas. Esta tecnologia é atualmente a mais usada para aplicações de alta potência (entre algumas dezenas de GWh até 100 MW). A eficiência desta tecnologia ronda os 65 a 80 %, dependendo das características do equipamento [88].

O armazenamento de energia por ar comprimido usa a energia elétrica produzida em excesso para comprimir o ar. A energia armazenada é recuperada expandindo o ar antes de alimentá-lo nas turbinas. O armazenamento de energia usando ar comprimido é conseguido a altas pressões (40-70 bars), e a temperaturas próximas do ambiente, o que significa menos volume e um reservatório de armazenamento menor. A eficiência estimada para esta tecnologia é de 70% [88].

A tecnologia *flywheel* consiste na conversão da eletricidade em energia cinética, que fica armazenada em cilindros giratórios suportados por rolamentos magnéticos e operando em vácuo para eliminar as perdas de atrito. São caracterizados por possuírem uma grande capacidade de ciclo, normalmente de 10000 a 100000 ciclos, e possui uma eficiência que ronda os 85% e que diminui razoavelmente ao longo do tempo não sendo, assim, um armazenamento para longo prazo.

### 5.1.3 Armazenamento baseados em energia eletroquímica

O armazenamento de energia eletroquímica também se designa em armazenamento em baterias, existindo diversos tipos classificadas normalmente de acordo com os compostos químicos envolvidas nas reações redox. Neste tipo de armazenamento de energia a energia química contida nas unidades é convertida diretamente em energia elétrica. As baterias são geralmente consideradas como representando uma alta densidade de energia, e uma tecnologia de baixa densidade de potência. Atualmente existem baterias de chumbo-ácido [81,89-90], baterias de níquel-cádmio [81-92], baterias de níquel-hidreto metálico, baterias de lítio e as baterias de fluxo. Este último tipo de baterias consiste num sistema de dois eletrólitos no qual os compostos químicos utilizados para armazenamento de energia estão em estado líquido, separadas por uma membrana. Atualmente, as baterias de fluxo superam as limitações dos anteriores, em particular a redução da capacidade de armazenamento ao longo do tempo resultado da carga e descarga da energia, em que as reações eletroquímicas criam compostos sólidos que são armazenados diretamente sobre os eletrodos em que se formam. A densidade de energia de tais sistemas é inteiramente dependente do volume do eletrólito a ser armazenado. A eficiência desta tecnologia ronda os 75 aos 85% [93].

### 5.1.4 Armazenamento baseado em energia térmica (TES)

O armazenamento térmico consiste na conversão de energia em gelo ou água quente. Existem dois tipos de sistemas dependendo se o armazenamento de baseia na utilização de calor sensível ou calor latente. O armazenamento através do uso de calor latente faz uso da energia envolvida nas transições de fase a temperatura constante, em particular de líquido para sólido e vice-versa, onde as transferências de calor entre o acumulador térmico e o ambiente exterior são feitas através de um fluido de transferência de calor. Por outro lado, o armazenamento térmico de calor sensível é conseguido aquecendo um material do meio (sódio, sal fundido, água pressurizada, etc.) que não muda de estado durante a fase de acumulação; O calor é então recuperado para produzir vapor de água, que impulsiona um sistema de alternador turbo [88]. Em termos de quantidade de energia armazenada os sistemas baseados em calor latente permitem densidades de armazenamento muito superiores.

### 5.1.5 Armazenamento em energia elétrica

O armazenamento elétrico pode ser realizado em três tipos de equipamentos: condensadores de dupla camada, nos supercondensadores de armazenamento de energia, e nos supercondutores magnéticos.

O armazenamento magnético supercondutor de energia (SMES) é efetuado induzindo uma corrente DC numa bobina de cabos supercondutores que operam a temperaturas baixas, dependendo o valor das características do material supercondutor usado. Essa corrente

aumenta quando está a carregar e diminui durante a descarga, e necessita de ser convertida corrente AC caso o objetivo seja a injeção na rede. A eficiência deste tipo de armazenamento ronda os 95 % para um ciclo de carga-descarga, e estes sistemas conseguem descarregar aproximadamente toda a energia armazenada [88-94].

Relativamente ao armazenamento de energia em supercondensadores, este é efetuado através da formação de um campo elétrico entre dois eletrodos. É o mesmo princípio físico dos condensadores, exceto que o material isolante é substituído por um condutor iónico eletrólito em que o movimento dos iões é feito ao longo de um eletrodo condutor com uma superfície específica muito grande. Os supercondensadores geralmente são muito duráveis, aproximadamente 8 a 10 anos, possuem eficiências de 95 %, e podem ser executados ciclos de carga ou descarga centenas de milhares de vezes sem perda apreciável de capacidade de armazenamento de energia [88]. Os supercondensadores representam uma tecnologia de armazenamento de energia de alta densidade de energia e baixa densidade de energia.

#### 5.1.6 Armazenamento híbrido

Existe também já um sistema de armazenamento de energia híbrido, que consistem na combinação de pelo menos duas tecnologias de armazenamento diferentes num único sistema, associando as vantagens de cada tecnologia de maneira a aumentar as suas eficiências e otimizar o desempenho do sistema [82]. Atualmente, existem já instalações piloto que utilizam em conjunto as tecnologias CAES e TES [95], outras com a combinação de supercondensadores e baterias [96] e, por último, a combinação do SMES com células de combustível a H<sub>2</sub> [97].

## 5.2 Comparação de tecnologias

Os critérios a selecionar para a aplicação do método AHP para a comparação das várias tecnologias de armazenamento devem tomar em conta vários aspetos, em particular quais são as necessidades do mercado, não somente ao nível técnico como também os níveis ambiental e social, e tomar em conta a maturidade das tecnologias, a sua disponibilidade, e gama de aplicações da energia armazenada. Todos estes fatores são relevantes para a escolha do sistema de armazenamento mais adequado para cada situação, e ajudam numa melhor compreensão e comparar as diversas tecnologias, pois não há nenhuma opção de armazenamento que cubra todas as necessidades. A análise realizada terá como fundamento uma pesquisa bibliográfica abrangente da literatura aberta, em particular de artigos científicos, livros e de algumas notas de aplicações industriais, apresentando-se as conclusões principais nas Tabelas 19 e 20 [61-63,78] que se encontram no Anexo 1. Os cálculos efetuados na aplicação da metodologia AHP podem ser encontrados no Anexo 6. De notar que para a realização desta comparação juntou-se num mesmo grupo as baterias e as baterias de fluxo, e noutra as técnicas de Thermal Energy Storage (TES). A descrição dos critérios escolhidos encontra-se detalhada seguidamente.

- **Capacidade de armazenamento**

Um dos critérios escolhidos é a capacidade de armazenamento, que se caracteriza pela quantidade de energia disponível do sistema após o seu carregamento. A capacidade de armazenamento é avaliada pela densidade do armazenamento de energia de uma tecnologia, expressa quase sempre como sendo a quantidade de energia que pode ser armazenada por unidade de volume, ou massa. Ou seja, os sistemas serão maiores ou mais pequenos dependendo da densidade de armazenamento de energia dos mesmos. Quanto maior densidade de armazenamento menos volume é necessário ocupar com a infraestrutura.

- **Robustez**

Outro critério relevante para a avaliação das tecnologias de armazenamento é a robustez da tecnologia, que é caracterizada pela duração de armazenamento, pela eficiência e pela vida útil deste. A duração de armazenamento dá-nos uma ideia sobre se o armazenamento ao longo do tempo é possível ou não, ou seja, a firmeza do mesmo. A eficiência é a relação entre a energia libertada e a energia armazenada, sendo que para um sistema ser realmente competitivo necessita de ter uma boa eficiência. Por outro lado, com uma maior eficiência menos energia é perdida durante o período/duração de armazenamento. O tempo de vida útil de uma tecnologia normalmente refere-se ao número de vezes que a unidade de armazenamento consegue armazenar e libertar a quantidade de energia para o qual foi concebido, habitualmente representado pelo número de ciclos de um sistema, sendo que um ciclo corresponde a uma carga e descarga.

- **Sustentabilidade**

O seguinte critério está relacionado com a Sustentabilidade, em particular os impactos económicos, ambientais e sociais associados à utilização de uma dada tecnologia. Os custos económicos de uma tecnologia dizem respeito aos custos de implementação, de manutenção e operação. Dentro deste subcritério dá-se mais importância aos custos, em particular de manutenção e operação, visto que é através destes que se mede a facilidade de operação, uma medida da robustez do sistema. Os custos ambientais normalmente não se conseguem determinar de forma inequívoca. No entanto, as diferentes tecnologias possuem diferentes impactos ambientais, dependendo este não somente da implementação da infra estrutura e equipamentos necessários para o armazenamento de energia, mas também da sua operação e desmantelamento final. De notar que o impacto ambiental não são somente as alterações provocadas no meio ambiente pelas diferentes técnicas de armazenamento, como também os potenciais impactos económicos e/ou sociais. Em relação aos impactos sociais, estes acabam por ser sempre positivos, ou seja, para além de estas tecnologias permitirem otimizar o sistema de energia elétrica e diminuir a dependência exterior de energia.

- ***Maturidade tecnologia/TRL***

A maturidade de uma tecnologia pode ser medida pelo índice de Nível de Preparação Tecnológica (TRL). Este permite determinar o grau de maturidade tecnológica de uma tecnologia através de uma escala de 1 a 9, onde 1 significa que a tecnologia ainda está num nível básico em termos de tecnologia e conhecimento, e 9 representa uma tecnologia já testada e com um nível de tecnologia/conhecimento em que já existe aplicações em larga escala e é possível fazer o seu *scale-up*. A maturidade de uma tecnologia não se enquadra no critério de robustez pois existem tecnologias que podem ser pouco maduras e altamente robustas.

- ***Flexibilidade de aplicações***

A flexibilidade de aplicações é uma medida da gama de aplicações nas quais a energia armazenada pode ser utilizada. Uma tecnologia que permite diversas aplicações possui mais interesse que outra na qual as aplicações da energia armazenada sejam limitadas. Por outro lado, quantas mais aplicações potenciais da energia armazenada uma tecnologia tiver menor serão os seus custos.

De seguida, é necessário fazer uma priorização de critérios através de uma matriz comparação, de acordo com os valores dados pela Tabela Fundamental de Saaty. Normalmente, as avaliações possuem sempre um carácter subjetivo, contudo tentar-se-á ser o mais objetivo possível.

Existem três critérios que obrigatoriamente necessitam de ter a mesma importância, visto que uma tecnologia para ser fiável e ser considerada entre as melhores necessita de ter uma grande capacidade de armazenamento, um bom nível de robustez, e possuir um custo acessível comparado com os seus impactos ambiental e na sustentabilidade. De notar que, mesmo que uma tecnologia não cause impactos ambientais na sua produção, a produção e implementação da tecnologia envolverá sempre algum custo ambiental e monetário. Assim, os custos associados às diversas tecnologias influenciarão o preço que o consumidor terá de pagar, o que pode influenciara maior ou menor aceitação de uma dada tecnologia.

A maturidade/TRL de uma tecnologia e a flexibilidade de aplicações são dois critérios importantes, mas de segundo plano face aos anteriores. A maturidade/TRL possui maior peso que a sua flexibilidade de aplicações, visto que a maturidade afetará a capacidade de a tecnologia ser lançada no mercado e usada na prática. A matriz de comparação obtida para os vários critérios encontra-se na Tabela 28, Anexo 6.

De seguida, na Tabela 14 é apresentado o vetor de prioridade relativo para cada um dos critérios de armazenamento. No Anexo 6 são apresentados os detalhes de cálculo e na Tabela 29 é apresentada a matriz normalizada.



Tabela 14 - Peso relativo para cada critério de comparação

<b>Critério</b>	<b>Peso relativo</b>
<b>Capacidade armazenamento</b>	0,295
<b>Robustez</b>	0,295
<b>Custos/Impactos ambientais e de sustentabilidade</b>	0,258
<b>Maturidade/TRL</b>	0,102
<b>Flexibilidade de aplicações</b>	0,049

Após efetuados os cálculos, a razão de consistência calculada possui um valor de 0,10 o que denota que os pesos estabelecidos apresentam consistência adequada e a análise elaborada é sólida. A próxima parte do problema consiste na comparação das alternativas com os diferentes critérios. Ou seja, após definidos os vetores de pesos dos critérios e o vetor de pontuações das alternativas em relação aos critérios cada alternativa receberá uma pontuação através de uma função de valor aditiva. As alternativas com maior valor serão as preferíveis, de acordo com o método. É necessário fazer uma matriz comparação para cada critério e para todas as alternativas, e calcular o respectivo peso para cada uma. Os resultados são apresentados desde a Tabela 31 à Tabela 35, Anexo 6. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 36, Anexo 6.

Para a comparação das tecnologias relativamente ao critério “Capacidade de armazenamento” recorreu-se ao parâmetro da densidade de energia de cada uma das tecnologias, Tabela 16, Anexo 1. Para uma determinada quantidade de energia, quanto maior a densidade de energia, menor será o volume do sistema de armazenamento de energia necessário. A informação obtida na literatura mostra que a tecnologia que possui melhor capacidade de armazenamento são as células de combustível ( $500-3000 \text{ Wh L}^{-1}$ ), seguida do PtG com uma densidade energética de  $2,7$  a  $1200 \text{ Wh L}^{-1}$ . A que possui a pior densidade de energia, ou seja, a que necessita de um maior volume, é a PHES, como já era de esperar pela enorme dependência de grandes instalações, assim como o CAES. O peso máximo foi então dado às células de combustível e o mínimo ao PHES. O resultado apresenta-se na Tabela 21 do Anexo 1.

Para a construção da matriz de comparação do critério “Robustez” foi preciso analisar e dar mais valor a uns subcritérios que a outros, de modo a ser possível avaliar o peso deste critério como um todo. Para caracterizar a robustez analisa-se a duração do armazenamento, a eficiência e a vida útil da tecnologia (Tabela 16, Anexo 1). Tendo em conta que a vida útil de uma tecnologia está muito associada à utilização das tecnologias, deu-se menos importância a este subcritério. Assim, os subcritérios duração do armazenamento e eficiência foram mais valorizados, acabando por ter o mesmo peso na avaliação deste critério. Sendo assim, sabe-se

que para um sistema de armazenamento ser o mais eficiente possível ele deve possuir uma boa duração de armazenamento e a maior eficiência possível. Através da Tabela 19, Anexo 1, podemos observar que o PHES, o CAES, o PtG e as células de combustível são as tecnologias que possuem duração de longo prazo (que vai de horas até meses). Quanto à eficiência, o FES e o SMES são os que possuem as eficiências mais altas, 90-95% e 95-98% respectivamente. No entanto possuem uma duração de armazenamento de curto prazo (de segundos a minutos), o que é desvantajoso. Para uma melhor gestão dos pesos de cada subcritério atribuímos um maior peso às opções que possuem elevada duração e uma eficiência razoável, superior a 70%. Essas tecnologias correspondem ao PHES e pelo PtG. A alternativa com menor peso é atribuída ao TES pois possui eficiências relativamente baixas (30-60%) e uma duração de armazenamento de curto duração. A partir daí, elaborou-se uma comparação entre as tecnologias tendo como base os máximos e os mínimos definidos (Tabela 19, Anexo 1).

De seguida, foi preciso avaliar o critério “Custos de sustentabilidade”. De acordo com o que foi dito na definição do critério, os subcritérios com mais peso serão o “Custo de manutenção e operação” e os “Impactos ambientais”. As tecnologias que oferecem menor impacto ambiental segunda a Tabela 17, Anexo 1, são o FES, o SMES, a TES e o PtG, visto que possuem impactos locais, e as tecnologias não utilizam compostos perigosos/tóxicos ou materiais com recursos naturais limitados, como é o caso de alguns tipos de baterias (por exemplo Li). Tomando em conta estes aspetos, as tecnologias com maior impacto negativo no ambiente são as baterias, o CAES, o PHES, e os condensadores. Em relação às baterias existem problemas significativos de reciclagem e disposição dos materiais usados, como por exemplo o lítio no caso das baterias iões Lítio, e o chumbo no caso das baterias chumbo-ácido. Em relação ao CAES, além do fato de necessitar de um local seguro e robusto para armazenar o ar comprimido, e ser necessário um sistema para haver a extração da energia armazenada, pode levar à libertação de emissões inimigas para o ambiente, especialmente se for usado algum combustível fóssil. O PHES pode ter impactos ambientais significativos nos locais de implementação. Por fim, os condensadores também possuem alto impacto ambiental potencial devido ao uso de ácido sulfúrico, e um risco de operação significativo. Relativamente aos custos de operação e manutenção as opções mais económicas são as células de combustível. O PHES apesar de ter um custo de manutenção e operação baixo é desvantajoso pois possui um custo de investimento muito elevado para a sua construção. As tecnologias mais caras são as baterias, sendo que para as baterias de fluxo ainda não existir nenhuma informação para esta, resultado do seu grau baixo de desenvolvimento. Em relação à tecnologia PtG prevê-se um custo elevado, visto normalmente a sua instalação corresponder a unidades de processos químicos. A comparação entre as várias tecnologias é apresentada na Tabela 20, Anexo 1.

A análise do quarto critério diz respeito à maturidade de cada opção tecnológica avaliada pelo respetivo índice de TRL. Estas foram agrupadas em quatro grupos, da menor para o maior nível de maturidade: em desenvolvimento, em demonstração, em comercialização e, por último, o estado maturo. De acordo com a Tabela 21 do Anexo 1 a tecnologia mais avançada tecnologicamente, o PHES, possui um índice de TRL de 9 (o máximo) sendo, assim, a mais madura. Foram consideradas como tecnologias menos avançadas as células de combustível, o PtG, e os condensadores.

Por último, foi necessário avaliar do critério do gama de aplicações para a energia armazenada. Tomando em conta a informação disponível na literatura [61], concluiu-se que a tecnologia que possui um maior número de aplicações são as células de combustível, as baterias de fluxo, e o PtG. As que menos aplicações possuem são o TES e o PHES.

Os resultados da análise encontram-se na Tabela 15, em que se pode observar que é a tecnologia PHES, Armazenamento hidráulico bombeado, a melhor opção. A tecnologia PtG foi classificada em quarto lugar, o que, visto ser uma tecnologia em desenvolvimento, é promissor e suporta a conclusão de que o PtG tem um papel importante no desenvolvimento e implementação em futuros sistemas de geração de energia renovável.

*Tabela 15 - Resultado da análise AHP com as prioridades para cada tecnologia de armazenamento*

<b>Tecnologia</b>	<b>Prioridades compostas</b>
PHES	25,27
Células de Combustível	19,14
TES	19,13
PtG	14,66
Baterias	11,93
SMES	4,68
CAES	2,83
FES	1,20
Condensadores	1,15

## 6 Conclusões

Neste trabalho foram analisadas e comparadas as tecnologias existentes para a produção de metano renovável: DA, Gaseificação e PtG. Foi tomado em conta toda a cadeia de produção, desde a obtenção das matérias primas até à purificação do metano para posterior distribuição e utilização. O estudo permitiu concluir que a escolha do processo depende em grande medida da natureza da matéria prima disponíveis, em particular se for de origem orgânica ou não. Para o primeiro caso, que corresponde à DA e gaseificação, o rácio C:N e a maior ou menor facilidade de degradação do material usando micro organismos são os fatores chave na escolha do processo. Para o PtG a disponibilidade de energia renovável, em particular eletricidade gerada em excesso, e de fontes de CO<sub>2</sub> são determinantes para a sua implementação, mas em comparação com DA e gaseificação as matérias primas são mais abundantes.

A tecnologia PtG pode ser vista também como uma tecnologia para o armazenamento de energia, e foi comparada com nove tecnologias de armazenamento de energia usando a metodologia de avaliação multicritério AHP. Os resultados permitiram concluir que o PtG é a quarta tecnologia em termos de preferência. No entanto, sendo uma tecnologia em desenvolvimento e que permite aumentar a eficiência e a competitividade de outras fontes de energia renovável, reduzindo simultaneamente as emissões líquidas de carbono, é de se esperar que a PtG irá desempenhar um papel significativo no futuro.

Relativamente aos objetivos deste trabalho todos eles foram realizados e, de encontro às limitações e trabalhos futuros, uma análise de sensibilidade seguida do método AHP poderia ter sido realizada com o intuito de reduzir a incerteza contudo, a falta de dados para a sua realização restringiu a sua realização.

Em suma, o objetivo de diminuição da pegada carbónica, da diminuição dos GEE, ou seja, dos impactos ambientais negativos passam pela cada vez mais frequente utilização e produção via energia renováveis que possuem um carácter mais limpo face à utilização dos combustíveis fósseis com rumo a um planeta que possua como regra básica a sua sustentabilidade.

Como apreciação final, o trabalho permitiu aprender sobre as formas de produção do metano renovável e armazenamento de energia, permitindo o conhecimento de como estas poderiam ser avaliadas e comparadas entre si usando uma avaliação multicritério.



## Referências

- [1] B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (2007). *Mitigation Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [2] Fichas técnicas sobre a União Europeia (2017) *Energias Renováveis*, Disponível em: [http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/pt/FTU\\_5.7.4.pdf](http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/pt/FTU_5.7.4.pdf). [29-5-2017].
- [3] Jornal Oficial da União Europeia (2009) *Diretiva 2009/28/CE do parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009*, Disponível em: [https://www.portugal2020.pt/Portal2020/Media/Default/Docs/Legislacao/Nacional/Diretiva UE2012\\_27.pdf](https://www.portugal2020.pt/Portal2020/Media/Default/Docs/Legislacao/Nacional/Diretiva UE2012_27.pdf). [28-5-2017].
- [4] Portal do Estado do Ambiente, Portugal (2017) *Energia e Clima - Energias renováveis*, Disponível em: <https://rea.apambiente.pt/node/104>. [28-5-2017].
- [5] Jornal Oficial da União Europeia (2009) *Diretiva 2009/33/CE do parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009*, Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0033&from=EN>. [31-6-2017]
- [6] Almeida, Carlos. (2015). *Estado atual do setor das energias renováveis em Portugal*. Direção Geral de Energia e Geologia. Estoril.
- [7] Pordata, Base de Dados Portugal Contemporâneo (2017) Venda de combustíveis para consumo - Portugal. Disponível em: [www.pordata.pt/Portugal/Venda+de+combust%C3%ADveis+para+consumo-1131](http://www.pordata.pt/Portugal/Venda+de+combust%C3%ADveis+para+consumo-1131). [29/5/2017]
- [8] Agência Portuguesa do Ambiente (2015) 21ª Conferências das Partes da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (COP21). Através de: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=81&sub2ref=1251>. [30-6-2017]
- [9] Berner HJ, Bargende M (2000) Innovative Fahrzeugantriebe—Erdgas als alternativer Kraftstoff—ein U`berblick. VDI-Gesellschaft Fahrzeug- und Verkehrstechnik, Dresden
- [10] EPA, United States Environment Protection Agency (2016) *Climate Change Indicators: Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases*. Através de: <https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-atmospheric-concentrations-greenhouse-gases>. [27-6-2017]
- [11] Basshuysen, R. (2015). *Natural Gas and Renewable Methane for Powertrains: Future Strategies for a Climate-Neutral Mobility*. Springer Fachmedien Wiesbaden. Suíça.
- [12] Bohrmann G, Kuhs WF (2006) Gashydrate der Meeresböden: Methanspeicher im Ozean, Geofokus Artikel. GMit 23:8-18

- [13] BFE (2012) Harmonization and extension of the bioenergy inventories and assessment. Bundesamt für Energie (Hrsg.), Bern. Através de: [http://www.empa.ch/plugin/template/empa/\\*/125527](http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/125527). [29-6-2017]
- [14] Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos, Fernando António Castilho Mamede dos Santos. (2015). *O Combustível Hidrogénio*. Educação, ciência e tecnologia. Através de: <http://www.ipv.pt/millennium/Millennium31/15.pdf>. Instituto Politécnico de Viseu.
- [15] Patrizio, P., Leduc, S., Chinese, D., Dotzauer, E., Kraxner, F. (2015). *Biomethane as transport fuel - A comparison with other biogás utilization pathways in northern Italy*. Em: Applied Energy.
- [16] Costamilan, L. (2009) *Gás Natural: Evolução e Perspectivas*. Revista Interesse Nacional. Brasil.
- [17] Energy Information Administration (2009) *Natural Gas Consumption by End Use*. Através de: [https://www.eia.gov/dnav/ng\\_cons\\_sum\\_dcu\\_nus\\_m.htm](https://www.eia.gov/dnav/ng_cons_sum_dcu_nus_m.htm). [14-6-2017]
- [18] GM Green Methane (2013) *Applications of the Biomethane*, Disponível em: <http://www.gm-greenmethane.it/en-us/applications>. [24-5-2017].
- [19] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. (2017) Disponível em: <http://www.din.de/en/standards/din-51624/104466710>. [13 de Maio de 2017].
- [20] Methania (2015) Biogas Applications. Disponível em: <http://www.methania.com/biogas-applications/>. [15/6/2017].
- [21] BioEnergy Consult: Powering Clean Energy Future (2015). *Trends in utilization of Biogas*. Disponível em: <https://www.bioenergyconsult.com/tag/applications-of-biogas/>. [15/06/2017]
- [22] A. Galvagno; V. Chiodo; F. Urbani; F. Freni (2013). *Biogas as hydrogen source for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy; Volume 38, Issue 10, 1 April 2013
- [23] Almeida, E., Dunham, F., Bomtempo, J., Bicalho, R. (2009) Processos de produção de combustíveis sintéticos: Análise das trajetórias tecnológicas. Rio de Janeiro
- [24] Billig, E. Thrēna, D. (2016) Evaluating of biomethane technologies in Europe - Technical concepts under the scope of a Delphi-Survey embedded in a multicriteria analysis. Em: Energy. Alemanha.
- [25] R. Saaty, "The analytic hierarchy process—what it is and how it is used," *Mathematical Modelling*, vol. 9, pp. 161-176, // 1987
- [26] Silva, S., Azevedo, C., Meza, E., Vianna, D., Vianna, M. 2007. *Aplicação do método de análise hierárquica (AHP) para seleção de um sistema de software de gestão previdenciária para um instituto de previdência social*. Congresso Nacional de Excelência em Gestão.

- [27] GOMEDE et. Al. 2012. *Utilizando o Método Analytic Hierarchy Process (AHP) para Priorização de Serviços de TI: Um Estudo de Caso*. Everton Gomedede.
- [28] Appels, L. Baeyens, J. Degreve, J. Dewil, R. (2008) *Principles and potential of anaerobic digestion of waste-activated sludge*. Em: Progress in Energy and Combustion Science. Bélgica.
- [29] Baxter, D. Murphy, J. Wellinger, A. (2013) *The biogás handbook: Science, production and applications*. Woodhead Publishing Limited. Filadelfia.
- [30] Zhang, Q., Hu, J., Lee, D. (2016). *Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates*. Em: Renewable Energy. China.
- [31] The Official Information Portal on Anaerobic Digestion (2017) *Feedstocks*. Através de: <http://www.biogas-info.co.uk/about/feedstocks/>. [29-6-2017]
- [32] Sustainable Energy Authority of Ireland's (2017). *Gas Yields Table*. Através de: [http://www.seai.ie/Renewables/Bioenergy/Bioenergy\\_Technologies/Anaerobic\\_Digestion/The\\_Process\\_and\\_Techniques\\_of\\_Anaerobic\\_Digestion/Gas\\_Yields\\_Table.pdf](http://www.seai.ie/Renewables/Bioenergy/Bioenergy_Technologies/Anaerobic_Digestion/The_Process_and_Techniques_of_Anaerobic_Digestion/Gas_Yields_Table.pdf). [29-6-2017]
- [33] Renac - Renewables Academy, Biogas Technology and Biomass, available at [www.renac.de/fileadmin/renac/Bioenergy\\_ENG\\_final.pdf](http://www.renac.de/fileadmin/renac/Bioenergy_ENG_final.pdf).
- [34] Bischofsberger et al. 2005. *Anaerobic Municipal Wastewater Treatment -Comparison and Assessment of Different Design Approaches for UASB-Reactors*. Alemanha.
- [35] Schttauer e Weiland. 2004. *Biogas production from maize and clover grass estimated with the methane energy value system*. Áustria.
- [36] Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mayer, K., Gruber, L. (2007) Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. Em: Agriculture, Ecosystems and Environment. Áustria.
- [37] Bischofsberger et al. (2005). *The biogas handbook: Scienc, Production and Applications*. Technology and Engineering.
- [38] Braun, 1982; Speece, 1996. *Anaerobic digestion: a multi-faceted process for energy, environmental management and rural development*. Springer.
- [39] Croce, S., Wei, Q., D'Imporzano, G., Dong, R., Adani, F. (2016) *Anaerobic digestion of straw and corn stover: The effect of biological process optimization and pre-treatment on total bio-methane yield and energy performance*. Em: Biotechnology Advances.
- [40] Friedrichs , G., Hartmann, U., Kaesler , H., Zingrefe, H. ( 2003 ) *Biogas - M ö glichkeiten und Voraussetzungen der Einspeisung in die Netze der ö fffentlichen Gasversorgung, Gas , Erdgas* 144 pp. 59 - 65



- [41] Steinhauser, A., Deublin, D. (2011) *Biogas from Waste and Renewable Resources*. 2ª Edição. Alemanha.
- [42] Ryckebosch et al. 2011. *Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region*. Chemical Engineering Transactions. República Checa.
- [43] Molinoa, A. Chianese, S. Musmarra, D. (2016) *Biomass gasification technology: The state of the art overview*. Em: Journal of Energy Chemistry. Itália.
- [44] Basshuysen, R.(2016) *Natural Gas and Renewable Methane for Powertrains Future Strategies for a Climate-Neutral Mobility*. Springer. Alemanha.
- [45] Schildhauer, T. Biollaz, S. (2016) *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and POWER-TO -GAS Applications*. John Wiley & Sons, Inc. Nova Jérсия.
- [46] Rhyner U. Reactive Hot Gas Filter for Biomass Gasification. Report 21102. ETH Zürich,Zurich, p. 160; 2013.
- [47] K.Qian, A.Kumar, K.Patil, D.Bellmer, D.Wang, W.Yuan, R.L.Huhnke, *Energies*6 (2013) 3972-3986.
- [48] Y.Wu,W.Yang ,W.Blasiak, *Energies*7 (2014) 2107-2122.
- [49] Wang, S., Bi, X., Wang, S. (2015). *Thermodynamic analysis of biomass gasification for biomethane production*. Em: Energy. Canadá.
- [50] Heidenreich,S., Foscolo, P. (2015). *New concetps in biomass gasification*. Em: Progress in Energy and Combustion Science. Alemanha.
- [51] Schildhauer, T. Biollaz, S. (2016) *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and POWER-TO -GAS Applications*. John Wiley & Sons, Inc. Nova Jérсия.
- [52] Brandin J, Tuner M, Odenbrand I. Small scale gasification: gas engine CHP for biofuels. Swedish Energy Agency Report; 2010., [http://ieatask33.org/app/webroot/files/file/publications/new/Small%20Small\\_scale\\_gasification\\_overview.pdf](http://ieatask33.org/app/webroot/files/file/publications/new/Small%20Small_scale_gasification_overview.pdf) [1 de Maio de 2017]
- [53] Dou B, Wang C, Chen H, Song Y, Xie B, Xu Y, et al. Research progress of hot gas filtration, desulphurization and HCl removal in coal-derived fuel gas: A review. *Chemical Engineering Research and Design* 90(11):1901-1917; 2012
- [54] Aravind PV, de Jong W. Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for solid oxide fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science* 38: 737-764; 2012.

- [55] Stevens DJ. Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems. Pacific Northwest National Laboratory for US DOE, NETL, Richland, Washington; 2001.
- [56] Eibold H, Hornung A, Seifert H. HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis. *Powder Technology* 180: 265-270; 2008.];
- [57][Rhyner U. Reactive Hot Gas Filter for Biomass Gasification. Report 21102. ETH Zürich,Zurich, p. 160; 2013.
- [58] Woolcock PJ, Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy* 52: 54-84; 2013
- [59] CCEM. Second Generation biogas. New Pathways to efficient use of Biomass. Final Report. Swiss Competence Center for Energy and Mobility, Zurich; 2012.
- [60] Kothandaraman A. Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA; 2010.
- [61] Kozak F, Petig A, Morris E, Rhudy R, Thimsen D. Chilled ammonia process for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 1: 1419-1426; 2009.
- [62] Gandhidasan P. Parametric analysis of natural gas dehydration by a triethylene glycol solution. *Energy Sources* 25(3): 189-201; 2003.
- [63] Gassner M, Baciocchi R, Maréchal F, Mazzotti M. Integrated design of a gas separation system for the upgrade of crude SNG with membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48(9): 1391-1404; 2009.
- [64] Li S, Martinek JG, Falconer JL, Noble RD. High-pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using SAPO-34 membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44(9): 3220-3228; 2005.
- [65] Alamia A. Thermo-Economic Assessment of CO<sub>2</sub> Separation Technologies in the Framework of Synthetic Natural Gas (SNG) Production. Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden; 2010.
- [66] Lehner, M.,Tichler, R., Steinmuller, H., Markus, K. (2014) Power-to-Gas: Technology and Business Models, Áustria, Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London
- [67] Chen et al. 2016; Goeppert et al. 2014; SETIS - Strategic Energy Technologies Information System 2016
- [68] Gotz, M., Lefebvre, J., Mors, F., Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., Kolb, T. (2016) Renewable Power-to-Gas: A Technological and economic review. Em: Renewable energy.
- [69] Günter Cerbe, Grundlagen der Gastechnik : Gasbeschaffung, Gasverteilung, Gasverwendung, 7., vollst. neu bearb. Aufl. ed., Hanser, München, 2008, ISBN 3-446-41352-9.

- [70] S.-I. Fujita, N. Takezawa, Difference in the selectivity of CO and CO<sub>2</sub> methanation reactions, *Chem. Eng. J.* 68 (1997) 63e68, [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00074-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00074-0)
- [71] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel, *J. Catal.* 77 (1982) 460e472, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90186-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(82)90186-5).
- [72] K. Müller, M. St€adter, F. Rachow, D. Hoffmannbeck, D. Schmeißer, Sabatierbased CO<sub>2</sub>-methanation by catalytic conversion, *Environ. Earth Sci.* (2013) 1e8, <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-013-2609-3>.]
- [73] Schaub et al. 2014. *Biomass Gasification for Synthesis Gas Production and Applications of the Syngas*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment.
- [74] Li, W. (2010). Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and methane at an immobilized cobalt protoporphyrin. Departamento de Engenharia Química. Universidade Tecnológica de Michigan. Houghton.
- [75] Phys.org - New and Articles (2017) Carbon dioxide captured from air can be directly converted into methanol fuel. Através de: <https://phys.org/news/2016-01-carbon-dioxide-captured-air-.methanol.html>
- [76] S. Hernandez, M. A. Farkhondehfal, F. Sastre, M. Makkee, G. Saracco and N. Russo,. *Green Chemistry* (2017). Syngas Production from Eletroquemical Reduction of CO<sub>2</sub>: Current Status and Prospective Implementation.
- [77] Zhang, S., Kang, P., Bakir. M., Lapidés. AM,, Dares. CJ,, Meyer, TJ. (2015). Polymer-supported CuPd nanoalloy as a synergistic catalyst for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. *Proc Natl Acad Sci U S A*.
- [78] Nicholasa, E., Gallagherec, J., Liua, C., Sua, Y., Resascoe, J., Yua, Y., Sunf, Y., Yanga, P., Change, M., Change, C. (2015). Hybrid bioinorganic approach to solar-to-chemical conversion. Universidade de Rochester, Rochester, New York.
- [79] Worley and Yale. 2012. *Biomass Gasification Technology Assessment*. Atlanta, Georgia.
- [80] Estudo da Viabilidade Técnica, Económica e Ambiental referentes à produção de Energia Elétrica a partir de Biomassa de Resíduos Agrícolas. Através de: <http://revistaea.org/artigo.php?idartigo=1205>
- [81] Palizban, O., Kimmo Kauhaniemi, K. (2016) Energy storage systems in modern grids—Matrix of technologies and applications. *Em: Journal of Energy Storage*.

- [82] Luo, X., Wang, J., Dooner, M., Clarke, J. (2015) Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. Em: School of Engineering, The University of Warwick, Coventry
- [83] KTH-Industrial Engineering and Management. (2016). Energy technology comparison. Energy Technology EGI-2016
- [84] Johanna Gustavsson. (2016). Energy storage technology comparison. KTH-Industrial Engineering and Management.
- [85] Emile Tabu Ojong and Jürgen Garche Tom Smolinka, "Hydrogen Production from Renewable EnergiesdElectrolyzer Technologies ," in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Durham, United States: Elsevier, 2014, pp. 103-128.
- [86] Garyfallos Arabatzis Grigorios L. Kyriakopoulos, "Electrical energy storage systems in electricity generation: Energy policies, innovative technologies, and regulatory regimes," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , vol. 56, pp. 1044-1067, Dezembro. 2015, [www.elsevier.com/locate/rser](http://www.elsevier.com/locate/rser).
- [87] Liuzhen Bian, Lijun Wang, Ning Chen, Hailei Zhao, Fushen Li, KuoChih Chou Zhiyuan Chen, "Effect of hydrogen and carbon dioxide on the performance of methane fueled solid oxide fuel cell," *International journal of hydrogen energy*, vol. 41, pp. 7453-7463, Abril. 2016.
- [88] Ibrahim, H., A. Ilinca, A., Perron, J. (2008). Energy storage systems—Characteristics and comparisons. Em: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- [89] A.P. Alto, Valve Regulated Lead Acid (VRLA) Battery Qualification Assessment Electrical Power Research Institute (2009).
- [90] D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J.Garcher, C.D. Parker, Valve-regulated lead-acid batteries: Access Online via Elsevier (2004).
- [91] J. Baker, New technology and possible advances in energy storage, *Energy Policy* vol. 36 (2008) 4368-4373.
- [92] C.J. Rydh, M. Karlström, Life cycle inventory of recycling portable nickel-cadmium batteries, *Res. Conserv. Recycl.* 34 (2002) 289-309.
- [93] Nair, N., Garimella, N. (2010) *Battery energy storage systems: Assessment for small-scale renewable energy integration*. Em: Energy and Buildings. Nova Zelândia.
- [94] Anzano JP, Jaud P, Madet D. Stockage de l'é lectricite ´ dans le syste `me de production e ´ lectrique. *Techniques de l'inge ´nieur, traite ´ de Ge ´nie E ´ lectrique D4030*; 1989.
- [95] ] Finkenrath M, Pazzi S, D'Ercole M. Status and technical challenges of advanced Compressed Air Energy Storage (CAES) technology. In: *Int. workshop on environment and alternative energy*; 2009.

[96] The future role for energy storage in the UK main report. Energy Research Partnership (ERP) technology report [published June 2011].

[97] Fairweather AJ, Stone DA, Foster MP. Evaluation of UltraBattery™ performance in comparison with a battery-supercapacitor parallel network. J Power Sources 2013;226:191-201.

## Anexo 1 Propriedades e comparação das tecnologias de armazenamento

Tabela 16 - Tabela das propriedades das tecnologias de armazenamento

	Densidade energia (Wh/L)	Maturidade	Número aplicações	Duração armazenamento	Eficiência ciclo, %
PHS	0,5-2	Maturo	7	Horas-meses (longo prazo)	70-87
CAES	2,0-6	Comercializado	12	Horas-meses (longo prazo)	42-70
FES	20-80	Comercializado Inicialmente	15	Segundos-minutos (curto prazo)	90-95
Baterias/Baterias fluxo	15-500	Demonstração/comercialização/Maturo	24	Minutos-dias/horas-meses	60-90
Condensadores/Super	0,05-30	Em desenvolvimento/Comercializado	11	Segundos-horas ~5h (curto prazo)	60-97
SMES	0,2-6	Demonstração/comercialização inicialmente	11	Minutos-horas <1h (curto prazo)	95-98
Células combustível	500-3000	Em desenvolvimento	18	Horas-meses (longo prazo)	20-66
TES	80-500	Comercializado	4	Minutos-dias/Minutos-meses	30-60
Power to Gas	2,7-1200	Em desenvolvimento	19	Minutos-meses (longo prazo)	30-75

Tabela 17 - Continuação das propriedades das tecnologias de armazenamento

	Custo de capital de potência (€ kW <sup>-1</sup> )	Custo de capital de energia (€ kWh <sup>-1</sup> )	Custo manutenção e operação € kW <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>	Impactos
PHS	1793,16-3855,29	4,48-89,66	2,69	Pode ser perigoso para natureza do local e devido ao tamanho
CAES	358,63-1389,70	1,79-224,14	17,04-22,41	Esgotos do combustível afetam o meio ambiente até certo ponto
FES	224,14-313,80	896,58-12553,11	17,93	Impacto ambiental baixo
Baterias/Baterias fluxo	179,31-3586,32	44,83-2241,45	17,93-71,73	Problemas de eliminação química
Condensadores/Super	89,66-403,46	268,97-1793,16	5,38-11,66	Problemas de eliminação química
SMES	179,32-438,43	896,58-8965,79	16,59	Pouco impacto ambiental
Células combustível	448,29-2689,74	2,0-15	0,0019-0,0153 \$/kW	Libertação GEE para extrair o H <sub>2</sub>
TES	179,32-358,63	2,69-53,79	-	Pouco Impacto ambiental
Power to Gas	800-3000€/kW + 130-500€/kW	-	-	Pouco impacto ambiental

Tabela 18 - Continuação das propriedades das tecnologias de armazenamento

	Vida útil (anos)	Potência (MW)	Tempo de ciclo (ciclos)
PHS	30-60	30-4 000	10 000-30 000
CAES	20-40	110-1 000	8 000-3 000
FES	15-20	0,25-20	20 000-21 000
Baterias	3,0-20	0,05-100	200-10 000
Baterias fluxo	5,0-20	0,03-15	1 500-13 342
Condensadores	1,0-10	0-0,05	5 000-50 000
Supercondensadores	10,0-30	0,001-0,3	50 000-100 000
SMES	20-30	0,1-10	20 000-10 000
Células combustível	5,0-20	10-58,8	-
TES	5,0-30	0,1-300	1 000-20 000
Power to Gas	20-30	100 kW a GW	-



Tabela 19 - Comparação do critério “Robustez”

	Robustez				Comparação
	Duração armazenamento	Ordem curto para longo prazo	Eficiência ciclo, %	Ordem menor para maior	
<b>PHES</b>	Horas-meses (longo prazo)	6	70-87	7	Boa duração de armazenamento e boa eficiência
<b>CAES</b>	Horas-meses (longo prazo)	6	42-70	4	Boa duração de armazenamento, mas baixa eficiência
<b>FES</b>	Segundos-minutos (curto prazo)	1	90-95	8	Baixa duração de armazenamento, mas boa eficiência
<b>Baterias</b>	Minutos-dias/horas-meses (curto a longo prazo)	5	60-90	5	Baixa duração de armazenamento, mas boa eficiência
<b>Condensadores</b>	Segundos-horas ~5h (curto prazo)	3	60-97	6	Muito baixa duração armazenamento, mas eficiência boa
<b>SMES</b>	Minutos-horas <1h (curto prazo)	2	95-98	9	Baixa duração de armazenamento, mas boa eficiência
<b>Células combustível</b>	Horas-meses (longo prazo)	6	20-66	1	Boa duração de armazenamento, mas eficiência muito baixa
<b>TES</b>	Minutos-dias/Minutos-meses (curto a longo prazo)	4	30-60	2	Boa duração armazenamento, mas baixa eficiência
<b>Power to Gas</b>	Minutos-meses (longo prazo)	6	30-75	3	Boa duração de armazenamento mais baixa eficiência

Tabela 20 - Comparação do critério “Custos de sustentabilidade”

	Sustentabilidade					
	Custo de capital de energia (L kW <sup>-1</sup> )	Custo manutenção e operação (L kWh <sup>-1</sup> )	Ordem mais caro para menos caro	Impactos ambientais	Ordem pior impacto para melhor	Ordem pior para melhor escolha
<b>PHES</b>	1793,2-3855,3	4,5-89,7	2,7	Forte impacte local	1	4
<b>CAES</b>	358,6-1389,7	1,8-224,14	17,1-22,4	Esgotam combustível utilizado	3	3
<b>FES</b>	224,1-313,8	896,6-12553,1	17,9	Pouco impacto ambiental	4	6
<b>Baterias</b>	179,3-3586,3	44,8-2241,5	19,9-71,7	Problemas eliminação química	2	1
<b>Condensadores</b>	89,7-403,5	268,9-793,2	5,4-11,7	Problemas eliminação química	2	5
<b>SMES</b>	179,3-438,4	896,6-8965,8	16,6	Pouco impacto	4	7
<b>Células combustível</b>	448,3-2689,7	2,0-15,0	Custos elevados	Libertação GEE	-	2
<b>TES</b>	179,3-358,6	2,7-53,8	Baixos custos	Pouco impacto	-	4
<b>Power to Gas</b>	130-3000	-	Custos médios	Pouco impacto	-	4

Tabela 21 - Comparação do critério “Capacidade de armazenamento” e “Maturidade/TRL”

	Densidade de energia Wh L <sup>-1</sup>	Ordem do menor para maior	Número aplicações	Ordem menor para maior	Maturidade	Ordem crescente
PHES	0,5-2	1	7	2	Maturo	9
CAES	2-6	3	12	5	Comercializado	8
FES	20-80	5	15	6	Comercializado inicialmente	5
Baterias	15-500	6	24	9	Demonstração/comercialização/Maturo	7
Condensadores	0,05-30	4	11	4	Em desenvolvimento/Comercializado	3
SMES	0,2-6	2	11	3	Demonstração/comercialização inicialmente	4
Células de combustível	500-3000	9	18	7	Em desenvolvimento	1
TES	80-500	7	4	1	Comercializado	6
PtG	2,7-1200	8	19	8	Em desenvolvimento	2

## Anexo 2 Métodos de análise das matérias primas da DA e as suas especificações

Tabela 22 - Métodos de análise das matérias primas da DA

Métodos análise	Especificações
Valor de Ph	Ligeiramente acima do neutro
ST e MS / % ou g L <sup>-1</sup>	Teor elevado de ST ou MS necessita de adição de água; se acontecer o contrário a concentração de nutrientes será baixa
SV e MSO / % ou g L <sup>-1</sup>	Determinar a quantidade de matéria orgânica, ou seja, a sua degradabilidade anaeróbia
CQO	Indica o conteúdo energético da mesma; elevado conteúdo energético necessita de secagem e moagem das amostras
Teor de azoto	Avaliação de azoto suficiente para crescimento de bactérias anaeróbias; quantidade em excesso inicia inibição da amónia (secção 3.1.5)
PBM	Determinação do possível rendimento de metano de uma matéria-prima; pode avaliar-se a presença se componentes inibitórios

## Anexo 3 Vantagens e desvantagens dos diferentes reatores para a gaseificação

Tabela 23 - Vantagens e desvantagens dos diferentes reatores da GT

Reator	Vantagens	Desvantagens
Fluxo arrastado	<p>Flexibilidade combustíveis</p> <p>Temperatura uniforme</p> <p>Conversão alta de carbono</p> <p>Sem problemas de <i>scale-up</i></p> <p>Boa habilidade para controlar os parâmetros do processo</p> <p>Tempo de residência curtos (máx. 5s)</p> <p>Concentração de alcatrão baixa</p>	<p>Requisitos oxidantes grandes</p> <p>Nível teor de calor sensível do gás de produto</p> <p>Recuperação de calor é necessária para melhorar a eficiência</p> <p>Baixa eficiência de gás frio</p> <p>Alto custo de instalação</p> <p>Alto custo manutenção</p>
Leito fixo “updraft”	<p>Eficiência térmica elevada</p> <p>Bom contacto entre o material sólido e o agente oxidante</p> <p>Suporta materiais com grandes humidades e tamanhos diferentes Tecnologia robusta</p>	<p>Grande conteúdo de alcatrão no gás de síntese</p> <p>Produção baixa de CO e H<sub>2</sub></p> <p>Flexibilidade limitada à constituição do material de entrada</p> <p>Reduzidas dificuldades de partida e controle de temperatura</p>
Leito fixo “downdraft”	<p>Conversão alta de carbono</p> <p>Tempo de residência sólido alta</p> <p>Construção simples</p> <p>Tecnologia fiável</p>	<p>Capacidade específica baixa</p> <p>Coefficiente de transferência calor baixo</p> <p>Dificuldade a arrancar e no controle de temperatura</p> <p>Possibilidade baixa de <i>scale-up</i></p> <p>Requer materiais de baixo conteúdo de humidade</p>
Leito fluidizado borbulhante	<p>Alta mistura e contato gás-sólido</p> <p>Alta conversão de carbono</p> <p>Cargas térmicas elevadas</p> <p>Bom controle de temperatura</p> <p>Pode manusear materiais com características diferentes</p> <p>Boa flexibilidade de carga e processo</p>	<p>Perda de carbono na cinza</p> <p>Arrastando de poeira e cinzas</p> <p>Necessidade pré-tratamento com materiais heterogêneos</p> <p>Precisam ter uma temperatura de processo relativamente baixa para evitar fenómenos de fluidização do leito</p>
Leito fluidizado circulante	<p>Menor produção de alcatrão</p> <p>Conversões elevadas</p> <p>Carga flexível</p> <p>Tempos de residência reduzidos</p> <p>Boa capacidade de <i>scale-up</i></p>	<p>Possibilidade de lançar as cinzas</p> <p>Perda de carbono nas cinzas</p> <p>Requer a redução do tamanho e da oferta de</p> <p>Contato restrito de gás sólido</p> <p>Necessidade de materiais especiais</p>

		<p>problemas de segurança</p> <p>Tecnologia complexa e difícil de controlar</p>
Forno giratório	<p>Baixa sensibilidade às mudanças na composição, humidade e tamanho da cama</p> <p>Flexibilidade máxima de carregamento</p> <p>Alta conversão</p> <p>Adequado para resíduos que podem derreter</p> <p>Não há problemas de scale-up</p> <p>Simplicidade de construção e alta confiabilidade de operação</p>	<p>Dificuldade significativa no início e controle de temperatura</p> <p>Presença de parte do movimento e seus problemas com vazamento e desgaste</p> <p>Consumo de refratário bastante elevado</p> <p>Baixa capacidade de troca de calor</p> <p>Alto teor de poeira e alcatrão</p> <p>Calor de baixa eficiência</p> <p>Elevados custos de manutenção</p>

## Anexo 4 TRL (Nível de preparação tecnológica)

O TRL é um método de medir o nível de desenvolvimento de uma tecnologia e possui uma escala de 1 a 9 que descreve o nível do mais básico ao mais maturo de uma tecnologia. Este método foi desenvolvido na década de 1970 e 1980 pela NASA onde se criou um vocabulário comum para descrever os graus de maturidade tecnológica, mediando os mundos da pesquisa e da indústria e servindo como ferramenta para gerenciar o risco inerente ao desenvolvimento tecnológico.

De seguida apresenta-se uma versão simplificada da escala TRL.

*Tabela 24 - Escala TRL*

Nível de TRL	Definição
1	Pesquisa básica ou ideia em desenvolvimento
2	Pesquisa apoiada por um conceito de tecnologia e/ou ideia de aplicação
3	Pesquisa apoiada por um mínimo de experimentação
4	Validação de componentes de tecnologia num ambiente de laboratório
5	Validação de componentes de tecnologia em ambiente relevante
6	Demonstração do protótipo no ambiente relevante
7	Demonstração do protótipo num ambiente operacional
8	Sistema real completado e qualificado em ambiente operacional através de testes e demonstrações
9	Sistema real completado e qualificado através de operações de missão bem-sucedidas

## Anexo 5 Metodologia AHP

Em seguida é explicado como funciona a metodologia AHP através da escala fundamental de Saaty.

Tabela 25 - Escala Fundamental de Saaty

Escala	Avaliação	Recíproco	Comentário
Igual importância	1	1	Os dois critérios contribuem igualmente para os objetivos
Moderada importância	3	1/3	A experiência e o julgamento favorecem um critério levemente sobre outro
Mais importante	5	1/5	A experiência e o julgamento favorecem um critério fortemente sobre outro
Muito importante	7	1/7	Um critério é fortemente favorecido em relação a outro e pode ser demonstrado na prática
Importância extrema	9	1/9	Um critério é fortemente favorecido em relação a outro com o mais alto grau de certeza
Valores intermediários	2,4,6 e 8		Quando se procura condições de compromisso entre duas definições. É necessário acordo.

Depois da hierarquização irá formar-se uma matriz de comparação entre todos os critérios que têm como base a lógica da Tabela 28. Na diagonal o valor será 1 pois está a comparar-se o mesmo critério. O resto da matriz é preencher é o inverso de cada lado sendo que se a avaliação numérica for igual a 2 significa que o “Critério 2” é duas vezes favorecido ao “Critério 1”.

Tabela 26 - Exemplo matriz comparação

Critérios	Critério 1	Critério 2
-----------	------------	------------



Critério 1	1	1/Avaliação numérica
Critério 2	Avaliação numérica	1

De seguida, é necessário normalizar a matriz obtida com o objetivo de igualar todos os critérios a uma mesma unidade, onde para isto cada valor da matriz é dividido pelo total da sua respectiva coluna.

Após a obtenção da matriz normalizada é necessário obter o vetor das prioridades que consiste na identificação da ordem de importância de cada critério, onde é calculada a média aritmética dos valores de cada linha da matriz normalizada obtida no item anterior e que consiste na equação 19.

$$w_j = \frac{\sum_{l=1}^m a_{jl}}{m} \quad (19)$$

Onde  $j$  representa cada critério e  $m$  o número de alternativas. Assim, torna-se possível a verificação da prioridade de cada critério. A próxima etapa é o cálculo a razão de consistência (RC) que tem como objetivo ver se os resultados são consistentes em relação a grandes amostras de juízos completamente aleatórios. Se o valor calculado da RC for superior a 0,1 (10%) os resultados não apresentam consistência. Para o seu cálculo é necessário recorrer a uma série de passos. Inicialmente calcula-se o número principal de Eigen,  $\lambda_{max}$ , recorrendo à equação 20:

$$A \times w = \lambda_{max} \times w \quad (20)$$

Onde  $A$  representa a matriz normalizada e  $w$  a matriz dos vetores de prioridade. Após isto é necessário calcular o Índice de consistência (CI) obtido pela equação 21:

$$CI = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1} \quad (21)$$

Onde  $n$  é o número de critérios avaliados. O último passo para o cálculo da RC é dado pela equação 22:

$$CR = \frac{CI}{RI} \quad (22)$$

Onde RI é o Índice de Consistência Aleatória que consistem em valores pré-definidos em função do número de critérios avaliados como mostra a Tabela 27.

Tabela 27 - Índices de consistência aleatória

<b>Dimensão da matriz (n)</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Valor de RI</b>	0	0	0,58	0,9	1,12	1,24	1,32	1,41	1,45	1,49

Após isto, se o calcula da RC for igual ou inferior a 10% a análise pode prosseguir com consistência. De seguida, é necessário fazer tantas matrizes de comparação quantos critérios hajam para que para cada critério se possam comparar às diferentes tecnologias de armazenamento. Ou seja, comparar-se-á tecnologia a tecnologia tendo em conta um critério de cada vez. Após as matrizes estarem feitas é calculada a prioridade relativa de cada opção de armazenamento o que possibilitará que cada alternativa possa ser quantificada em relação à sua contribuição individual para o objetivo, tornando fácil a comparação entre alternativas.

## Anexo 6 Cálculos da análise AHP para tecnologias de armazenamento

Inicialmente apresentamos a matriz de comparação dos critérios escolhidos (Tabela 28) seguidos da matriz normalizada (Tabela 29).

*Tabela 28 - Matriz comparação dos critérios*

	Capacidade de armazenamento	Robustez	Custos/ Impactos	Maturidade/ TRL	Flexibilidade aplicações
Capacidade de Armazenamento	1	1	1	2	3
Robustez	1	1	1	2	3
Custos/Impactos Ambientais e de sustentabilidade	1	1	1	2	2
Maturidade/TRL	½	½	½	1	2
Flexibilidade aplicações	1/3	1/3	½	½	1
TOTAL	3,83	3,83	4,00	7,50	11,00

De seguida, apresentamos a Tabela 29 que representa os resultados da matriz normalizada para chegar aos vetores de prioridade para cada critério.

*Tabela 29 - Matriz normalizada dos critérios*

	Capacidade de armazenamento	Robustez	Sustentabilidade	Maturidade/ TRL	Flexibilidade aplicações
Capacidade de Armazenamento	0,26	0,26	0,25	0,27	1/4
Robustez	0,26	0,26	0,25	0,27	0,27
Custos de sustentabilidade	0,26	0,26	0,25	0,27	0,18
Maturidade/ TRL	0,13	0,13	0,13	0,13	0,18
Flexibilidade aplicações	0,09	0,09	0,13	0,07	0,09

O auto vetor, como mencionado na secção dos Métodos e Materiais, é calculado através da média geométrica da sua coluna, por exemplo para o critério da capacidade de armazenamento o cálculo de  $w$  é o seguinte (Equação 24):

$$w_{\text{capacidade de armazenamento}} = \sqrt[3]{0,26 \times 0,26 \times 0,25 \times 0,27 \times 0,25} = 0,11 \quad (24)$$

Através do cálculo anterior para todas as linhas chegou-se à Tabela 30.

*Tabela 30 - Resultados do auto vetor de cada critério*

<b>Critério</b>	<b>Auto-vetor (w) %</b>	<b>Auto-vetor normalizado (w) %</b>	<b>W</b>
<b>Capacidade de Armazenamento</b>	0,107356426	29,52528274	0,295252827
<b>Robustez</b>	0,107356426	29,52528274	0,295252827
<b>Sustentabilidade</b>	0,093784477	25,79271022	0,257927102
<b>Maturidade/TRL</b>	0,037218394	10,23584383	0,102358438
<b>Flexibilidade de aplicações</b>	0,017892738	4,920880457	0,049208805
<b>TOTAL</b>	0,36	100	1

De seguida foi necessário proceder à construção das matrizes primárias para cada critério tomando em conta as diversas tecnologias alternativas. As cinco matrizes encontram-se de seguida.

Tabela 31 - Matriz para o critério capacidade de armazenamento

	PHES	CAES	FES	Baterias	Condensadores	SMES	PtG	TES	Células combustível
PHES	1	1/3	1/5	1/6	1/4	1/2	1/8	1/7	1/9
CAES	3	1	1/3	1/4	1/2	2	1/6	1/5	1/7
FES	5	3	1	1/2	2	4	1/4	1/3	1/5
Baterias	6	4	2	1	3	5	1/3	1/2	1/4
Condensadores	4	2	1/2	1/3	1	3	1/5	1/4	1/6
SMES	2	1/2	1/4	1/5	1/3	1	1/7	1/6	1/8
Power to Gas	8	6	4	3	5	7	1	2	1/2
TES	7	5	3	2	4	6	1/2	1	1/3
Células combustível	9	7	5	4	6	8	2	3	1

Tabela 32 - Matriz de comparação critério “Robustez”

Tecnologia/Critério	PHES	CAES	FES	Baterias	Condensadores	SMES	PtG	TES	Células Combustível
PHES	1	5	9	2	4	3	6	7	8
CAES	1/5	1	5	¼	½	1/3	2	3	4
FES	1/9	1/5	1	1/8	1/6	1/7	1/4	1/3	½
Baterias	½	4	8	1	3	2	5	6	7
Condensadores	¼	2	6	1/3	1	½	3	4	5
SMES	1/3	3	7	½	2	1	4	5	6
PtG	1/6	1/2	4	1/5	1/3	¼	1	2	3
TES	1/7	1/3	3	1/6	¼	1/5	1/2	1	2
Células de combustível	1/8	1/4	2	1/7	1/5	1/6	1/3	1/2	1

Tabela 33 - Matriz comparação do critério “Maturidade/TRL”

Tecnologia/Critério	PHES	CAES	FES	Baterias	Condensadores	SMES	PtG	TES	Células combustível
PHES	1	2	1/3	4	1/2	1/4	1/5	1/6	3
CAES	1/2	1	1/4	3	1/3	1/5	1/6	1/7	2
FES	3	4	1	6	2	1/2	1/3	1/4	5
Baterias	1/4	1/3	1/6	1	1/5	1/7	1/8	1/9	1/2
Condensadores	2	3	1/2	5	1	1/3	1/4	1/5	4
SMES	4	5	2	7	3	1	1/2	1/3	6
PtG	5	6	3	8	4	2	1	1/2	7
TES	6	7	4	9	5	3	2	1	8
Células de combustível	1/3	1/2	1/5	2	1/4	1/6	1/7	1/8	1

Tabela 34 - Matriz comparação do critério “Flexibilidade”

Tecnologia/Critério	PHES	CAES	FES	Baterias	Condensadores	SMES	PtG	TES	Células combustível
PHES	1	2	5	3	7	6	8	4	9
CAES	1/2	1	4	2	6	5	7	3	8
FES	1/5	1/4	1	1/3	3	2	4	1/2	5
Baterias	1/3	1/2	3	1	5	4	6	2	7
Condensadores	1/7	1/6	1/3	1/5	1	1/2	2	1/4	3
SMES	1/6	1/5	1/2	1/4	2	1	3	1/3	4
PtG	1/8	1/7	2	1/6	1/2	1/3	1	1/5	2
TES	1/4	1/3	2	1/2	4	3	5	1	6
Células de combustível	1/9	1/8	1/5	1/7	1/3	1/4	1/2	1/6	1



Tabela 35 - Matriz comparação do critério “Custos de sustentabilidade”

Tecnologia/Critério	PHES	CAES	FES	Baterias	Condensadores	SMES	PtG	TES	Células combustível
PHES	1	2	1/3	4	1/2	1/4	1/5	1/6	3
CAES	1/2	1	1/4	3	1/3	1/5	1/6	1/7	2
FES	3	4	1	6	2	1/2	1/3	1/4	5
Baterias	1/4	1/3	1/6	1	1/5	1/7	1/8	1/9	1/2
Condensadores	2	3	1/2	5	1	1/3	1/4	1/5	4
SMES	4	5	2	7	3	1	1/2	1/3	6
PtG	5	6	3	8	4	2	1	1/2	7
TES	6	7	4	9	5	3	2	1	8
Células de combustível	1/3	1/2	1/5	2	1/4	1/6	1/7	1/8	1

De seguida apresentam-se as prioridades relativas de cada alternativa para cada critério.

*Tabela 36 -Prioridades relativas para cada critério e tecnologia de armazenamento*

	Capacidade de armazenamento	Robustez	Custos de sustentabilidade	Maturidade	Flexibilidade e aplicações
PHES	0,01	63,37	0,29	63,34	0,03
CAES	0,09	0,89	0,09	24,17	0,89
FES	0,89	0,01	2,76	0,89	2,76
Baterias	2,76	24,18	0,01	8,38	63,37
Condensadores	0,29	2,76	0,89	0,09	0,29
SMES	0,03	8,38	8,38	0,29	0,09
Power to Gas	24,18	0,29	24,18	0,07	24,18
TES	8,38	0,09	63,37	2,76	0,01
Células combustível	63,37	0,03	0,03	0,01	8,38