



Maria del Pilar Alonso e Maurício de Almeida

Licenciada em Engenharia do Ambiente
(Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa)

Gaseificação de Combustíveis Derivados de Resíduos e suas misturas com Lamas de Hidrocarbonetos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia das Energias Renováveis

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

Co-orientadores: Professor Doutor Pedro Miguel Ribeiro Pereira
Professor, FCT/UNL

Júri:

Presidente: [Nome do presidente do júri]

Arguentes: [Nome do arguente 1]
[Nome do arguente 2]

Vogais: [Nome do vogal 1]
[Nome do vogal 2]

Setembro, 2019



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Copyright

Gaseificação de Combustíveis Derivados de Resíduos e suas Misturas com Lamas de Hidrocarbonetos

Copyright © Maria del Pilar Alonso e Maurício de Almeida, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

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

*“atravesso a vida com a certeza de que existe sempre uma
boa razão e um lado bom para tudo o que nos acontece.”*

Sofia Castro Fernandes

Agradecimentos

Ao professor Mário Ventim Neves, pela sua disponibilidade e apoio prestados durante o mestrado.

À minha orientadora, Professora Doutora Maria Margarida Gonçalves, por ter apresentado este tema, por todo o conhecimento e aprendizagem ao longo da dissertação, bem como pelo apoio, pela paciência, pela motivação, por toda a dedicação e empenho.

Ao meu co-orientador, Professor Pedro Pereira, pela disponibilidade e apoio prestado durante a dissertação.

À Mestre Catarina Nobre, pela simpatia, por todo o apoio e pela paciência, pela disponibilidade e orientação para que este trabalho fosse o mais completo possível, pois a tua ajuda foi essencial na realização desta tese.

À minha mãe e aos meus avós, que sempre me deram toda a motivação para não desistir, o colinho quando mais precisei, por terem acreditado em mim desde o início e por me terem sempre dado o melhor que há na vida: amor. Agradeço também ao resto da família por todo o carinho e apoio.

Ao meu avô, ao meu padrinho e à Gina que não conseguiram acompanhar-me até aqui, mas que tenho a certeza que estão a torcer por mim.

Ao meu Pedro, por ter sido incansável, que me motivou e acreditou sempre em mim. Não podia pedir melhor.

À minha Jess, que está cá desde o primeiro dia deste percurso, que sempre teve a paciência que mais ninguém teve, que me conhece melhor que ninguém, que atura este feitio “incrível” e, mesmo assim, nunca desistiu de mim. Não é de sempre, é de outra vida. À mana Inês, por toda a amizade e carinho. À Helena, pelo “abraço-casa”, o carinho, a paz, e, especialmente, a aura incrível que transmite. À Mariana e à Caia, por tudo. À minha Pati, que, mesmo a 300 km de distância, está sempre presente.

À equipa da PC do Oeiras Parque, em especial à minha Vanessa, por todo o carinho e por todos os intervalos dispensados para me poder dedicar ao mestrado. Também à equipa da PC do Alegro, especialmente à minha Ana Filipa, que sempre me motivou. Não podia deixar de agradecer à Inês T. da BRDm, por toda a compreensão para que fosse possível concluir este percurso.

Resumo

A presente dissertação visou a avaliação da viabilidade da valorização energética de resíduos lenhocelulósicos industriais e das suas misturas com lamas de hidrocarbonetos, através do processo de gaseificação.

As matérias-primas foram misturadas em diferentes proporções, peletizadas e caracterizadas quanto à sua composição imediata, elementar e mineral, bem como ao seu poder calorífico. O teor de humidade das matérias-primas apresentou valores entre 10 e 72 % e teores de cinzas entre 6 e 41 %. Observando a composição elementar, os valores de carbono e do oxigénio variaram entre 48 e 51 % e 41 e 43 %, respetivamente. O poder calorífico superior das matérias-primas variou entre 13 e 18 MJ/kg. Em termos de composição mineral, os componentes maioritários foram o cálcio, o silício, o ferro e o enxofre.

O processo de gaseificação permitiu obter três produtos: gás produto, alcatrões (condensados) e carvões. O gás produto obtido apresentou como componentes maioritários o azoto, num intervalo entre 50 e 55 %, o monóxido de carbono, entre 19 e 25 %, o hidrogénio, entre 13 e 14 %, e o dióxido de carbono entre 10 e 12 %. O poder calorífico inferior do gás produto variou entre 5,7 e 6,4 MJ/kg.

Os condensados apresentaram um pH de 6 e uma concentração do teor de fenólicos entre 6,8 e 7,5 g_{EAG}/L. Quanto à carência química de oxigénio, esta variou num intervalo entre 17,1 e 41,6 gO₂/L. A fase fração orgânica dos produtos condensados foi maioritariamente composta por ácidos orgânicos, fenólicos e derivados de furano.

Os carvões resultantes do processo apresentaram valores significativos de teor de cinzas, entre 46 e 74 %, valores substancialmente mais elevados comparativamente às matérias-primas iniciais. O teor de carbono dos carvões de gaseificação situou-se entre 58 e 84 %, e o seu poder calorífico superior variou entre 0 e 11,1 MJ/kg. A composição mineral dos carvões apresentou a mesma distribuição das matérias-primas originais, sendo de destacar incrementos na concentração de potássio e cloro. Os carvões obtidos foram posteriormente testados enquanto adsorventes para o corante azul de metileno de forma a avaliar a sua valorização material. Nestes ensaios obtiveram-se eficiências de remoção de aproximadamente 70 % para os carvões provenientes diretamente do processo de gaseificação, para uma concentração do pigmento de azul de metileno de 100 mg/L. Após limpeza dos carvões por extração Soxhlet obtiveram-se eficiências de remoção, de 46 e 62 %, o que sugere que se possam atingir valores elevados se forem aplicados tratamentos de ativação que promovam o aumento da porosidade, permitindo a valorização destes carvões como adsorventes.

Os resultados obtidos validam a incorporação de 2,5 % de lamas de hidrocarbonetos em *pellets* de biomassa destinados a gaseificação como uma opção mais sustentável quando comparada com a sua deposição em aterro ou co-incineração, pois permite a obtenção de produtos gasosos e sólidos adequados à valorização energética e material.

Palavras-chave: Lamas de hidrocarbonetos; *pellets*; gaseificação; gás-produto; alcatrões; carvões; biomassa.

Abstract

This dissertation aimed to evaluate the feasibility of energy recovery of industrial lignocellulosic waste and its mixtures with petroleum oily sludge, through the gasification process.

Prior to gasification, the raw materials were mixed in different proportions and pelletized. Then, the samples were evaluated for their proximate, ultimate and mineral compositions and their high heating value. The moisture content of the raw materials was between 10 and 72 % and ash content was found between 6 and 41 %. Looking at the ultimate composition, carbon and oxygen values ranged from 48 to 51 % and 41 to 43 %, respectively. The high heating value of the raw materials ranged from 13 to 18 MJ/kg. In terms of mineral composition, the major components were calcium, silicon, iron and sulfur.

The gasification process made it possible to obtain three products: producer gas, tars and char. The producer gas obtained in each test showed, as major components, nitrogen, between 50 and 55 %, carbon monoxide between 19 and 25 %, hydrogen between 13 and 14 %, and carbon dioxide between 10 to 12 %. The low heating value of the producer gas ranged from 5,7 to 6,4 MJ/kg.

The obtained tars had a pH of 6 and a concentration of total phenolic compounds between 6,8 and 7,5 g_{EAG}/L. Chemical oxygen demand was in the range of 17,1 to 41,6 gO₂/L. The organic phase of the condensed products was mostly composed of organic acids, phenolic and furan derivatives.

The resulting char had significant ash content values between 46 and 74 %, substantially higher values compared to the initial raw materials. The carbon content of the gasification chars was between 58 and 84 %, and their high heating value was between 0 and 11,1 MJ/kg. The mineral composition of the chars presented the same distribution as the original raw materials, with noteworthy increases in the concentration of potassium and chlorine.

The obtained chars were further tested as adsorbents for methylene blue dye, in order to evaluate their material valorization. In these tests, removal efficiencies of 70% for char from the gasification process, for the concentration of 100 mg/L methylene blue. These chars were also subjected to a solvent cleaning process, and after cleaning the removal efficiency, was between 46 and 62%, this suggests that high values can be achieved if we applied activation treatments that increase porosity, allowing the valorisation of these carbons as adsorbents.

The results showed that the oily sludge incorporation of 2,5 %, in biomass pellets destined to gasification is a sustainable option when compared with its disposal in landfills or incineration, since it allows the making of gas and solid products suitable for energy and material recovery.

Keywords: Petroleum oily sludge; pellets; gasification; producer gas; tars; char; biomass.

Conteúdo

Copyright.....	i
Agradecimentos	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Conteúdo	xi
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas.....	i
Lista de Abreviaturas	i
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Contextualização do problema	1
1.2. Resíduos.....	2
1.2.1. Resíduos Sólidos Urbanos.....	2
1.2.2. Biomassa residual lenhocelulósica.....	4
1.2.3. Combustíveis Derivados de Resíduos	4
1.2.4. Lamas de Hidrocarbonetos	4
1.3. Estatísticas da produção de resíduos.....	10
1.4. Processos de Conversão Termoquímica de Biomassa ou Resíduos	11
1.5. Objetivos da dissertação	20
Capítulo 2 – Materiais e métodos.....	21
2.1 Matérias-primas	21
2.2 Preparação de <i>pellets</i>	22
2.3 Caracterização das matérias-primas e amostras.....	23
2.3.1 Análise imediata	23
2.3.2 Análise elementar.....	25
2.3.3 Poder calorífico superior e inferior.....	26
2.3.4 Análise por espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)	26
2.4 Ensaio de gaseificação.....	27
2.5 Caracterização dos produtos de gaseificação	27
2.5.1 Caracterização do gás produto.....	27
2.5.2 Caracterização dos alcatrões (<i>tars</i>).....	28
2.5.3 Caracterização dos carvões de gaseificação	32
2.6 Avaliação de desempenho energético.....	32
2.7 Valorização material dos carvões de gaseificação	33
2.7.1 Extração de compostos fenólicos para limpeza dos carvões.....	33

2.7.2	Testes adsorção com azul de metileno.....	33
Capítulo 3 – Resultados e Discussão		35
3.1.	Caracterização das matérias-primas	35
3.1.1	Composição imediata	35
3.1.2	Composição elementar e poder calorífico.....	37
3.1.3	Composição mineral	41
3.2.	Caracterização dos produtos da gaseificação	44
3.2.1	Caracterização do gás produto.....	45
3.2.2	Caracterização dos condensados	48
3.2.3	Caracterização dos subprodutos sólidos	52
Capítulo 4 – Conclusões e perspectivas futuras.....		61
Referências Bibliográficas.....		63
A.	Anexos.....	69

Índice de Figuras

Figura 1.1: Hierarquia dos resíduos.....	11
Figura 1.2: Exemplos de fornalhas	12
Figura 1.3: Exemplos de diferentes gaseificadores.....	13
Figura 2.1: Amostra de biomassa residual lenhocelulósica	21
Figura 2.2: Amostra de lamas de hidrocarbonetos.....	22
Figura 2.3: Pellets produzidos	23
Figura 2.4: Esquema do gaseificador de leito fluidizado (adaptado da ficha técnica do gaseificador PP20 Power Pellet).	27
Figura 2.5: Reta de calibração dos compostos fenólicos totais.	31
Figura 2.6: Reta de calibração de azul de metileno.	33
Figura 3.1: Diagrama de Van Krevelen para as matérias-primas (BR e LH) e para os pellets produzidos (P1, P2, P3).	40
Figura 3.2: Diferença entre os principais componentes minerais das lamas de hidrocarbonetos e dos pellets.....	44
Figura 3.3: Composição volúmica do gás produto de cada amostra de pellet (Pellet 1 – 100% B; Pellet 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH; Pellet 3 – 95 % BR + 5 % LH).	45
Figura 3.4: Poder calorífico inferior do gás produto obtido na gaseificação dos pellets P1, P2 e P3.....	46
Figura 3.5: Condensados obtidos no processo de gaseificação.....	48
Figura 3.6: Concentração de compostos fenólicos totais vs carência química de oxigénio nos produtos condensados (diluição 1:200) (Condensado 1 – 100% BR; Condensado 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH; Condensado 3 – 95 % BR + 5 % LH).	49
Figura 3.7: Carvões obtidos no processo de gaseificação	52
Figura 3.8: Diagrama de Van Krevelen dos carvões.....	56
Figura 3.9: Efeito da dose de adsorvente na eficiência de remoção e na quantidade adsorvida, com concentração de 25 mg/L (CA – Carvão ativado; C1 – 100 % BR + 0 % LH; C2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH; C3 – 95 % BR + 5 % LH; CE1 – 100 % BR + 0 % LH; CE2 – 97,5 BR + 2,5 %).	59
Figura A.1: Perfil termogravimétrico correspondente ao pellet 1 (100 % BR + 0 % LH).	69
Figura A.2: Perfil termogravimétrico correspondente ao pellet 2 (97,5 % BR + 2,5 % LH).	69
Figura A.3: Perfil termogravimétrico correspondente ao pellet 3 (95 % BR + 5 % LH).	70
Figura A.4: Cromatograma correspondente ao gás produto resultante do pellet 1 (100 % BR + 0 % LH).	70
Figura A.5: Cromatograma correspondente ao gás produto resultante do pellet 2 (97,5 % BR + 2,5 % LH).....	71
Figura A.6: Cromatograma correspondente ao gás produto resultante do pellet 3 (95 % BR + 5 % LH).	71

Figura A.7: Cromatograma correspondente ao ensaio de gaseificação do condensado resultante do pellet 1 (100 % BR + 0 % LH).....	72
Figura A.8: Cromatograma correspondente ao ensaio de gaseificação do condensado resultante do pellet 2 (97,5 % BR + 2,5 % LH).....	72
Figura A.9: Cromatograma correspondente ao ensaio de gaseificação do condensado resultante do pellet 3 (95 % BR + 5 % LH).....	73
Figura A.10: Perfil termogravimétrico correspondente ao carvão resultante do ensaio de gaseificação do pellet 1 (100 % BR + 0 % LH).....	73
Figura A.11: Perfil termogravimétrico correspondente ao carvão resultante do ensaio de gaseificação do pellet 2 (97,5 % BR + 2,5 % LH).....	74
Figura A.12: Perfil termogravimétrico correspondente ao carvão resultante do ensaio de gaseificação do pellet 3 (95 % BR + 5 % LH).	74

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Reações que ocorrem no processo de gaseificação (adaptado de Timmer, 2008).	15
Tabela 2.1: Misturas de matérias-primas utilizadas e correspondente designação de amostra.	22
Tabela 3.1: Composição imediata das matérias-primas e dos pellets utilizados nos ensaios (<i>Pellet</i> 1 – 100% BR; <i>Pellet</i> 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH; <i>Pellet</i> 3 – 95 % BR + 5 % LH).....	35
Tabela 3.2: Composição elementar e propriedades físicas das matérias-primas e dos pellets utilizados nos ensaios (Pellet 1 – 100% BR, Pellet 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH, Pellet 3 – 95 % BR + 5 % LH).....	38
Tabela 3.3: Composição elementar das matérias-primas (Pellet 1 – 100% BR, Pellet 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH, Pellet 3 – 95 % BR + 5 % LH).	42
Tabela 3.4: Efeito da incorporação das lamas no RGP, CGE e ECC	47
Tabela 3.5: Características dos produtos condensados (Condensado 1 – 100% BR, Condensado 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH, Condensado 3 – 95 % BR + 5 % LH).....	48
Tabela 3.6: Análise qualitativa dos condensados resultantes do processo de gaseificação por GC-MS	51
Tabela 3.7: Composição imediata dos subprodutos sólidos (Carvão 1 – 100% BR; Carvão 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH; Carvão 3 – 95 % BR + 5 % LH).	53
Tabela 3.8: Composição elementar e poder calorífico dos carvões.....	54
Tabela 3.9: Composição mineral dos subprodutos sólidos.....	57

Lista de Abreviaturas

- AM – Azul de Metileno
- APA – Agência Portuguesa do Ambiente
- BR – Biomassa Residual
- CC – Corrente Contínua
- CDR – Combustíveis Derivados de Resíduos
- CGE – Cold Gas Efficiency
- CQO – Carência Química de Oxigénio
- ECC – Eficiência de Conversão de Carbono
- EOR – *Enhanced Oil Recovery*
- ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais
- GC-MS – *Gas Chromatography Mass Spectrometry*
- GEE – Gases de Efeito de Estufa
- HTC – *Hydrothermal Carbonization*
- LER – Lista Europeia de Resíduos
- LH – Lamas de Hidrocarbonetos
- MTB – Tratamento Mecânico Biológico
- PAH – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*
- PCI – Poder Calorífico Inferior
- PCS – Poder Calorífico Superior
- PCS – Poder Calorífico Superior
- PHC – Hidrocarbonetos de Petróleo
- RGP – Rendimento de Gás Produto
- RSU – Resíduos Sólidos Urbanos
- SF – Sólidos Fixos
- SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

TC – Teor de Cinzas

TCF – Teor de Carbono Fixo

TH – Teor de Humidade

TMV – Teor de Matéria Volátil

VLE – Valor Limite de Emissão

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Contextualização do problema

Os resíduos sólidos urbanos (RSU), são os resíduos provenientes de diversas atividades urbanas e industriais. Em 2017, foram produzidos em Portugal mais de 5 mil toneladas de resíduos urbanos, havendo um aumento de 2 % face ao ano de 2016 (Relatório Anual Resíduos Urbanos). Também no mesmo ano, na Europa, foram geradas mais de 248,6 mil toneladas deste tipo de resíduo, segundo a Eurostat (EUROPA, 2019). Nas últimas décadas, a produção de resíduos sólidos urbanos aumentou significativamente devido ao estilo de vida das pessoas e da rápida urbanização. A nível mundial são geradas 1,4 mil milhões de toneladas destes resíduos prevendo-se um aumento de 2,3 mil milhões de toneladas até ao ano de 2025 (Anthraper *et al.*, 2018).

Nos RSU existe uma fração que não é reciclável e que contém poder calorífico assinalável, e que dá origem aos combustíveis derivados de resíduos (CDR), cuja utilização visa a recuperação de energia. No entanto, os CDR apresentam algumas limitações na sua utilização direta em combustão, tais como a heterogeneidade, o teor de cloro (Cl), o teor de cinzas e, em alguns casos, o baixo teor de carbono (C) e o baixo poder calorífico. Uma vez que este tipo de resíduos apresenta uma baixa biodegradabilidade, a sua deposição em aterro não é uma opção sustentável, dada a ocupação de terreno necessária bem como os custos associados (Durana Nunes, 2018). Os CDR são utilizados em indústrias com elevados requisitos energéticos, como por exemplo, as cimenteiras, em processos de incineração e co-incineração. Em 2015, cerca de 96 % do CDR produzido em Portugal foi efetivamente depositado em aterro porque não possuía características adequadas à conversão energética, especificamente o teor de humidade e a granulometria. O volume produzido é suficiente e a utilização é a sua valorização energética (Nobre, 2019).

Outros resíduos que têm como destino a incineração ou co-incineração são as lamas de hidrocarbonetos, produzidas nos processos de separação de emulsões óleo-água, em refinarias e em depósitos e separadores da rede de distribuição de combustíveis fósseis. Estas lamas contêm quantidades significativas de água e componentes minerais, mas também hidrocarbonetos com diferentes pesos moleculares e elevado poder calorífico. A gestão destes resíduos é, atualmente, uma fonte de poluição ambiental significativa, quer por volatilização de hidrocarbonetos e derivados a partir das lagoas de estabilização onde se encontram, quer por infiltração nos terrenos e retenção destes componentes tóxicos no solo (Silva Oliveira, 2018).

O elevado teor em hidrocarbonetos destas lamas pode constituir aditivos úteis para elevar o poder calorífico de outros combustíveis que são utilizados em gaseificação ou combustão. A presença de teores de enxofre relativamente elevados sugere que esta aplicação deve ser explorada com taxas de incorporação moderadas para evitar concentrações elevadas de óxidos

de enxofre (S) ou derivados tanto no gás de síntese como nos gases de exaustão (Silva Oliveira, 2018).

Segundo Oliveira *et al.*, (2018), a cadeia de resíduos, desde a produção até à eliminação, gera impactos negativos no ecossistema e riscos para a saúde pública, devido à poluição dos solos bem como das águas superficiais e subterrâneas, odores, emissões de poluentes e contaminação da fauna e flora. Encaminhar os resíduos para qualquer uma das operações de gestão, reciclagem, tratamento ou mesmo a deposição em aterro, não significa que estes problemas sejam eliminados.

1.2. Resíduos

Existem três grandes grupos de resíduos: os sólidos, os semissólidos e os líquidos. Dentro dos resíduos sólidos, há legislação específica para cada segmento/atividade, segundo a Lista Europeia de Resíduos, definidos pelo código LER. Estes são classificados de acordo com a fonte geradora de resíduo (Comissão Europeia, 2014). Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), a definição de resíduos urbanos atualmente em vigor é a seguinte: “resíduo proveniente de habitações, bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações”. Assim, são considerados resíduos urbanos os resíduos produzidos pelos agregados familiares (resíduos domésticos), por pequenos produtores de resíduos semelhantes (produção diária inferior a 1 100 L) e por grandes produtores de resíduos semelhantes (produção diária igual ou superior a 1 100 L) (Anthraper *et al.*, 2018). Segundo o Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de setembro, “os resíduos industriais são os resíduos gerados em processos produtivos industriais, bem como o que resulte de atividades de produção e distribuição de eletricidade gás e água” (Diário da República, Série 1, nº 171, ano 2006).

1.2.1. Resíduos Sólidos Urbanos

Os RSU, consistem em itens de uso diário que são utilizados e de seguida descartados, como é o caso das embalagens, móveis, roupas, garrafas, restos de comida, jornais, eletrodomésticos, resíduos de relva, tintas e baterias. Estes resíduos são provenientes de casas, escolas, hospitais e indústrias (Sipra *et al.*, 2018).

A fim de melhorar a gestão de RSU, e de modo a que as metas de política de resíduos da União Europeia sejam cumpridas, o impacto dos sistemas de gestão deste tipo de resíduos deve ser devidamente considerado pelos administradores locais. Geralmente, o sistema de gestão dos RSU está dividido em três fases: recolha, transporte e tratamento. De um ponto de vista ambiental, a eficácia dos sistemas de gestão dos RSU depende fortemente do nível de recolha seletiva: uma deposição limitada em aterros resultará em pequenas quantidades de gases de efeito de estufa (GEE) libertados. A sustentabilidade ambiental dos sistemas de gestão de resíduos é uma questão atualmente avaliada por diversos investigadores, particularmente os seus desempenhos ambientais e energéticos (Peri *et al.*, 2018).

Longo e Wagner (2011), consideram que a gestão dos RSU é uma atividade multidisciplinar que inclui a geração, separação das fontes, armazenamento, recolha, transferência e transporte, processamento e recuperação, e por fim, mas não menos importante, a deposição.

A gestão de resíduos inclui diversas ações dedicadas à pesquisa de soluções para a gestão de resíduos, tendo em consideração aspetos políticos, económicos, ambientais, culturais e sociais, bem como bases para o desenvolvimento sustentável e proteção da saúde da população (Lino e Ismail, 2018).

Os RSU são constituídos por diversos resíduos dentro dos quais estão a matéria orgânica biodegradável, como restos de comida, papel, papelão e poda das plantas, matéria orgânica não degradável, como o plástico, e matéria inorgânica como o vidro ou o metal, que levam centenas de anos a decompor-se. Os países desenvolvidos geram mais resíduos de embalagens, enquanto que os países sub-desenvolvidos geram mais resíduos orgânicos. Dado o volume massivo de RSU gerados, os países mais desenvolvidos criaram mecanismos de modo a envolver tanto o setor da produção como os consumidores no processo de tratamento, para reduzir a quantidade destes resíduos, que têm tendência a ser cada vez maior, e reutilizá-los ou eliminá-los. Os tipos de tratamentos são a reciclagem, processos térmicos, digestão anaeróbia em aterros, bio-estabilização e bio-secagem e compostagem (Lino e Ismail, 2018).

A reciclagem é um dos processos de tratamento que começa com a recolha seletiva dos RSU nas residências e termina na indústria, onde os resíduos recicláveis são transformados em material secundário. Lino e Ismail (2017), Bing *et al.* (2016) e Baeyens *et al.* (2010), consideram que a reciclagem dos resíduos é um problema multidisciplinar que necessita de ser considerado em diferentes níveis de decisão simultaneamente. A reciclagem é um processo de sucesso se, a sua capacidade de transformar constantemente os resíduos de materiais em produtos de alta qualidade e comercializáveis, for assegurado num mercado estável para os produtos finais e se a sua forma de manufatura for económica (Lino e Ismail, 2018).

Os processos de conversão termoquímica têm sido adotados para produzir combustível a partir de RSU (Sipra *et al.*, 2018). A valorização deste tipo de resíduos, é considerada um passo crucial para a gestão sustentável de resíduos, por meio da recuperação da energia e materiais. Uma parte significativa de RSU é composta por resíduos alimentares, cujo tratamento ainda é um desafio. Dado este enorme desafio, a deposição dos RSU em aterros, está gradualmente a ser substituída pela reciclagem de tratamento aeróbico, digestão anaeróbia e sistemas *Waste-to-Energy* (WtE). Para a recuperação de energia e num curto espaço de tempo, os processos de combustão e gaseificação têm maior eficiência energética, comparando com processos biológicos, como a compostagem, a digestão anaeróbia ou a transesterificação. No entanto, estes processos de conversão térmicos apresentam algumas limitações, tais como o alto teor em água e estrutura molecular dos resíduos. Algumas soluções para estas limitações são, por exemplo, a secagem seguidamente da moagem, como passo intermédio, para que seja possível o tratamento térmico destes resíduos. Estes podem posteriormente ser processados termicamente num reator, sendo sujeitos a processos de torrefação, carbonização, pirólise ou

gaseificação, sendo obtidos produtos como bio-carvão, bio-óleo e gás de síntese. A torrefação de resíduos domésticos secos produz um combustível denso em energia e a pirólise a altas temperaturas produz um material semelhante a grafite e com um alto rendimento, ambos produtos com elevado potencial, não só para aplicações energéticas mas também para aplicações materiais (Vakalis *et al.*, 2017).

1.2.2. Biomassa residual lenhocelulósica

Segundo a Diretiva 2009/28/CE, a biomassa é definida como “a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de industriais afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos” (Conselho, 2009).

A biomassa, é composta essencialmente por carbono e oxigénio, e apresenta também, ainda que em menores quantidades, hidrogénio, enxofre, azoto e cinzas. Dada a composição deste resíduo, torna-se apto para ser utilizado como combustível na produção de energia (Karkania *et al.*, 2012). As biomassas mais utilizadas nas indústrias de bioenergia são as biomassas lipídicas e lenhocelulósicas, para a produção de combustíveis líquidos e sólidos. A biomassa lenhocelulósica é composta por celulosas, hemicelulosas, lenhina e, em pequenas quantidades, extrativos. A biomassa lenhocelulósica apresenta uma estrutura rica em carbono e oxigénio, e um alto teor de humidade quando se encontra no seu estado bruto (Ribeiro *et al.*, 2018).

A utilização da biomassa e de outros resíduos como combustíveis contribui tanto para a segurança energética como para o crescimento económico, reduzindo a dependência de importações (Ribeiro *et al.*, 2018).

1.2.3. Combustíveis Derivados de Resíduos

Os CDR, são compostos por biomassa, papel, têxteis, madeira, polímeros sintéticos e outros materiais combustíveis, sendo um recurso energético alternativo para implementar a estratégia WtE. No entanto, este tipo de resíduos apresenta um grande problema que é a heterogeneidade da sua composição, dificultando os estudos da sua decomposição (Porshnova *et al.*, 2018).

A utilização de CDR como fonte de energia, integra na gestão de resíduos e é regulada pela Diretiva 2008/98/CE sobre resíduos da União Europeia. Os CDR têm cada vez mais importância dada a crescente necessidade de utilizar energia alternativa (Porshnova *et al.*, 2018). Cerca de 40% dos RSU podem ser convertidos em CDR por tratamento mecânico biológico (MTB). O processamento de CDR para a conversão de energia e recuperação de produtos químicos também leva à redução do consumo de combustíveis fósseis (Šuhaj *et al.*, 2019).

1.2.4. Lamas de Hidrocarbonetos

As lamas oleosas são uma complexa mistura de água, óleo e partículas sólidas com alta viscosidade (Wang *et al.*, 2017). Estas lamas não são tratáveis e formam-se em processos de

exploração, produção, transporte, armazenamento e refinação de petróleo bruto (Benlamoudi *et al.*, 2018). Posto isto, segundo o código LER, as lamas de hidrocarbonetos pertencem ao capítulo 05, resíduos da refinação de petróleo, da purificação do gás natural e do tratamento pirolítico do carvão, subcapítulo 05 01, resíduos da refinação de petróleo, em concreto na alínea 05 01 06, consideradas como resíduos perigosos, são lamas contendo hidrocarbonetos provenientes de operações de manutenção das instalações ou equipamentos.

Geralmente, entre 30 a 60 % destas lamas são óleo, 20 a 40 % de água e o restante são partículas sólidas. Estes componentes são fortemente misturados, e, por vezes, estabilizados como emulsão. A fase oleosa consiste principalmente em compostos saturados, aromáticos, asfaltenos e resinas. As lamas oleosas também têm na sua composição substâncias tóxicas e perigosas, tais como derivados de benzeno, metais pesados e agentes patogénicos. Dada esta composição, este tipo de resíduo é considerado como um resíduo perigoso na Europa e na China (Wang *et al.*, 2017).

Foram feitos diversos estudos para resolver o perigo destas lamas oleosas, no entanto, não foram eficientes na remoção de metais pesados. Além do mais, o tratamento deste tipo de resíduos tem um elevado custo, incentivando a uma mudança para um tratamento sustentável. Por outro lado, houve um aumento da procura de cimento no mercado devido à importância destas lamas oleosas no carvão (Islam, 2015).

Geralmente, quanto maior a capacidade da refinaria, maior a quantidade de produção de lamas oleosas. Estima-se que é gerada uma tonelada de resíduos de lamas oleosas por cada 500 toneladas de petróleo bruto processado. Também por estimativa, são produzidas anualmente cerca de 60 milhões de toneladas de lamas oleosas, e este valor tem vindo a aumentar devido à procura crescente de produtos petrolíferos refinados (Hu *et al.*, 2013).

A maioria dos métodos de tratamento, apresentam três fases de gestão de resíduos, começando na redução da produção de lamas oleosas utilizando tecnologias, passando pela recuperação do óleo das lamas e por fim descartar as lamas que não são recuperáveis. A primeira fase ajuda a prevenir, bem como a reduzir a geração destas lamas, as duas fases que se seguem resultam no tratamento efetivo bruto das lamas de petróleo (Islam, 2015).

Entre os diversos métodos de recuperação de lamas oleosas, a pirólise tem sido uma tecnologia com bastante interesse. O óleo de pirólise, é considerado um recurso muito promissor e tem um grande potencial para ser utilizado como um combustível de transporte ou para produzir produtos químicos de alto valor. Outra utilização do gás de pirólise, é que este seja utilizado para fornecer calor e energia, e os carvões podem ser utilizados para a construção de estradas (Gao *et al.*, 2018).

Como consequência da pirólise de lamas oleosas, ocorre a geração de partículas finas sólidas, tais como areias e cinzas volantes, que são retiradas do reator por produtos gasosos causando sujidade e bloqueando os equipamentos bem como as suas conexões a jusante. Posto isto, é necessário encontrar um método que seja eficiente na remoção destas partículas finas e

cinzas resultantes das misturas gasosas que se dão a altas temperaturas durante o processo. São utilizadas algumas tecnologias tradicionais, como, por exemplo, o ciclone e o saco de pó. O óleo de pirólise deve ser purificado uma vez que partículas finas entram facilmente neste produto, no entanto, estas tecnologias não são suficientes para manter a remoção destas impurezas dos equipamentos (Gao *et al.*, 2018).

São utilizados vários métodos na valorização das lamas de petróleo tais como a incineração, estabilização ou solidificação, oxidação e biodegradação. A reciclagem é uma das principais alternativas para gestão das lamas de petróleo, pois no reprocessamento e reformulação destas lamas têm uma alta concentração de óleo (superior a 50 %) e uma concentração relativamente baixa de sólidos (inferior a 30 %), podendo ser reaproveitados na recuperação de energia. Com a reciclagem haverá uma redução positiva do volume de lamas de petróleo perigosas, e por tanto, prevenirá a poluição ambiental reduzindo também a dependência de recursos energéticos não-renováveis. Outros tratamentos utilizados nas lamas oleosas, são a extração com solvente, centrifugação, recuperação do óleo melhorado por surfactante (EOR), tratamento de congelamento e descongelamento, pirólise, irradiação com ondas micro-ondas, métodos eletrocínéticos, irradiação por ultrassons e flotação de espuma (Johnson e Affam, 2019).

- *Extração com Solvente*

Neste método, o solvente é utilizado em proporções desejadas para remover compostos orgânicos não-voláteis e semi-voláteis, no qual o óleo é separado do solvente através de um processo de destilação da mistura. Dos diversos solventes utilizados, o que obteve melhores resultados para o tratamento deste tipo de lamas foi o tolueno (Johnson e Affam, 2019).

- *Centrifugação*

Este método, requer um pré-tratamento das lamas de petróleo para reduzir a viscosidade e, assim, melhorar o desempenho da centrifugação poupando energia. Alguns métodos utilizados para pré-tratamento são a adição de agentes, como solventes orgânicos, agentes desemulsificantes e produtos químicos de tensão, injeção de vapor e aquecimento direto. No método da centrifugação, a lama é colocada num equipamento rotativo de alta velocidade com fortes forças centrífugas para conseguir romper as ligações entre os elementos, de acordo com as suas densidades, num curto período de tempo. Deste modo, a água é separada do óleo (embora este ainda contenha água e sólidos), de seguida será tratada para remoção dos hidrocarbonetos do petróleo, o óleo também será separado dos sólidos e da água, utilizando um separador gravimétrico, de modo a que este seja recuperado. A centrifugação é um método avançado, limpo e eficiente para o tratamento das lamas e não requer um alto consumo de energia. No entanto, requer um grande espaço para a sua instalação e tem uma grande importância ambiental devido ao ruído e à poluição (Johnson e Affam, 2019).

- *Recuperação do óleo melhorada por surfactante*

Este é um processo de remoção de poluentes orgânicos de meios sólidos de uma forma económica e rápida, através de um surfactante. Os surfactantes são compostos anfífilos (ou

seja, é uma estrutura que possui uma parte hidrofílica, solúvel em água, e outra parte lipofílica, solúvel em lípidos). Estes compostos têm a capacidade de reduzir a tensão superficial ou a tensão interfacial entre diferentes tipos de líquidos e entre líquidos e sólidos, aumentando assim a sua aplicação na remoção de poluentes orgânicos. A aplicação destes surfactantes é rápida e económica, porém existem preocupações a nível ambiental, devido à sua toxicidade e a resistência à biodegradação (Johnson e Affam, 2019).

- *Tratamento de congelamento e descongelamento*

A desemulsificação é um dos principais métodos de recuperação de petróleo a partir de lamas de petróleo, em que a água é separada do óleo. O tratamento de congelamento e descongelamento foi utilizado como um processo de desemulsificação das lamas de petróleo nas regiões frias. Este tratamento envolve duas etapas para que seja eficaz. Na primeira etapa, a fase aquosa da mistura congela o óleo, há uma expansão de volume das gotas de água congeladas que resultam na coalescência da água, levando ao desarranjo interno da mistura e o óleo vai congelando gradualmente à medida que a temperatura vai diminuindo. Na segunda fase, o óleo congelado antes da água vai capturando as gotículas de água durante o processo de congelamento. À medida que as temperaturas foram diminuindo, as gotículas de água capturadas congelaram, aumentando o seu volume, levando a uma rotura do óleo congelado, criando por fim uma fase mista de óleo e água que podem ser separadas por força gravitacional. Segundo Jean *et al.*, este processo pode gerar mais de 50% do óleo da mistura óleo-água da refinaria (Johnson e Affam, 2019).

- *Pirólise*

O processo de pirólise é a decomposição térmica de materiais orgânicos a altas temperaturas (entre os 500 e os 1 000 °C) na ausência de oxigénio. Hidrocarbonetos com baixos pesos moleculares são produzidos durante as fases de condensação (fase líquida) ou gases não condensáveis. Os produtos finais são sempre carvão, bio-óleo e gases, dependendo das condições do processo. A temperatura ótima que leva ao aumento do rendimento do óleo no processo de pirólise é de 525 °C. Acima desta temperatura há uma diminuição do rendimento. Segundo Liu *et al.*, se o processo de pirólise ocorre numa faixa de temperatura entre os 327 e os 450 °C, 80% do carbono orgânico total das lamas pode ser convertido em hidrocarbonetos utilizáveis. A pirólise de lamas de petróleo começa a uma baixa temperatura, cerca dos 200 °C, e entre os 350 e os 500 °C, é alcançada a máxima produção de hidrocarbonetos com uma melhor produção de óleo. Este óleo recuperado tem qualidades e propriedades semelhantes com os destilados de baixo teor provenientes do petróleo, podendo ser utilizados diretamente nos motores a diesel. No entanto, há desvantagens no processo de pirólise tal como a temperatura, taxa de aquecimento, características das lamas e dos aditivos químicos. Infelizmente, este processo não é rentável e o produto pode conter altas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) (Johnson e Affam, 2019).

- *Irradiação com micro-ondas*

Neste processo é aplicada uma frequência de micro-ondas a uma escala industrial que varia entre os 900 e os 2 450 MHz. A energia desta irradiação é aplicada às lamas oleosas através da interação molecular com o campo eletromagnético, resultando num aquecimento rápido e eficiente, comparando com outros métodos convencionais. Este aquecimento levou à separação do óleo e da água, redução da viscosidade e acelerando o assentamento das gotículas de água nas misturas. Os hidrocarbonetos com maior densidade também podem ser transformados em hidrocarbonetos mais leves devido a este rápido aumento da temperatura. Nas lamas oleosas, a água pode absorver mais energia proveniente das micro-ondas do que o óleo. Esta absorção de energia resulta na expansão da água reduzindo a película interfacial entre a água e o óleo, facilitando a sua separação (Johnson e Affam, 2019).

- *Método eletrocinético*

Neste método é utilizado a corrente contínua (CC) de baixa intensidade através de um par de eletrodos num meio permeável, resultando no movimento do eletrão de uma região de menor concentração para uma região de maior concentração, através do meio permeável em fase líquida. Para a separação das lamas de petróleo, este método apresenta três fases: na primeira fase, há a quebra de agregados coloidais na presença de um campo elétrico, causando a migração das partículas coloidais tanto das lamas como da fase sólida para a zona do ânodo (eletroforese) e a migração da fase líquida separada na área do cátodo (osmose). Este método permite a remoção de 63 % do volume de água. Em comparação com outros métodos, tais como a pirólise ou a centrifugação, este método requer menos energia. No entanto, este método ainda só foi realizado apenas em laboratório, e tanto o seu desempenho como o seu custo em grande escala requerem uma maior investigação (Johnson e Affam, 2019).

- *Irradiação ultrassónica*

As ondas ultrassónicas utilizadas neste processo, têm o objetivo de compressão e diminuição do volume das lamas na câmara de tratamento. É um método eficaz para separar os sólidos dos líquidos em suspensões de altas concentrações, diminuindo a estabilidade da mistura da água com o óleo. Este tratamento é altamente eficiente e sem poluição ambiental, que pode ser realizado em curto espaço de tempo. No entanto, fatores como a duração do tratamento, frequência, teor de água presente na mistura, temperatura, tamanho da partícula sólida, concentração inicial de hidrocarbonetos de petróleo (PHCs), intensidade de sonicação, salinidade e presença de surfactante, podem limitar o seu desempenho, além do mais é um método muito caro (Johnson e Affam, 2019)

- *Flotação de espuma*

Para este método, as gotículas de óleo ou pequenos sólidos são capturados com bolhas de ar numa suspensão aquosa, na qual estas gotículas flutuam e são coletadas numa camada de espuma. Para que este processo ocorra, é necessário que se forme uma lama pastosa, adicionando determinada quantidade de água à lama oleosa. É também necessário a injeção de bolhas de ar que vão ao encontro das gotículas de óleo das lamas oleosas, para que haja uma

diminuição e ruptura da película que existe entre a água e as gotículas de óleo, permitindo a migração das gotículas de óleo para as bolhas de ar, esta mistura vai flutuar à superfície da água, podendo remover o óleo para posteriormente ser purificado. Segundo Ramaswamy *et al.*, a recuperação do óleo por este método pode ser cerca de 55 % (Johnson e Affam, 2019).

A eliminação só é aplicada às lamas de petróleo após a recuperação dos óleos e dos hidrocarbonetos que sejam úteis. Alguns dos métodos utilizados são a incineração, oxidação, solidificação ou estabilização e biorremediação (Johnson e Affam, 2019).

- *Incineração*

No processo de incineração, as lamas de petróleo residuais provenientes da indústria do petróleo são submetidas a combustão completa na presença de excesso de ar e combustível. Os principais incineradores são o forno rotativo e o leito fluidizado. Para lamas de baixa qualidade, o leito fluidizado é o melhor tratamento pois possui alta eficiência de mistura, flexibilidade de combustível, baixas emissões de poluentes e alta eficiência de combustão. As lamas com alto teor em água devem ser previamente tratadas para reduzir a viscosidade antes de alimentarem o incinerador (Johnson e Affam, 2019).

- *Solidificação e estabilização*

Este processo consiste no encapsulamento e selagem de resíduos usando um aglomerante, tendo como objetivo a prevenção da lixiviação de resíduos no meio ambiente, seja por meios físicos ou químicos e para converter os materiais de construção ecológicos ou deposição dos resíduos não perigosos em aterros. O encapsulamento e estabilização de resíduos perigosos em cimentos envolve três etapas: correção química dos contaminantes, absorção física dos contaminantes presentes na superfície dos produtos hidratados dos cimentos, e o encapsulamento de resíduos contaminados. Este método tem sido utilizado globalmente antes da eliminação da maioria dos resíduos perigosos, resíduos radioativos e mistos, bem como a remediação de lugares contaminados. O produto final resultante deste processo pode ser utilizado na construção, depende das suas características. Algumas desvantagens deste método é a libertação de poluentes orgânicos de alta concentração, quando expostos no ambiente (Johnson e Affam, 2019).

- *Oxidação*

A oxidação é um processo de degradação de contaminantes orgânicos usando agentes químicos e outros agentes de oxidação. Neste processo, os agentes reativos são introduzidos na lama oleosa e o composto orgânico da lama será oxidado em dióxido de carbono e água ou em materiais não perigosos. A aplicação de irradiação ultrassónica no processo de oxidação das lamas oleosas também se mostrou eficaz. Durante o processo ultrassónico que envolve a aplicação de energia sonora para agitar as partículas na amostra das lamas oleosas, serão produzidos radicais intermediários, como por exemplo o hidrogénio, que melhora a quebra de hidrocarbonetos complexos em hidrocarbonetos mais simples com alta solubilidade. Mater *et al.*,

descobriram que o reagente de Fenton pode reduzir a concentração de PAHs, fenóis e outros contaminantes em solos com lamas oleosas contaminadas com pH 3 (Johnson e Affam, 2019).

- *Biorremediação*

As refinarias produzem lama de petróleo como resíduo pelo processamento de petróleo bruto. Estas lamas são pouco biodegradáveis e um dos principais problemas que as refinarias enfrentam é a eliminação segura das lamas oleosas no ambiente. A biorremediação utiliza organismos vivos, tais como bactérias, fungos, algumas algas e plantas, pra reduzir ou eliminar poluentes tóxicos. Estes organismos podem ocorrer naturalmente ou podem ser cultivadas em laboratório. O objetivo destes organismos é alimentarem-se dos contaminantes (compostos orgânicos) ou assimilar no seu interior todos os compostos prejudiciais (metais pesados) presentes no meio, para tornar a região livre de contaminantes (Johnson e Affam, 2019).

1.3. Estatísticas da produção de resíduos

Na União Europeia, atualmente, são reciclados apenas 40 % dos resíduos produzidos pelos agregados familiares. Esta média esconde uma grande disparidade entre Estados-Membros e regiões, com taxas que podem chegar aos 80 % em algumas zonas, mas não passam dos 5 % noutras. Para proporcionar uma visão de longo prazo que visa o aumento da reciclagem dos resíduos urbanos bem como a sua deposição em aterros, a Comissão Europeia apresenta novas propostas legislativas sobre os resíduos, que têm em conta as diferenças que existem entre os Estados-Membros (Comissão Europeia, 2015).

Nas últimas décadas, a produção de resíduos sólidos urbanos aumentou significativamente devido ao estilo de vida das pessoas e da rápida urbanização (Anthraper *et al.*, 2018). No ano de 2016, em Portugal, no total foram gerados 4,9 Mton de resíduos urbanos, tendo como destino final o aterro 2,19 Mton, o que corresponde a aproximadamente, 50 %. Também no mesmo ano foram gerados 9,48 Mton de resíduos industriais, dos quais, apenas 4,13 Mton são recicláveis, correspondendo a 42 % (EUROPA, 2019).

É importante referir que a União Europeia abraçou a meta de deposição de resíduos urbanos em aterro, e o valor máximo que esta pode atingir é de 10 % até ao ano de 2035, para o qual será necessário um grande desenvolvimento de novos estudos neste âmbito (Associação Nacional de Conservação da Natureza, 2018).

A ordem de prioridade dos resíduos é determinada pela hierarquia dos resíduos, que começa na prevenção, passando pela preparação para a reutilização, a reciclagem e a recuperação de energia, até à eliminação, que inclui a deposição em aterro, tal como se encontra descrito na Figura 1.1 (Chen *et al.*, 2019; Comissão Europeia, 2015).

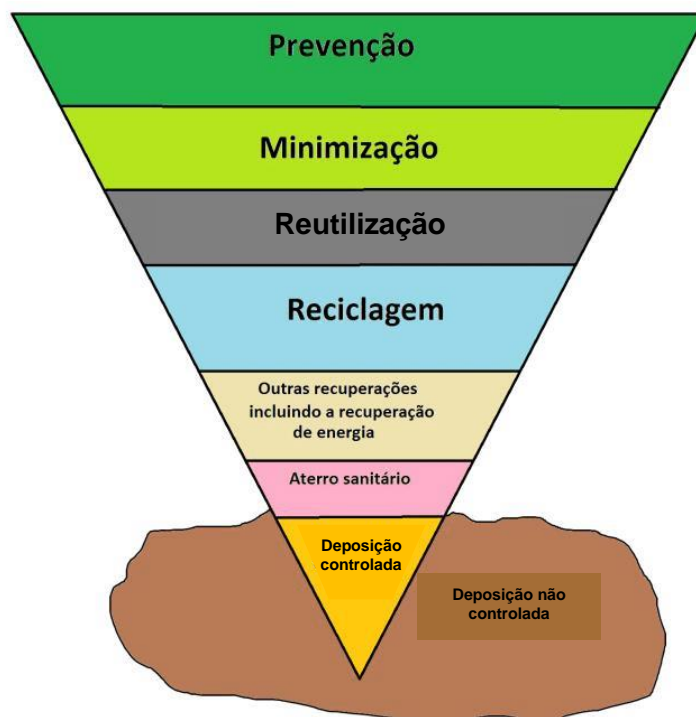


Figura 1.1: Hierarquia das operações de gestão de resíduos

(adaptada de [Revista O Futuro Da Energia](#), 2016)

1.4. Processos de Conversão Termoquímica de Biomassa ou Resíduos

Para o tratamento de resíduos de biomassa, existem diversos métodos, entre os quais estão a compostagem, conversão térmica – que engloba os processos de combustão, torrefação ou carbonização, liquefação ou carbonização hidrotérmica, gaseificação e pirólise – e conversão biológica – processo de digestão anaeróbia ou fermentação (Chen *et al.*, 2019).

- **Combustão**

O processo de conversão termoquímica mais comum para biomassa e resíduos é a combustão, contribuindo com mais de 97 % da produção de bioenergia a nível mundial (Araújo David, 2008). Neste processo, pode ser utilizado qualquer tipo de biomassa como matéria-prima desde que o seu teor de humidade não exceda os 50 %. É no processo de combustão que ocorre a oxidação completa do combustível. A alimentação do processo pode ser feita de um modo contínuo ou descontínuo, e a introdução de ar pode ser por convecção natural ou forçada (Marques, 2015).

O processo de combustão tem um papel importante em ciclos termodinâmicos utilizados em centrais termoelétricas ou de cogeração. Estes ciclos são compostos por diversos equipamentos, sendo os principais a caldeira e a turbina a vapor, onde se obtém a energia térmica diretamente da queima do combustível, e a energia elétrica é obtida pelo vapor de água produzido na caldeira passando pela turbina a vapor, gerando assim a energia mecânica que, posteriormente, será convertida em energia elétrica no gerador (Marques, 2015).

Dentro do processo de combustão direta, a forma mais simples de queima é através de sistemas de fornecimento de caudal constante de biomassa para o interior de uma câmara de combustão (leito fixo). Neste exemplo de sistemas, a biomassa encontra-se dentro de uma fornalha onde o ar passa entre o leito fixo ocorrendo a secagem, gaseificação e combustão em grelha, e onde as cinzas são constantemente retiradas. Por vezes, há situações onde é utilizada uma segunda entrada para que ocorra uma queima separada dos gases provenientes de gaseificação. A fornalha é contruída de modo a que o combustível seja distribuído uniformemente e que o fornecimento de ar para a queima seja homogéneo. No entanto, este método torna-se limitado uma vez que apenas é aplicado a combustíveis sólidos. Outro sistema utilizado em combustão direta é o leito fluidizado. Neste sistema, o combustível é queimado numa quente suspensão de materiais granulares (sílica e dolomita) e gás, em constante mistura, onde entra um caudal de ar através da câmara de combustão. Através deste processo, consegue-se utilizar diferentes tipos de biomassas devido às misturas produzidas. Outra via de queima passar por reduzir o tamanho das partículas da biomassa em pó. Deste modo, a biomassa em pó é misturada com o ar e injetada no interior de uma câmara de combustão, ocorrendo a queima com o combustível em suspensão. A mistura ar/combustível é geralmente injetada tangencialmente para dentro de uma fornalha cilíndrica estabelecendo-se um escoamento rotacional (vortex). As paredes das fornalhas são usualmente arrefecidas com água devido às temperaturas elevadas que o processo por atingir. Dado o tamanho das partículas ser muito reduzido, a gaseificação e a combustão podem ocorrer simultaneamente, tornando este processo mais eficiente, com a vantagem de permitir uma fácil regularização do caudal de combustível e de necessitar de um excesso de ar reduzido (Pinto, 2014). Na Figura 2 apresentam-se de forma esquematizada as fornalhas descritas anteriormente.

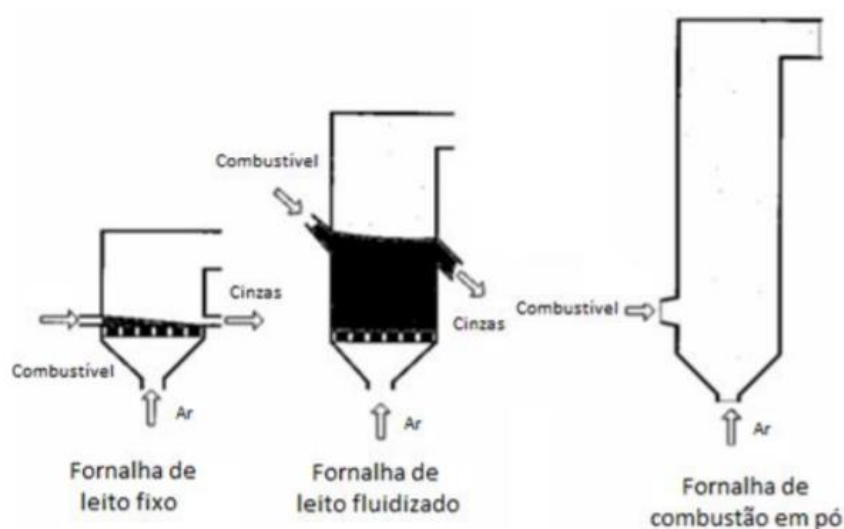


Figura 1.2: Exemplos de fornalhas
(adaptada de Moreira *et al.*, 2014)

- **Gaseificação**

A gaseificação da biomassa é um processo que converte biomassa carbonosa em combustíveis gasosos – tais como o hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano – na presença de agentes oxidantes, como por exemplo o oxigénio, vapor de água ou dióxido de carbono. Este processo é realizado a altas temperaturas, numa gama de entre os 850 e os 1 500 °C (Canabarro *et al.*, 2013; Canoy, Jr., 2014). Uma vez que ocorre a temperaturas elevadas, e com uma quantidade de oxigénio inferior à estequiométrica, o produto principal é um produto gasoso – gás de síntese ou *syngas* (Šuhaj *et al.*, 2019). É importante realçar que é a tecnologia com maior relevância para conversão de resíduos em gás de síntese e gás natural sintético. Este processo também produz carvão, que pode ser considerado como um produto de valor acrescentado, juntamente com outros produtos químicos (Kabalina *et al.*, 2019).

Este processo consiste na combinação de processos térmicos tais como a combustão, pirólise e gaseificação, ocorrendo, ou não, simultaneamente dentro do *gaseificador*. Durante a gaseificação, além do gás produto, são também formados alcatrões (*tars*), que apresentam compostos aromáticos e fenóis. O gás de síntese formado pode ser queimado para produzir calor ou sintetizado para a produção de combustíveis líquidos para transportes. Para a síntese de combustíveis líquidos e outros produtos químicos, o gás de síntese mais adequado teria de ser isento de azoto. Os tipos de *gaseificadores* mais comuns são os de leito ascendente (também designados de leito fixo ou contracorrente) e leito fluidizado (Canabarro *et al.*, 2013; Gu *et al.*, 2018; Sordi *et al.*, n.d.). Alguns exemplos de reatores encontram-se representados na Figura 1.3.

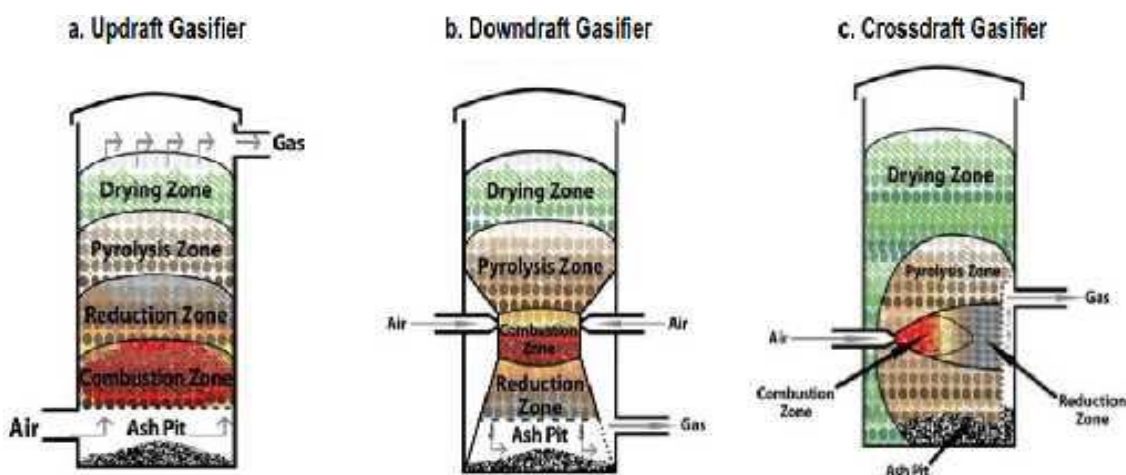


Figura 1.3: Exemplos de diferentes gaseificadores

A – Gaseificador fluxo ascendente ou contracorrente; B – Gaseificador de fluxo descendente ou direto;
C – Gaseificador de fluxo cruzado ou corrente cruzada (adaptada de Goyena, 2019).

O agente oxidante mais comum é o ar, no entanto, o gás de síntese produzido na gaseificação com este agente oxidante, tem um baixo poder calorífico, sendo que este apenas é utilizado em aplicações de calor e energia. Por outro lado, a mistura de vapor de água e oxigénio podem aumentar o poder calorífico do gás de síntese produzido, bem como a razão H_2/CO . É necessário

que esta razão seja elevada para a produção de combustíveis líquidos através da reação de síntese de Fischer-Tropsch, beneficiando também a produção de hidrogénio para uso em células de combustível. Uma desvantagem de utilizar este agente oxidante é o seu elevado valor em larga escala industrial (Canabarro *et al.*, 2013).

O processo de gaseificação está dividido em quatro fases, dependendo do que ocorre com a biomassa no *gaseificador*. Na primeira fase, é totalmente removida a humidade da biomassa. A biomassa pode atingir temperaturas superiores a 100 °C assim que esta fique totalmente seca. De seguida, na segunda fase, ocorre o processo de pirólise embora, tecnicamente, este processo só possa ocorrer em ambiente inerte, podendo atingir temperaturas próximas dos 225 °C (Heidari *et al.*, 2018; Timmer, 2008).

É na fase de pirólise que são removidos os gases voláteis, que estão presentes na biomassa, de modo a que esta seja convertida em carvão vegetal. Dentro dos gases não condensáveis encontram-se o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), hidrogénio (H₂), vapor de água (H₂O), hidrocarbonetos leves, como o metano (CH₄) e hidrocarbonetos condensáveis, também denominados de alcatrão. A quantidade de gases voláteis que podem ser libertados está dependente da composição da biomassa, da taxa de aquecimento durante a pirólise, da temperatura final e do tempo gasto nessa temperatura, entre outros fatores. O material volátil representa entre 65 a 85 % do peso seco da biomassa. O produto resultante desta segunda fase é um carvão, que embora seja rico em carbono, também apresenta quantidades significativas de material inorgânico, ou seja, cinzas, e pequenas quantidades de hidrogénio e oxigénio. Quando são atingidas temperaturas suficientemente altas, o carbono que está presente no carvão pode sofrer algumas reações que se seguem, entre o gás e o sólido (Heidari *et al.*, 2018; Timmer, 2008).

Na terceira fase, alguns carvões bem como alguns produtos inflamáveis vão reagir com o oxigénio no *gaseificador*, reação que se apresenta na Equação 1, produzindo o calor necessário para que ocorram as restantes fases na gaseificação. Alguns dos fatores que influenciam a quantidade de oxigénio necessário são o teor de humidade, quantidade de vapor fornecido, perdas de calor associadas ao processo (Heidari *et al.*, 2018; Timmer, 2008).

A quarta, e última fase, do processo de gaseificação é a redução, onde o carvão e os hidrocarbonetos reagem com o dióxido de carbono, formando monóxido de carbono e hidrogénio, tal como se apresenta na Equação 7 (Heidari *et al.*, 2018; Timmer, 2008). Na Tabela 1.1 apresentam-se as reações que ocorrem ao longo do processo de gaseificação.

Tabela 1.1: Reações que ocorrem no processo de gaseificação (adaptado de Timmer, 2008).

Reação	Nº da Equação
CH_xO_y (biomassa) + O_2 (21% ar) + H_2O (g) → CH_4 + CO + CO_2 + H_2 + H_2O (g) + C (carvão) + condensado (Reação geral da gaseificação)	Equação 1
$2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$ (Oxidação parcial)	Equação 2
$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (Oxidação completa)	Equação 3
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ (Reação de metanização)	Equação 4
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (Reação <i>water gas shift</i>)	Equação 5
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$ (Reação reforma a vapor)	Equação 6
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (Reação <i>water gas</i>)	Equação 7
$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ (Reação de Boudouard)	Equação 8

Existem diversos trabalhos que relatam a utilização de lamas ou misturas de lamas com outras matérias-primas em gaseificação, de forma a produzir um gás de síntese de qualidade a partir destes resíduos. Segue-se uma breve revisão bibliográfica.

O primeiro estudo é referente à co-gaseificação de carvão e lamas de ETAR secas. Foram estudadas diferentes incorporações. Das incorporações estudadas, houve duas que se destacaram: uma de 70 % de carvão com 30 % de lamas de ETAR secas, e outra de 50 % de carvão com 50 % de lamas de ETAR secas. Ambos os estudos mostraram que houve um efeito sinérgico na redução do alcatrão, o que pode ser atribuído ao alto teor de cinzas das lamas de ETAR secas. Neste estudo, foi utilizado um filtro quente com carvão ativado impregnado com ferro (Fe) para remover completamente o alcatrão que se encontra no gás produto, de modo a que este fosse rico em hidrogênio reduzindo também o teor de ácido sulfídrico (H_2S) (Jeong *et al.*, 2019).

Outro estudo relacionado com a presente dissertação, foi a gaseificação de lamas oleosas provenientes da refinaria de petróleo com biomassa para avaliação de produção de hidrogénio e a sua potencial utilização no processo de hidrodessulfurização de óleo diesel. Alguns parâmetros avaliados no processo de gaseificação foram a temperatura, composição química do gás de síntese, ou *syngas*, e o rendimento do mesmo. Conclui-se com este estudo que, para garantir uma alta conversão, isto é, superior a 90 %, o sistema operacional necessita de uma temperatura acima dos 1 300 °C. Foi também possível concluir que a gaseificação da mistura de biomassa e as lamas oleosas aumenta a produção de hidrogénio relativamente à gaseificação exclusiva de lamas oleosas. (Martínez González *et al.*, 2018).

Num estudo do mesmo autor de tema idêntico, também foi feita uma análise energética e exergética que tiveram em consideração a destruição da exergia por irreversibilidades associadas à produção de gás de síntese, ou *syngas*, e a sua potencial utilização na geração de energia. Esta análise permitiu observar uma tendência decrescente do poder calorífico inferior do gás de síntese, no entanto, tanto a razão de equivalência como a relação razão de vapor e das lamas oleosas aumentaram. Considerando a análise termodinâmica do processo de gaseificação, pode-se tornar uma alternativa tecnológica de valor para o tratamento de resíduos provenientes da refinaria de petróleo (Martínez González *et al.*, 2019).

O estudo de Ayol *et al.*, (2019), consiste na gaseificação de lamas de ETAR num gaseificador de fluxo descendente, ou fluxo direto, o qual avalia os resultados do gás de síntese, ou *syngas*, e dos resíduos resultantes do processo de gaseificação: cinzas de carvão e material vítreo. A maioria dos metais pesados estão presentes de forma fixa no material vítreo. Já o gás de síntese que apresentava uma alta qualidade foi utilizado na produção de energia elétrica, alcançando a produção de 1 kWh/1,2 kg de lamas ETAR.

Outro exemplo utilização do processo de gaseificação passa pela produção de um gás de síntese de um resíduo florestal, de *Chamaecyparis lawsoniana*, e lama tratada proveniente de uma indústria têxtil. Os ensaios para este estudo foram realizados num gaseificador de fluxo ascendente, ou contracorrente, com separador de ciclone, no qual o autor compara a eficiência de produção entre as duas matérias-primas (Ongen *et al.*, 2016).

- *Pirólise*

A pirólise da biomassa é um processo de decomposição termoquímica na ausência de oxigénio obtendo-se produtos em fases líquida (bio-óleo), sólida (carvão) e gás, a elevadas temperaturas. As frações destes produtos dependem do tipo de biomassa, da temperatura de operação, taxa de aquecimento e tempo de residência. Se o objetivo for obter um produto líquido, as temperaturas de operação do processo encontram-se entre os 400 e os 650 °C. Este processo ocorre em três fases: a pré-pirólise, que ocorre entre os 120 e os 200 °C com uma ligeira perda de peso, ocorrendo assim rearranjos, tais como a quebra de ligações, o aparecimento de radicais livres e a formação de grupos carbonilo, com uma correspondente libertação de pequenas quantidades de água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. A segunda fase é o processo

principal de pirólise, onde ocorre uma decomposição sólida, acompanhada por uma perda de peso significativa da biomassa inicial. A última fase é a desvolatilização contínua do carvão, causada pela clivagem adicional de ligações carbono-hidrogênio e carbono-oxigênio (Pang, 2018).

Dependendo da temperatura de reação bem como do tempo de residência, o processo de pirólise pode ser dividido em pirólise rápida, intermédia ou lenta. A pirólise rápida, ocorre a temperaturas moderadas (cerca de 500 °C) e curto tempo de residência, e o produto maioritário encontra-se na fase líquida (bio-óleo), com cerca de 75 %, as fases sólida e gasosa formadas correspondem a cerca de 10 a 15 % dos produtos finais formados. Este bio-óleo formado é um potencial combustível líquido que pode ser facilmente armazenado e transportado (Hu e Gholizadeh, 2019).

A pirólise intermédia ocorre também a temperaturas moderadas (a cerca de 500 °C) mas com um tempo de residência superior ao tipo de pirólise descrito anteriormente. A fase maioritariamente formada é a líquida, correspondendo a aproximadamente 50 %, a fase gasosa a 30 % e a fase sólida a 20 %. A pirólise lenta, ocorre a baixas temperaturas, rondando os 400 °C, mas com longos tempos de residência. A proporção de produtos formados nas três fases é equitativa, rondando entre os 30 a 35 %, cada uma delas (Pang, 2018).

- *Torrefação*

O processo de torrefação ocorre a temperaturas entre os 200 e os 300 °C na ausência de oxigênio e à pressão atmosférica. A biomassa torrefeita possui melhores propriedades como combustível do que a biomassa bruta. Estas melhorias incluem, por exemplo, menor teor de humidade, maior poder calorífico superior e maior hidrofobicidade (Correia *et al.*, 2017; Nobre *et al.*, 2019).

O pré-tratamento de torrefação pode ser classificado como um processo leve (200 a 235 °C), moderado (235 a 275 °C) ou severo (275 a 300 °C). No processo de torrefação leve, o teor de humidade e os sólidos voláteis de baixo peso molecular presentes na biomassa são libertados. As hemiceluloses são o componente mais ativo da biomassa pelo que se degradam termicamente durante a torrefação leve, ao contrário da celulose e da lenhina. Assim sendo, a temperaturas de torrefação baixas, há pouca perda de peso e o poder calorífico aumenta ligeiramente. No processo de torrefação moderada ocorre uma decomposição mais extensa das hemiceluloses e uma maior volatilização. Na torrefação severa, as hemiceluloses são praticamente degradadas na sua totalidade e grande parte da celulose também. A lenhina é o componente mais difícil de degradar termicamente a baixas temperaturas (Barskov *et al.*, 2019).

Tanto a temperatura como o tempo de duração do processo em si, são fatores importantes para o desempenho do processo de torrefação. O teor de humidade é uma importante propriedade dos combustíveis sólidos, uma vez que um alto teor de humidade num combustível leva a uma elevada perda de energia durante a queima. Para aumentar a eficiência energética, melhorar a qualidade energética do produto e reduzir as emissões no processo de conversão de

energia termoquímica, a redução do teor de humidade tem um papel essencial. É importante lembrar, que biomassa ou resíduos com menor teor de humidade podem ser armazenados de uma forma mais estável durante um longo período de tempo, e com baixo risco de degradação biológica. Economicamente, também traz vantagens pois o transporte de produtos hidrofóbicos é mais barato (Chen *et al.*, 2015).

O tratamento de resíduos de biomassa, em específico a serradura, com lamas oleosas provenientes da refinaria de petróleo no que diz respeito à tecnologia de co-pirólise pode ocorrer num gaseificador de fluxo ascendente ou contracorrente. Foi avaliado através do método de superfície de resposta, o efeito da percentagem de serradura misturada com lamas oleosas, a temperatura e a taxa de aquecimento, nos rendimentos dos produtos resultantes da co-pirólise: o óleo de pirólise e o carvão vegetal. Com este estudo, é possível verificar que à medida que aumenta a percentagem de incorporação de serradura, aumenta o rendimento tanto do óleo de pirólise como do carvão vegetal. O rendimento do óleo de pirólise foi influenciado pela taxa de aquecimento e a percentagem de serradura, bem como a taxa de aquecimento e a temperatura. Com este estudo foi possível concluir que as lamas oleosas provenientes da refinaria de petróleo podem ser um aditivo eficaz na pirólise da biomassa residual, de modo a melhorar a recuperação da sua energia (Hu *et al.*, 2017).

De modo a melhorar a qualidade do alcatrão resultante da pirólise e reutilizar a escória proveniente do aço, foi proposta uma combinação de lamas oleosas provenientes da refinaria de petróleo e escória de aço. Os resultados deste estudo provam que a adição de escória de aço recuperada levou a um aumento da taxa de perda de peso nas lamas oleosas, de modo a aumentar a qualidade do alcatrão produzido no processo. No entanto, o aumento da temperatura diminuiu o rendimento da produção de alcatrão. Analisando a composição do gás, a escória de aço poderia atuar como um catalisador de modo a melhorar o teor de hidrogénio (H₂) durante o processo de pirólise das lamas oleosas, considerando o processo utilizado exequível (Song *et al.*, 2019).

As lamas de ETAR, resíduo do trigo e as suas misturas foram sujeitas a um processo de pirólise rápida. O carvão residual resultante do processo foi analisado termogravimeticamente, o que permitiu observar que a composição dos gases bem como as distribuições de produtos variam consoante as diferentes temperaturas. A co-pirólise destes resíduos mostrou que houve um aumento do rendimento de gás e óleo de pirólise, um menor rendimento de carvão, especialmente do resíduo de trigo. A adição do resíduo de trigo às lamas de ETAR levaram a um aumento do teor de carbono no carvão das lamas de ETAR melhorando as estruturas porosas do carvão, resultando numa melhoria na reatividade da combustão do carvão das lamas de ETAR (Deng *et al.*, 2017).

- *Carbonização hidrotérmica*

A carbonização hidrotérmica é um processo de conversão termoquímica, normalmente aplicado a matérias-primas com teores de humidade significativos. Este processo ocorre a baixas temperaturas entre os 180 e os 350 °C. Neste processo, a biomassa é submersa em água e

posteriormente aquecida sob pressão (2 a 6 MPa) durante 5 a 240 minutos. O principal produto formado encontra-se na fase sólida, o hidrocarvão, no entanto também são formados produtos gasosos, essencialmente o dióxido de carbono, e produtos líquidos, solúveis em água (Heidari *et al.*, 2018).

Durante o processo de carbonização hidrotérmica, a biomassa sofre reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação, na qual a matéria-prima é convertida num produto denso de carbono, o hidrocarvão, que pode ser utilizado em diversas aplicações, tais como combustível, corretor de solos, fertilizantes ou adsorvente para remediação de efluentes (Lucian e Fiori, 2017).

Embora não existam relatos científicos especificamente da aplicação da carbonização hidrotérmica a lamas de hidrocarbonetos, esta tecnologia já é amplamente estudada utilizando como matérias-primas lamas urbanas (provenientes de estações de tratamento de águas residuais), biomassa lenhocelulósica, ou resíduos de comida.

Segundo Wang *et al.*, 2019, a carbonização hidrotérmica (HTC) é uma abordagem promissora para melhorar a utilização resíduos de biomassa com teor de humidade significativo, para produção de combustíveis. No entanto, para as lamas urbanas com alto teor de cinzas, os resultados não são esclarecedores. No estudo deste autor, este resíduo foi estudado para diferentes gamas de temperaturas, entre 170 e 350 °C. As características dos hidrocarvões resultantes do processo de carbonização hidrotérmica compreendem a composição química, poder calorífico, capacidade de retenção da água, componentes minerais e as formas de ligação química do carbono, azoto e enxofre. No processo de HTC que ocorre a temperaturas inferiores a 260 °C, houve uma quebra das características anteriormente referidas, sendo que, os compostos minerais sofrem uma quebra menos acentuada nas lamas urbanas com alto teor de cinzas. Em contrapartida, se o processo de HTC ocorre a temperaturas superiores a 290 °C, são removidos por completo os minerais alcalinos e alcalino-terrosos, formando uma nova espécie, tal como a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Avaliando as características do combustível resultante do processo de HTC que ocorre a 230 °C, esta foi a temperatura que se mostrou ideal para lamas urbanas com alto teor de cinzas. Para esta temperatura, as lamas apresentavam uma estrutura de hidrocarboneto com maior poder calorífico e boa desidratação. Quando os hidrocarbonetos são sujeitos a combustão, são emitidos dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de azoto (NO_x) em especial durante a fase de desvolatilização (ou pirólise). Com o aumento da temperatura do processo de HTC, diminuiu a libertação de SO_2 . No entanto, os hidrocarbonetos resultantes do processo de HTC a temperaturas inferiores a 260 °C, não apresentam grande diferença na emissão NO_x relativamente aos NO_x emitidos quando o processo de HTC ocorre a temperaturas mais elevadas (Wang *et al.*, 2019).

Os ensaios de co-hidrocarbonização hidrotérmica (co-HTC) de lamas urbanas e resíduos alimentares, foram realizados em diferentes proporções de mistura (30 %, 50 % e 70 %) bem como diferentes temperaturas (180 °C, 230 °C e 280 °C) de modo a estudar as propriedades dos hidrocarvões e os diferentes comportamentos térmicos. Os resultados mostram que os

hidrocarvões resultantes de HTC possuíam maior teor de carbono, maior poder calorífico superior em comparação com o hidrocarvão das lamas urbanas. O perfil termogravimétrico dos hidrocarvões da mistura dos resíduos alimentares e as lamas urbanas mostram que o comportamento no processo de combustão é melhor em relação aos hidrocarvões de lamas urbanas. Posto isto, é possível concluir que a co-HTC com resíduos alimentares é um método eficaz para transformar lamas urbanas em combustível sólido (hidrocarvão) para utilizar na produção de energia (Zheng *et al.*, 2019).

- *Destilação simultânea e carbonização hidrotérmica*

Este processo consiste no aquecimento de uma matriz que contém água, componentes orgânicos e componentes inorgânicos (que podem ser, por exemplo, lamas de hidrocarbonetos), na presença de um líquido com ponto de ebulição superior ao da água, e tem que conter uma fração significativa de componentes destiláveis numa gama de temperaturas entre os 100 e os 300 °C, tais como a gasolina, diesel, bio-óleos de pirólise ou as suas frações. Este processo pode ou não, ocorrer na presença de uma matriz não volátil, como a biomassa lenhocelulósica, que terá o papel de agregar os componentes mais pesados, por exemplo, as lamas de petróleo tratadas e biomassa de pinho. O resultado destes processos é um resíduo carbonoso com diferentes características dos materiais iniciais, duas fases líquidas (uma orgânica e outra aquosa) e uma fase gasosa. Os componentes não-voláteis das lamas concentram-se no produto sólido após sofrer o processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (Silva Oliveira, 2018).

1.5. Objetivos da dissertação

A presente dissertação teve como principal objetivo o estudo de uma técnica de valorização de biomassa lenhocelulósica e lamas de hidrocarbonetos através do processo de gaseificação, avaliando as propriedades combustíveis dos produtos obtidos, nomeadamente, do gás produto, dos alcatrões e dos carvões.

A biomassa lenhocelulósica é utilizada na produção de *pellets*, no entanto, as lamas de hidrocarbonetos têm como destino a deposição em aterro. Posto isto, este estudo visa desenvolver soluções que permitam a recuperação e valorização da maior parte dos componentes das lamas, em aplicações materiais ou energética, limitando a fração que é depositada em aterro. Estas lamas oleosas foram o principal resíduo selecionado como objeto de estudo, sendo resíduos provenientes do processo de reciclagem de óleos e emulsões produzidas durante as atividades de limpeza e manutenção de todos os equipamentos relacionados com a produção e distribuição de combustíveis derivados do petróleo.

Capítulo 2 – Materiais e métodos

2.1 Matérias-primas

Nesta dissertação foram utilizadas duas matérias-primas: biomassa lenhocelulósica residual (BR) e lamas de hidrocarbonetos (LH). A biomassa lenhocelulósica residual foi cedida pela empresa Casal e Carreira Biomassa S.A. (CMC Biomassa), localizada no distrito de Leiria, Portugal. Esta matéria-prima era composta por uma mistura de diversos resíduos florestais com resíduos plásticos (CDR), como se pode observar na Figura 2.1.



Figura 2.1: Amostra de biomassa residual lenhocelulósica

As lamas de hidrocarbonetos utilizadas neste trabalho como aditivo, foram cedidas pela empresa Carmona S.A., localizada em Azeitão no distrito de Setúbal, certificada para a gestão e tratamento de resíduos não urbanos. A mesma, recolhe resíduos de hidrocarbonetos de diversas origens e com diversas características, dirigindo-as para as unidades de tratamento adequadas consoante as suas especificidades (Figura 2.2).



Figura 2.2: Amostra de lamas de hidrocarbonetos

Uma vez que as lamas de hidrocarbonetos têm uma viscosidade elevada, esta matéria-prima foi misturada com a biomassa residual lenhocelulósica, de maneira a que haja valorização das lamas de hidrocarbonetos face à atual deposição em aterro ou inceneração em cimenteiras. A mistura das matérias-primas foi feita em diferentes proporções tal como descrito na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Misturas de matérias-primas utilizadas e correspondente designação de amostra.

Código da amostra	BR (%)	LH (%)	Designação
<i>Pellet 1</i>	100	0	100% BR
<i>Pellet 2</i>	97,5	2,5	97,5% BR+ 2,5% LH
<i>Pellet 3</i>	95	5	95% BR + 5% LH

2.2 Preparação de *pellets*

As misturas foram preparadas manualmente, nas proporções descritas na tabela acima (Tabela 2.1) adicionando gradualmente o teor de lama correspondente. Os *pellets* foram produzidos numa peletizadora (Amandus KAHL Hamburg Germany, 3kW, 50 kg/h) de pequena escala com alimentação manual de eixo. Nos *pellets* sem qualquer adição de lama, foi necessário humedecer a biomassa com água para que estes se pudessem agregar na peletizadora. Para cada ensaio foram feitos 15 kg de *pellets 1* e 13 kg de *pellets 2* e 3. O *pellet 1* é formado apenas por biomassa residual. Já para os *pellets 2* e 3, com uma incorporação de lama de 2,5% e 5%, respetivamente, foram utilizados, 325 g e 650 g de lama. Todo o processo de produção de *pellets* foi realizado na Escola Superior de Tecnologia e Gestão no Instituto Politécnico de Portalegre

(ESTG-IPP) no Bioenergy and Business Incubator of Portalegre (BioBIP). Na Figura 2.3 apresentam-se os *pellets* produzidos neste trabalho.



Figura 2.3: *Pellets* produzidos

(*Pellet 1* – 100 % BR + 0 % LH; *Pellet 2* – 97,5 % BR + 2,5 % LH; *Pellet 3* – 95 % BR + 5 % LH).

2.3 Caracterização das matérias-primas e amostras

As matérias-primas e as respetivas misturas, foram caracterizadas relativamente à sua composição imediata, composição elementar, composição mineral e poder calorífico (superior e inferior). Todas as análises de caracterização foram realizadas em triplicado.

2.3.1 Análise imediata

- *Teor de humidade*

O teor de humidade (TH (% m/m)) das amostras foi determinado gravimetricamente segundo a norma BS EN ISO 18134:2015. Os cadinhos de porcelana foram condicionados na estufa (Memmert, U-30) a 105 ± 2 °C, durante 1h. Posteriormente, os cadinhos foram retirados e colocados no exsiccador até alcançarem temperatura ambiente. De seguida, os cadinhos foram pesados (m_1) numa balança analítica (Mettler Toledo AB204-S). A cada cadinho foram adicionados entre 5 a 10 g de amostra, pesando-se em conjunto o cadinho e a amostra (m_2). As amostras foram colocadas na estufa a 105 ± 2 °C, durante 12 ± 1 h. Após esse período, as amostras foram retiradas da estufa, arrefecidas até temperatura ambiente em exsiccador e pesadas (m_3). Esta análise permite identificar o teor de água e substâncias voláteis que a amostra perde durante a secagem, e é determinada de acordo com a Equação 9.

$$TH (\%, m/m, tq) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

m_1 , massa do cadinho vazio (g);

m_2 , massa do cadinho com amostra (g);

m_3 , massa do cadinho com amostra (g) após estufa a 105 ± 2 °C.

- *Teor de cinzas*

O teor de cinzas (TC (% m/m)) é determinado de acordo com a norma Europeia BS EN ISO 18122:2015, por combustão completa a 550 ± 10 °C na mufla e na presença de oxigênio em quantidades superiores à necessária estequiometricamente. Os cadinhos de porcelana sem a tampa foram condicionados na mufla (Nabertherm®, modelo L3/1106) a 550 ± 10 °C por 1h. Posteriormente foram arrefecidos até temperatura ambiente em exsiccador, e pesados (m_1). A cada cadinho foi adicionado 1 g de amostra e pesou-se o conjunto cadinho sem a tampa e amostra (m_2). Os cadinhos com amostra foram colocados na mufla a 550 ± 10 °C durante 2 h. Após combustão completa, os cadinhos são arrefecidos até temperatura ambiente e pesados (m_3). Os cadinhos com a amostra sujeita a combustão, deverão ser novamente colocados na mufla, nas mesmas condições, durante períodos de 1 h, até que a massa final de cinzas seja constante (m_3). O teor de cinzas foi determinado através da Equação 10.

$$TC (\%, m/m, bs) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

m_1 , massa do cadinho vazio (g);

m_2 , massa do cadinho com amostra (g);

m_3 , massa do cadinho com amostra (g) após mufla a 550 ± 10 °C.

- *Teor de matéria volátil*

A determinação do teor de matéria volátil (TMV (% m/m)) é realizada de acordo com o procedimento descrito na norma BS EN ISSO 18123:2015. Os cadinhos de porcelanas e respectivas tampas, foram calcinados na mufla (Nabertherm®, modelo L3/1106) a 900 ± 10 °C por 7 minutos, de modo a remover qualquer contaminante orgânico. Após calcinação, os cadinhos foram arrefecidos, primeiramente sobre uma estrutura de cerâmica e posteriormente dentro do

exsicador. Após atingirem a temperatura ambiente, os cadinhos com tampa foram pesados (m_1) na balança analítica (Mettler Toledo AB204-S, $d = 0,1$ mg). Adicionou-se aproximadamente 1 g de amostra em cada cadinho e o conjunto cadinho com tampa e amostra foi pesado (m_2). Os cadinhos com as amostras são colocados na mufla tapados, a 900 ± 10 °C por 7 minutos. Terminados os 7 minutos, os cadinhos foram arrefecidos, como descrito anteriormente, e pesados (m_3). A teor de matéria volátil foi calculado a partir da Equação 11.

$$TMV (\%, m/m, bs) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

m_1 , a massa do cadinho vazio e respetiva tampa (g);

m_2 , a massa do cadinho com amostra e respetiva tampa (g);

m_3 , a massa do cadinho com amostra (g) com a tampa após a mufla a 900 ± 10 °C.

- *Teor de carbono fixo*

O teor de carbono fixo (TCF (%m/m)) foi determinado através da Equação 12, baseada no trabalho de Viana e colaboradores (2012).

$$TCF (\%, m/m, bs) = 100 - (\% TC + \% TMV) \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

TCF, é o teor de carbono fixo em % (m/m);

TC, o teor em cinzas em % (m/m);

TMV, é o teor de matéria volátil expressa em % (m/m).

2.3.2 Análise elementar

Para a análise elementar, as amostras foram primeiramente secas na estufa (Memmert, U-30) por 24 h a 105 ± 2 °C. Posteriormente, foram trituradas num moinho de café (Taurus) e crivadas para um diâmetro de partícula <500 μ m (Retsch). A análise elementar foi realizada no Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, utilizando um analisador elementar Thermo Finnigan – CE Instruments Model Flash EA 112 CHNS series. Este método permite determinar as concentrações de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre. O teor de oxigénio foi determinado por diferença, de acordo com a Equação 13.

$$O_{bs} (\%, bssc) = 100 - Cinzas_{bs} - C_{bssc} - H_{bssc} - N_{bssc} - S_{bssc} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

Cinzas_{bs}, teor de cinzas em base seca (bs);

C_{bssc}, H_{bssc}, N_{bssc} e S_{bssc}, respetivamente, aos teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre expressos numa base seca e sem cinzas (bssc) em % (m/m).

2.3.3 Poder calorífico superior e inferior

A determinação do poder calorífico superior (PCS, MJ/kg) das amostras foi realizado na ESTG-IPP no laboratório de análises químicas, utilizando uma bomba calorimétrica (IKA C200).

As amostras secas foram pesadas e colocadas no reator. Para garantir a ocorrência da ignição, foi colocado um fio de algodão no reservatório. Posteriormente, o reator foi pressurizado com oxigénio e colocado no reservatório de água de modo a que a energia libertada na combustão fosse absorvida. O PCS foi calculado tendo em conta a massa de amostra, a massa de água e a variação da temperatura da água, de acordo com a norma ASTM E 711-87.

A determinação do poder calorífico inferior (PCI, MJ/kg) foi realizada de acordo com a norma ASTM E711-87, segundo a Equação 14.

$$PCI = PCS - 23,96 \times (9 H_{bs} (\%)) \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

PCI, corresponde ao valor de poder calorífico inferior (MJ/kg);

PCS, corresponde ao valor do poder calorífico superior obtido da bomba calorimétrica (MJ/kg);

H_{bs}, corresponde ao teor de hidrogénio numa base seca em % (m/m).

2.3.4 Análise por espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)

A composição mineral das amostras foi realizada na ESTG-IPP no laboratório de análises químicas, utilizando um analisador por fluorescência de raios X (Thermo Scientific Niton XL3t Gold+), permitindo a identificação dos elementos através dos espectros de fluorescência que resultam da perda de energia, passando de um estado excitado para um estado fundamental após a irradiação dos raios X.

2.4 Ensaio de gaseificação

Os ensaios de gaseificação foram realizados num gaseificador de leito fluidizado borbulhante (PP20 Power Pallet), nas instalações da ESTG-IPP no BioBIP. No alimentador de biomassa foram adicionados os *pellets* previamente preparados. O alimentador foi fechado, e para dar início ao processo de gaseificação foi necessária uma chama de gás propano, para que deste modo ocorresse o início da queima dos *pellets*. Este é um processo de queima incompleta devido à falta de oxigénio, pois este provém apenas do ar atmosférico. A alimentação das amostras ao gaseificador foi realizada através de um parafuso sem fim, que permitiu o fluxo de alimentação das amostras para entrarem no reator. O gaseificador utilizado neste trabalho encontra-se representado na Figura 2.4.

A duração de cada ensaio de gaseificação foi variável, sendo que, o ensaio das amostras *pellets* 1 teve a duração de 1 h e 5 minutos; o ensaio da amostra *pellets* 2 teve a duração de 1 h e 34 minutos, e por último, o ensaio da amostra *pellets* 3 teve a duração de 2h e 59 minutos.



Figura 2.4: Esquema do gaseificador de leito fluidizado (adaptado da ficha técnica do gaseificador *PP20 Power Pellet*).

2.5 Caracterização dos produtos de gaseificação

2.5.1 Caracterização do gás produto

O gás produto de cada ensaio foi recolhido aos 2 000 s (cerca de 33 minutos) do início do ensaio de gaseificação num saco SKC FlexFoil® Sample Bag com capacidade de 5 L. A composição do gás produto (H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO e CO_2) foi realizada por cromatografia gasosa – detetor de condutividade térmica (GC-TCD, Varian 450 GC).

O PCI das amostras de gás produto, foi calculado através do PCI e da proporção de cada gás que compõe o gás produto. A partir da proporção obtida anteriormente, é conhecido o poder calorífico de cada gás individualmente, de acordo com a Equação 15 (adaptado de Basu, 2013).

$$PCI \left(\frac{MJ}{Nm^3} \right) = (63,41 \times \% C_2H_4) + (70,29 \times \% C_2H_6) + (58,06 \times \% C_2H_2) + (25,10 \times \% H_2S) + (39,82 \times \% CH_4) + (12,63 \times \% CO) + (12,74 \times \% H_2) \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

% C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, H₂S, CH₄, CO e H₂, correspondem às frações volúmicas de cada gás que compõe o gás produto.

2.5.2 Caracterização dos alcatrões (*tars*)

Os alcatrões ou *tars* produzidos em cada ensaio de gaseificação foram caracterizados relativamente ao seu pH, teor de compostos fenólicos totais, teor de sólidos (totais, fixos, voláteis e suspensos), carência química de oxigénio (CQO) e avaliação do perfil de compostos orgânicos por GC-MS.

2.5.2.1 Determinação dos sólidos totais, voláteis, fixos e suspensos

A determinação do teor de sólidos totais (método 209A), voláteis e fixos (método 209D) e suspensos totais foi realizada tendo como base os métodos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 1987).

- *Teor de sólidos totais*

Para a determinação do teor de sólidos totais (ST), os cadinhos de porcelana foram condicionados em estufa (Memmert, U-30) a 105 °C ± 2 °C durante 1h. Posteriormente, os cadinhos são retirados e colocados no exsiccador até temperatura ambiente. De seguida, os cadinhos são pesados (B) numa balança analítica (Mettler Toledo AB204-S). Em cada cadinho é adicionado um volume de 10 mL de amostra previamente homogeneizada e coloca-se o conjunto na estufa a 105 ± 2 °C durante 1h. Após esse período, são retiradas as amostras da estufa, arrefecidas até à temperatura ambiente em exsiccador e pesadas (A). O cálculo do teor de sólidos totais é determinada de acordo com a Equação 16.

$$ST (mg/L) = \frac{(A - B) \times 1000}{V} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

A, massa do cadinho vazio (g);

B, massa do cadinho com volume de amostra após estufa (g);

V, volume de amostra (mL).

- *Teor de sólidos voláteis e sólidos fixos*

Após a determinação de sólidos totais, tanto os sólidos voláteis (SV) bem como os sólidos fixos (SF) condicionam-se os cadinhos a 550 ± 50 °C na mufla durante 20 minutos. Após esse período, são retiradas as amostras da mufla, arrefecidas à temperatura ambiente em exsiccador e pesadas (C). Em cada cadinho é adicionado um volume de 10 mL de amostra previamente homogeneizada, pesa-se o conjunto (A) e coloca-se o mesmo na mufla a 550 ± 50 °C durante 20 minutos. Novamente as amostras são retiradas da mufla, arrefecidas a temperatura ambiente em exsiccador e pesadas (B). O cálculo do teor de sólidos voláteis e sólidos fixos foram calculados de acordo com a Equação 17 e a Equação 18, respectivamente.

$$SV (mg/L) = \frac{(A - B) \times 1000}{V} \quad \text{Equação 17}$$

$$SF (mg/L) = \frac{(B - C) \times 1000}{V} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

A, massa do cadinho vazio (g);

B, massa do cadinho com amostra antes de ir à mufla (g);

C, massa do cadinho com amostra depois da mufla (g);

V, volume de amostra (mL).

- *Teor de sólidos suspensos totais*

Para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST), são colocados numa caixa de Petri e um papel de filtro (0,45 µm e diâmetro de 47 mm) na estufa a 105 ± 2 °C durante 1h e após esse período são arrefecidas à temperatura ambiente em exsiccador e pesados o conjunto (P₁). Filtraram-se 5 mL de amostra (V_a) num sistema de filtração a vácuo. Após filtração, o papel de

filtro, foi colocado na caixa de Petri e o conjunto foi novamente colocado na estufa a uma temperatura de 105 ± 2 °C durante 1h. Posteriormente, o conjunto foi arrefecido à temperatura ambiente em exsiccador e pesado (P_2). O cálculo para os sólidos suspensos totais foi realizado de acordo com a seguinte Equação 19:

$$SST (mg/L) = \frac{(P_2 - P_1) \times 10^6}{V_a} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

P_1 , massa do conjunto da caixa de Petri vazia e o papel de filtro (g);

P_2 , massa do conjunto da caixa de Petri e o papel de filtro com amostra (g), após filtração e após ser colocado o conjunto na estufa;

V_a , corresponde ao volume de amostra (mL).

2.5.2.2 Determinação do teor de compostos fenólicos totais

A determinação do teor de compostos fenólicos totais, foi realizada segundo o método de Folin-Ciocalteu (Folin & Boston, 1912). Neste método ocorre a redução química do reagente de Folin-Ciocalteu, produzindo um complexo de cor azul, apresentando um comprimento de onda máximo de absorção de 760 nm.

Para cada ensaio foram colocados 0,5 mL de amostra num tubo de ensaio (com diluição apropriada), 2,0 mL de água destilada, 0,5 mL de reagente de Folin (Panreac Appli Chem ITW Reagents) e 2,0 mL de solução de Na_2CO_3 (10 % m/v). A mistura reacional foi agitada vórtex (Heidolph Reax Top) e incubada, à temperatura ambiente durante 1 h na ausência de luz, devido à fotossensibilidade do reagente Folin e dos compostos fenólicos. Após a incubação, a absorvância a 760 nm foi determinada no espectrofotômetro (Pharmacia LKB – Novaspect II). As amostras de condensados foram diluídas em água, para que deste modo as soluções apresentassem uma concentração de fenólicos totais dentro da gama em estudo. A reta de calibração foi traçada representando a absorvância em função da concentração dos padrões, e foi obtida através de padrões de ácido gálico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$), com concentrações entre 10 e 100 mg/L (mg EAG/L, equivalentes de ácido gálico), e encontra-se representada na Figura 2.5.

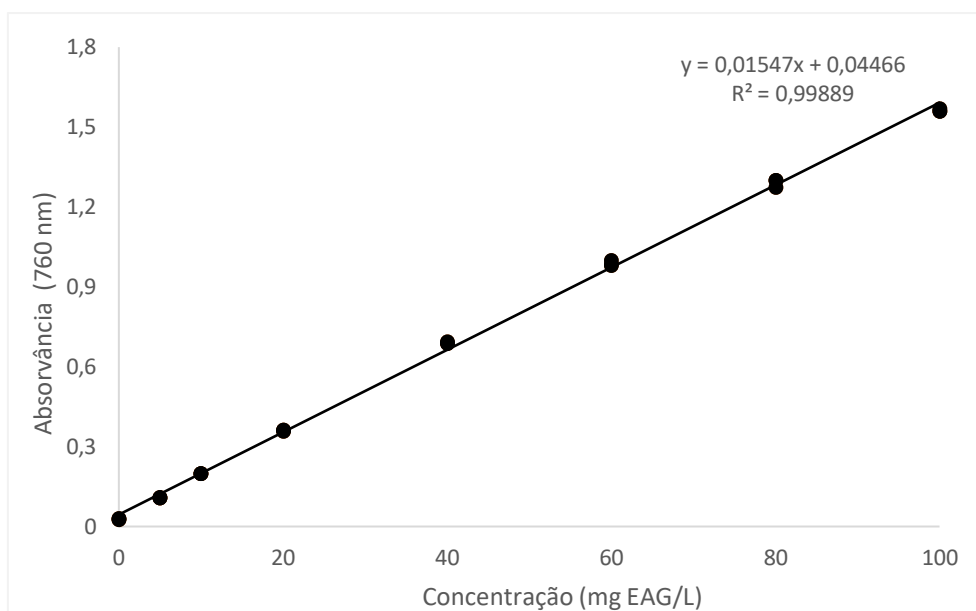


Figura 2.5: Retas de calibração dos compostos fenólicos totais.

2.5.2.3 Carência química de oxigênio

A determinação de carência química de oxigênio (CQO) foi realizada segundo o método 410.4 USEPA. Para cada ensaio, foram necessárias duas cuvetes: na primeira foram adicionados 2 mL de água desionizada (branco), e na segunda cuvete foram adicionados 2 mL de amostra, mantendo as cuvetes num ângulo de 45°. As cuvetes foram fechadas e invertidas várias vezes para misturar a amostra. As cuvetes foram inseridas no digestor (HANNA instruments – HI839800 COD Reactor) e aquecidas a 150 °C durante 2 h. Após a digestão, o digestor foi desligado e as cuvetes foram mantidas no reator por cerca de 20 min para que arrefecessem até 120 °C. Após este período, as cuvetes foram novamente invertidas várias vezes enquanto estavam quentes para posteriormente arrefecerem à temperatura ambiente numa prateleira de arrefecimento de cuvetes.

Assim que as cuvetes se encontraram a temperatura ambiente, foi feita a leitura das amostras no fotômetro (HANNA instruments – HI83399 Multiparameter Photometer with COD).

2.5.2.4 Perfil orgânico dos alcatrões por GC-MS

A fase aquosa do processo de gaseificação foi extraída exaustivamente com um solvente orgânico, o clorofórmio (99,99 %, Fisher Scientific). Após a extração, os extratos produzidos foram secos com sulfato de sódio anidro (99 %, LabKem) e filtrados, sendo posteriormente derivatizados com bis(trimetilsilil)acetamida (BTMSA, Sigma) e reservados no congelador, em *vials* de 2 mL, para posterior análise.

Os extratos obtidos foram analisados por GC-MS (Focus GC, PolarisQ, Thermo) de modo a identificar os principais componentes e principais famílias de compostos orgânicos presentes nas fases aquosas recolhidas no processo de gaseificação.

Para a análise de GM-MS as amostras (1 μL) correspondentes a cada ensaio de gaseificação foram injetadas a 270 °C. A separação realizou-se numa coluna DB-5 (30 m de comprimento, 0,25 mm de largura e 0,25 μm de espessura de filme). O fluxo de gás de arraste (hélio, 99,999 %, Air Liquide) foi de 1 mL/min, a interface encontrava-se termostalizada a 270 °C e a fonte iónica foi mantida a 250 °C. A aquisição foi feita no modo de varrimento contínuo e a identificação dos compostos orgânicos foi realizada através de tempo de retenção e por comparação com espectros de massa das bibliotecas de referência (Nist, Wiley).

2.5.3 Caracterização dos carvões de gaseificação

Os subprodutos sólidos (carvões) foram caracterizados relativamente à sua composição imediata, elementar, mineral e poder calorífico, tal como descrito nas secções 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3, e 2.3.4, respetivamente.

2.6 Avaliação de desempenho energético

Para a avaliação de desempenho energético do processo de gaseificação, foi necessário calcular o Rendimento de Gás Produto (RGP) e a Eficiência de Conversão de Carbono (ECC). O RGP corresponde à quantidade de gás produto que foi produzido a partir de 1 kg de matéria-prima introduzida no reator. Este parâmetro é a relação entre o caudal volumétrico de gás produto, expresso em m^3/h , e o caudal mássico de resíduo, expresso em kg/h , numa base seca e sem cinzas (Nobre, 2019). O cálculo para o RGP encontra-se na Equação 20.

$$RGP (\text{m}^3/\text{kg}) = \frac{\text{Caudal volumétrico de gás produto}}{\text{Caudal mássico de resíduo}} \quad \text{Equação 20}$$

A ECC foi estimada como a fração de carbono na matéria prima introduzida no reator e que foi convertida em gás produto (RGP), considerando as percentagens de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e etileno (C_2H_4) que se encontram na composição do gás produto bem como a percentagem de massa de carbono (C) que se encontra na amostra. O cálculo para a ECC encontra-se na Equação 21.

$$ECC (\%) = \frac{RGP \times 12 \times [(\% \text{CO} + \% \text{CO}_2 + \% \text{CH}_4) + (2 \times \text{C}_2\text{H}_4)]}{22,4 \times \% \text{C}_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 21}$$

A *Cold Gas Efficiency* (CGE) foi calculada como o rácio entre os poderes caloríficos inferiores (PCI) do gás produto e da amostra, segundo a Equação 22.

$$CGE (\%) = RGP \times \frac{RGP_{gás\ produto}}{PCI_{amostra}} \times 100 \quad \text{Equação 22}$$

2.7 Valorização material dos carvões de gaseificação

2.7.1 Extração de compostos fenólicos para limpeza dos carvões

No extrator de Soxhlet foi colocado um cartucho com 10 g de amostra de carvão resultante da gaseificação, 250 mL de acetona, e alguns reguladores de ebulição num balão de fundo redondo. O balão foi aquecido por convecção através de uma manta de aquecimento (J. P. Selecta, S. A. – Fibroman – C) e a extração foi realizada até que o solvente voltasse a ser incolor dentro do extrator.

2.7.2 Testes adsorção com azul de metileno

De forma a avaliar a valorização material dos carvões de gaseificação (com e sem limpeza com acetona) como adsorventes, foram realizados testes de adsorção com o corante azul de metileno (AM), baseados no protocolo descrito por Correia *et al.*, 2017.

Foi utilizada uma concentração de AM de 100 mg/L. Resumidamente, em tubos de ensaio foram colocados 25 mg de carvão e 5 mL de solução de AM, para uma razão sólido/líquido de 5 g/L. Posteriormente, os tubos foram agitados em vórtex (Heidolph Reax Top) cerca de 30 segundos e centrifugados (VWR – Compact Star CS 4) a 3000 rpm durante 5 minutos. O sobrenadante foi removido com pipeta de Pasteur e lido em espectrofotómetro (Pharmacia LKB- Novaspec II) a 665 nm. As concentrações de AM foram determinadas através de uma reta de calibração, representada na Figura 2.6.

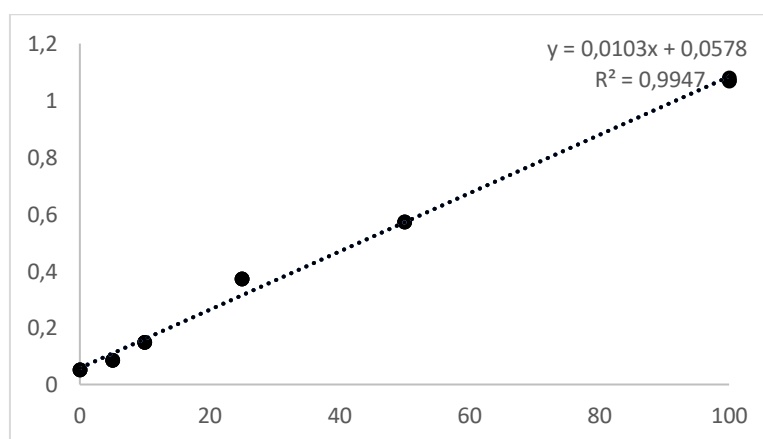


Figura 2.6: Reta de calibração de azul de metileno.

A percentagem de remoção, R (%), de AM foi determinada de acordo com a Equação 23:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

C_0 , concentração inicial de azul de metileno, mg/L;

C_f , concentração final de azul de metileno (após contacto com o carvão), mg/L.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho (lamas de hidrocarbonetos e biomassa residual de origem florestal), bem como os *pellets* produzidos a partir destes materiais foram caracterizados quanto à sua composição imediata, elementar e mineral, bem como ao seu poder calorífico.

3.1.1 Composição imediata

Para a composição imediata, as amostras utilizadas na presente dissertação foram caracterizadas quanto à sua humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo. Os valores médios e respetivos desvios-padrões para cada amostra, apresentam-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição imediata das matérias-primas e dos pellets utilizados nos ensaios (*Pellet 1* – 100% BR; *Pellet 2* – 97,5 % BR + 2,5 % LH; *Pellet 3* – 95 % BR + 5 % LH).

Parâmetros	Amostra				
	BR	LH	<i>Pellet 1</i>	<i>Pellet 2</i>	<i>Pellet 3</i>
Incorporação LH (%)	-	-	0	2,5	5
Composição Imediata (% m/m, bs)					
Humidade ¹	10,7 ± 0,2	72,4 ± 0,7	12,1 ± 0,1	12,1 ± 0,2	10,0 ± 0,1
Cinzas	6,2 ± 0,5	32,0 ± 0,1	3,1 ± 0,2	2,8 ± 0,0	6,6 ± 0,5
Matéria Volátil	76,0 ± 1,0	58,5 ± 0,4	82,6 ± 0,1	82,9 ± 0,4	82,5 ± 0,1
Carbono Fixo	19,9 ± 1,4	9,5 ± 0,3	17,4 ± 0,3	17,1 ± 0,4	17,5 ± 0,4

- *Teor de humidade*

O teor de humidade da biomassa caracterizada é baixo, sendo este valor idêntico ao descrito em literatura com valores próximos de 10 % (García *et al.*, 2019). Segundo Nazem e Tavakoli, 2017, e Xu *et al.*, 2014, as lamas de hidrocarbonetos apresentam valores de teor de humidade relativamente altos, entre 60 e 90 %, pelo que o valor obtido se encontra dentro deste intervalo sendo concordante com a origem deste resíduo, nomeadamente a limpeza de tanques de produtos petrolíferos e/ou resíduos e misturas de hidrocarbonetos produzidas por embarcações (Nazem and Tavakoli, 2017; Xu *et al.*, 2014a). Geralmente o teor de humidade dos *pellets* é inferior ao teor de humidade da biomassa usada na sua produção, uma vez que no processo de peletização se atingem temperaturas altas que favorecem a evaporação da água e outros compostos voláteis (Nobre, 2014). No entanto, no presente trabalho tal não se observou, pois, os *pellets* também são compostos pelas lamas, muito ricas em água, que elevam ligeiramente

¹ A amostra foi determinada tal como recebida

este parâmetro. Por outro lado, durante a produção dos *pellets* foi necessário aumentar o teor de humidade da matéria-prima para reduzir o atrito entre partículas e evitar o sobreaquecimento da peletizadora e o entupimento dos orifícios de saída dos *pellets*. Esta adição de água foi efetuada utilizando um difusor manual para nebulizar algumas porções de água sobre a biomassa colocada no depósito de alimentação. Esta adição foi efetuada de forma pontual, em resposta aos efeitos previamente mencionados.

Comparando o teor de humidade dos diferentes *pellets* observa-se que o *pellet* 1 ($12,1 \pm 0,1$ % m/m) apresenta um valor superior em relação ao *pellet* 2 ($12,1 \pm 0,2$ % m/m) e *pellet* 3 ($10,0 \pm 0,1$ % m/m) desta matéria prima, o que não está portanto positivamente correlacionado com o nível de fortificação com lamas, uma vez que o *pellet* 3 apresenta maior concentração de lamas de hidrocarbonetos que o *pellet* 1 ou 2. Esta diferença, pode dever-se à maior ou menor retenção da água que foi adicionada à biomassa para facilitar a sua agregação durante o processo de peletização. Os resultados indicam que quanto maior o teor de lamas de hidrocarbonetos, menor foi a retenção desta água adicionada, o que é expectável tendo em conta que quanto maior for o número de partículas de biomassa cobertas por uma camada de hidrocarbonetos, menos eficiente será a hidratação dessas partículas, ficando a água adicionada na zona entre partículas, a partir da qual poderá ser mais facilmente eliminada por evaporação.

- *Teor de cinzas*

Segundo Molino, Nanna e Villone, 2014, o teor de cinzas da biomassa é muito variável, pois é fortemente influenciado pela composição bem como pela origem da biomassa. É possível observar que a incorporação de lamas de hidrocarbonetos nos *pellets* não apresentou uma correlação linear com o teor de cinzas da biomassa, uma vez que o *pellet* 3 ($6,6 \pm 0,5$ % m/m) e a biomassa apresentam um valor muito próximo ($6,2 \pm 0,5$ % m/m). No entanto, as lamas de hidrocarbonetos apresentam um elevado teor em cinzas.

Gomez-Martin *et al.*, 2018, classificam o teor de cinzas como um dos parâmetros a destacar na avaliação da potencial utilização da biomassa como matéria prima na produção de biocombustível, dados os problemas que as cinzas podem afetar negativamente o interior do reator, formando depósitos, corrosões, incrustações e problemas de emissões. É de salientar que uma composição mineral elevada também leva a elevadas perdas de calor (Silva Oliveira, 2018).

- *Teor de matéria volátil*

O teor de material volátil é referente aos componentes que se libertam quando o combustível é aquecido na fase inicial do processo de combustão, incluindo compostos orgânicos voláteis, gases de hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H₂) (Paiva, 2017). Os valores deste parâmetro para as matérias-primas e os *pellets* são bastante diferentes entre si. As matérias-primas, biomassa e lamas de hidrocarbonetos ($76,0 \pm 1,0$ % m/m e $60,0 \pm 2,1$ % m/m, respetivamente) apresentam valores significativamente inferiores aos dos *pellets* 1, 2 e 3 ($82,6 \pm 0,1$ % m/m, $82,9 \pm 0,4$ % m/m e $82,5 \pm 0,1$ % m/m, respetivamente). No entanto, não se

observa uma correlação linear entre os *pellets* com diferentes incorporações de lamas de hidrocarbonetos. Segundo a bibliografia, quanto menor o teor de matéria volátil, menos adequado será o resíduo para conversão térmica, ou seja, a transformação das matérias-primas em *pellets* tem um impacto positivo, quando avaliado este parâmetro (Paiva, 2017).

- *Teor de carbono fixo*

Os teores de carbono fixo da biomassa ($19,9 \pm 1,4$ % m/m) e dos *pellets* 1, 2 e 3 ($17,4 \pm 0,3$ % m/m, $17,1 \pm 0,4$ % m/m e $17,5 \pm 0,4$ % m/m, respectivamente) foram significativamente superiores em relação ao valor da lama de hidrocarbonetos ($9,5 \pm 0,3$ % m/m). Os valores obtidos para este parâmetro tanto no caso da biomassa como dos *pellets* 1, 2 e 3 estão próximos dos encontrados em literatura para o carbono fixo de biomassa (entre 17 e 24 % m/m) ou para o carbono fixo de *pellets* (entre 14 e 20 % m/m,) (Nobre, 2019; Paiva, 2017; Ribeiro *et al.*, 2018). No entanto, para as lamas de hidrocarbonetos ($9,5 \pm 0,3$ % m/m) os valores deste parâmetro são muito variáveis, mas também se encontram dentro do intervalo de valores de referência da bibliografia (entre 3 e 24 % m/m) (Nazem and Tavakoli, 2017; Xu *et al.*, 2014b).

Os parâmetros de teor de matéria volátil e carbono fixo estão relacionados com a facilidade de ignição da biomassa nos processos de combustão ou gaseificação e com o seu poder calorífico (Paiva, 2017).

No capítulo final, Anexos, encontram-se os perfis termogravimétricos de cada amostra de *pellet*, da Figura A.1 à Figura A.3.

3.1.2 Composição elementar e poder calorífico

A análise elementar permite determinar a percentagem dos principais componentes químicos de uma dada amostra, nomeadamente o carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio (O). Os valores médios e respetivos desvios-padrões da composição elementar, PCS, PCI e densidade aparente das matérias-primas e dos *pellets* utilizados, apresentam-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição elementar e propriedades físicas das matérias-primas e dos *pellets* utilizados nos ensaios (*Pellet 1* – 100% BR, *Pellet 2* – 97,5 % BR + 2,5 % LH, *Pellet 3* – 95 % BR + 5 % LH).

Parâmetros	Amostra				
	BR	LH	<i>Pellet 1</i>	<i>Pellet 2</i>	<i>Pellet 3</i>
Incorporação LH (%)	-	-	0	2,5	5
Composição Elementar (% m/m, bssc)					
C	50,1 ± 0,2	65,5 ± 0,4	49,7 ± 0,2	49,8 ± 0,0	50,7 ± 0,0
H	6,2 ± 0,1	8,9 ± 0,1	6,2 ± 0,1	6,3 ± 0,1	6,5 ± 0,0
N	1,1 ± 0,1	2,3 ± 0,0	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,0
S	0,0 ± 0,0	3,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
O	42,6 ± 0,0	20,2 ± 0,4	43,1 ± 0,0	43,0 ± 0,2	41,8 ± 0,0
PCS (MJ/kg)	19,7	14,2	17,9	17,9	17,5
PCI (MJ/kg)	18,5	12,9	16,7	16,6	16,2
Propriedades Físicas (kg/dm³)					
Densidade aparente	0,23	1,17	1,3	1,0	1,1

- *Teor de carbono*

Em relação ao teor em carbono, tanto a biomassa residual como as lamas de hidrocarbonetos obtiveram valores muito próximos entre si (50,1 ± 0,2 % m/m e 65,5 ± 0,4 % m/m, respetivamente). Estes resultados, encontram-se dentro dos intervalos de valores de referência da bibliografia, entre 45 e 50 % m/m para biomassa florestal, mas superiores aos esperados para as lamas de hidrocarbonetos, entre 21 e 51 % m/m (Nazem and Tavakoli, 2017; Nobre, 2019; Silva Oliveira, 2018). Para os *pellets* 1, 2 e 3 (49,7 ± 0,2 % m/m, 49,8 ± 0,0 % m/m e 50,7 ± 0,0 % m/m, respetivamente) a incorporação das lamas de hidrocarbonetos levou a um aumento nominal da percentagem mássica de carbono, mas dado o desvio padrão desta medida não podemos afirmar que tenham ocorrido diferenças significativas no teor de carbono da biomassa residual e dos três *pellets* produzidos (P1, P2 e P3)

- *Teor de hidrogénio*

Em relação ao teor de hidrogénio, os resultados obtidos da biomassa residual e lamas de hidrocarbonetos (6,2 ± 0,1 % m/m e 8,9 ± 0,1 % m/m, respetivamente) apresentam valores típicos para estes resíduos, que rondam entre os 5,3 % m/m e os 6 % m/m para biomassa florestal, e 7 % m/m para lamas de hidrocarbonetos, ainda que o resultado obtido seja superior ao esperado (Ali *et al.*, 2019; Nazem and Tavakoli, 2017; Nobre, 2019). Os *pellets* 1, 2 e 3 (6,2 ± 0,1 % m/m, 6,3 ± 0,1 % m/m e 6,5 ± 0,0 % m/m, respetivamente), apresentam valores ligeiramente superiores aos consultados em bibliografia para *pellets* de biomassa florestal.

- *Teor de azoto*

Em relação ao teor de azoto, a biomassa residual e as lamas de hidrocarbonetos apresentam valores relativamente próximos entre si ($1,1 \pm 0,1$ % m/m e $2,3 \pm 0,0$ % m/m, respetivamente) e que também se encontram dentro dos intervalos de valor encontrados para a biomassa florestal, no entanto os valores obtidos são mais altos que os valores mencionados em bibliografia (entre 0,3 % m/m e 2,96 % m/m para biomassa florestal e 1,4 % m/m para lamas de hidrocarbonetos) (García *et al.*, 2019). Para os *pellets* 1, 2 e 3 ($1,1 \pm 0,2$ % m/m, $1,0 \pm 0,1$ % m/m e $1,0 \pm 0,0$ % m/m, respetivamente) os resultados obtidos dos *pellets* 2 e 3 são inferiores aos consultados em bibliografia para *pellets* de biomassa florestal.

- *Teor de enxofre*

Em relação ao teor de enxofre, apenas as lamas de hidrocarbonetos ($3,1 \pm 0,0$ % m/m) apresentam este elemento na sua composição, o que explica o elevado teor em cinzas da composição imediata (Silva Oliveira, 2018). No entanto, na biomassa residual bem como nos *pellets*, não foi detetada a presença deste elemento.

- *Teor de oxigénio*

Em relação ao teor de oxigénio, o desejável é que este seja o mais baixo possível pois influencia negativamente o conteúdo energético de um biocombustível, pois este elemento não contribui na produção de energia durante o processo de combustão. Assim, quanto menor o teor de oxigénio do biocombustível, maior será o seu poder calorífico (Vargas-Moreno *et al.*, 2012). Tanto a biomassa residual como as lamas de hidrocarbonetos, apresentam valores de teor de oxigénio de $41,8 \pm 0,0$ % m/m e $20,2 \pm 0,4$ % m/m, respetivamente. Este parâmetro oscila entre 34 % m/m e 43 % m/m para a biomassa florestal e entre 36 % m/m e 46 % m/m para lamas de hidrocarbonetos, pelo que os resultados obtidos para a biomassa florestal se encontram em concordância com os valores deste intervalo, mas o mesmo não ocorre para as lamas de hidrocarbonetos, que apresentam este parâmetro significativamente inferior ao que era suposto (Ali *et al.*, 2019; García *et al.*, 2019; Nazem and Tavakoli, 2017; Silva Oliveira, 2018). Para os *pellets* 1, 2 e 3 ($43,1 \pm 0,0$ % m/m, $43,0 \pm 0,2$ % m/m e $41,8 \pm 0,0$ % m/m, respetivamente), é possível observar que com a incorporação da lama houve uma descida da percentagem mássica de oxigénio para a amostra de *pellet* 3. Os valores encontrados em bibliografia para *pellets* de carvão estão próximos de 34 % m/m, tendo os *pellets* 2 e 3, que têm lamas de hidrocarbonetos na sua composição, resultados significativamente superiores aos *pellets* de carvão, de teor de oxigénio (Silva Oliveira, 2018). No entanto, quando comparados com *pellets* de biomassa florestal, os valores para este parâmetro encontram-se próximos dos 43 % m/m (García *et al.*, 2019).

A relação entre as concentrações de carbono, hidrogénio e oxigénio da biomassa residual, das lamas de hidrocarbonetos e dos *pellets* produzidos é apresentada na Figura 3.1, sob a forma de um diagrama de Van Krevelen.

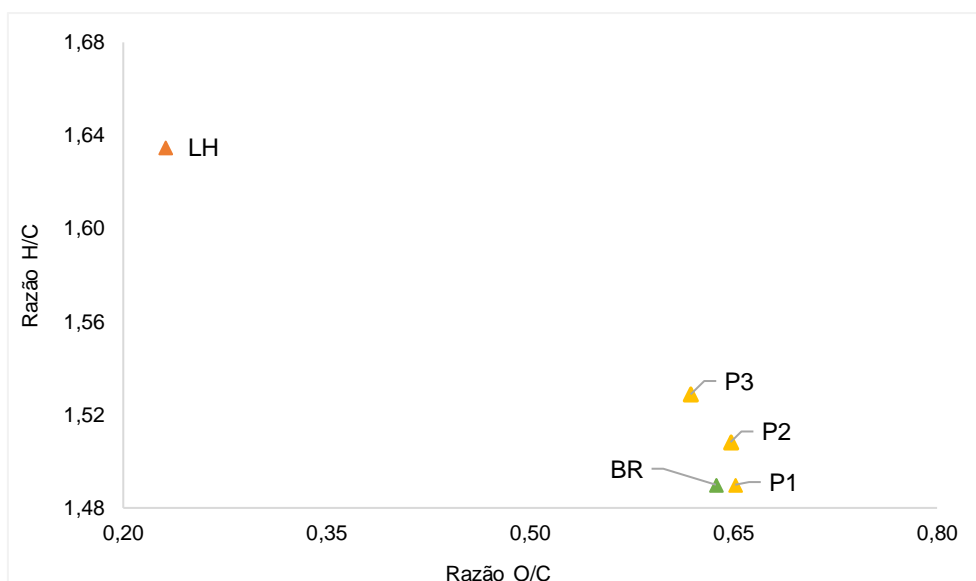


Figura 3.1: Diagrama de Van Krevelen para as matérias-primas (BR e LH) e para os *pellets* produzidos (P1, P2, P3).

O *pellet* 1 corresponde a 0 % de adição de lamas de hidrocarbonetos, e apresenta um valor de O/C superior ao da biomassa o que poderá resultar de alguma hidratação ocorrida durante a peletização, bem como da eliminação de alguma matéria volátil com menor teor de insaturação. A adição de lamas de hidrocarbonetos traduziu-se num aumento da razão H/C e diminuição da razão O/C, refletindo a adição de componentes ricos em carbono e hidrogénio. A redução de H/C foi proporcional à taxa de incorporação de lamas, pois reflete a adição de componentes saturados do tipo hidrocarboneto. O mesmo não ocorreu com a razão O/C que não variou muito entre os *pellets* 1 e 2, mas diminuiu para o *pellet* 3, com um nível de fortificação mais elevado (5 %).

- *Poder calorífico*

O poder calorífico superior (PCS), determinou-se utilizando uma bomba calorimétrica, e o poder calorífico inferior (PCI) foi determinado de acordo com a norma ASTM E711 (ASTM E711-87, 2004) e a Equação 14, tal como referido anteriormente no ponto 2.3.3. A matéria prima, com maior poder calorífico é a biomassa, com um PCI de 18,5 MJ/kg sendo um valor comum para este tipo de resíduo segundo bibliografia (com um intervalo variando entre 16,7 MJ/kg e 18,2 MJ/kg para o PCI). Já para as lamas de hidrocarbonetos, o PCI, calculado em base seca, foi de 12,9 MJ/kg valor relativamente idêntico aos encontrados na bibliografia para o mesmo tipo de resíduo (na ordem de 13,9 MJ/kg para PCS ou 8,53 MJ/kg para PCI) (García *et al.*, 2019; Nazem and Tavakoli, 2017; Song *et al.*, 2019). Os *pellets* 1, 2 e 3 apresentaram poder calorífico inferior ao da biomassa (16,7 MJ/kg, 16,6 MJ/kg e 16,2 MJ/kg, respetivamente) como resultado de um maior teor de humidade, sobretudo para os *pellets* 1 e 2, e do aumento do teor de cinzas no caso dos *pellets* 3.

- *Densidade Aparente*

A densidade aparente dos *pellets* produzidos é cerca de 5 vezes superior à densidade aparente da biomassa residual, como consequência da densificação associada ao processo de

peletização no entanto a fortificação com lamas de hidrocarbonetos não teve um efeito positivo evidente na densidade aparente dos *pellets*.

Apesar de não terem sido avaliados parâmetros de durabilidade dos *pellets* observou-se que os *pellets* com incorporação de lamas apresentaram menor tendência para dilatar e sofrer desagregação das suas partículas constituintes o que pode refletir algum efeito agregador deste aditivo.

3.1.3 Composição mineral

A composição mineral, consiste na determinação do conteúdo de macro e microelementos nas cinzas, a fim de prever o comportamento dos mesmos quando são sujeitas a elevadas temperaturas (Molino *et al.*, 2014). Na Tabela 3.3 encontra-se a composição mineral das amostras utilizadas nesta dissertação.

Tabela 3.3: Composição elementar das matérias-primas (*Pellet 1* – 100% BR, *Pellet 2* – 97,5 % BR + 2,5 % LH, *Pellet 3* – 95 % BR + 5 % LH).

Parâmetros	Amostra				
	BR	LH	<i>Pellet 1</i>	<i>Pellet 2</i>	<i>Pellet 3</i>
Incorporação LH (%)	-	-	0	2,5	5
Composição Mineral (mg/kg)					
Ca	32 753,2	49 873,3	17 009,4	15 265,7	20 991,7
Si	19 072,6	8 335,8	6 658,6	2 494,6	11 608,6
K	7 780,5	3 935,4	2 557,5	1 980,4	2 977,2
Fe	3 939,6	32 290,8	2 160,4	2 108,3	3 310,0
Cl	1 745,9	5 618,4	2 905,5	1 746,9	2 858,2
Zn	1 560,3	3 107,1	546,3	563,2	842,6
Ti	1 470,0	4 842,0	1 582,8	1 800,6	2 086,0
S	1 143,1	18 744,3	1 636,1	1 069,3	3 524,3
Pb	1 008,2	261,7	128,2	118,2	170,6
V	226,8	1 215,9	132,4	129,6	199,0
Cr	184,0	305,8	57,1	45,6	98,3
Ba	177,3	745,4	n.d.	n.d.	n.d.
Sc	93,6	208,9	62,2	55,9	55,9
W	57,8	n.d.	19,8	n.d.	26,2
Al	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P	n.d.	978,1	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	53,3	1 065,2	121,9	112,5	175,8
Sr	47,8	165,2	25,2	26,8	23,9
Sn	14,3	71,8	9,1	13,2	n.d.
Mo	6,2	71,4	8,6	8,5	10,1
Co	n.d.	2 689,0	n.d.	n.d.	70,1
Mn	n.d.	1 064,5	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	n.d.	211,5	n.d.	n.d.	n.d.
Se	n.d.	41,0	n.d.	n.d.	n.d.

A biomassa residual é majoritariamente composta por cálcio (Ca), silício (Si), potássio (K) e ferro (Fe). Tanto o potássio como cálcio são nutrientes e corretores de solos muito utilizados em agricultura e silvicultura, relativamente à presença do potássio e dos componentes metálicos devem-se a impurezas adquiridas durante o manuseio e processamento da biomassa residual, como por exemplo, o silício pode ser proveniente de areias. Uma grande limitação da utilização de biomassa como combustível é que esta apresente elevados teores de metais alcalinos, como por exemplo o sódio ou o potássio, porque estes elementos tendem a baixar a temperatura de fusão das cinzas. No entanto, os metais alcalinoterrosos, como é o caso do cálcio, permite que esta temperatura seja mais alta. A formação de escórias e incrustações deve-se às reações entre metais alcalinos e sílica, que formam silicatos alcalinos, e que fundem a temperaturas inferiores a 700 °C (Molino *et al.*, 2014). Outras reações podem ocorrer entre os metais alcalinos e o enxofre, formando sulfatos alcalinos depositando-se nas superfícies dos equipamentos. A combinação entre o cloro e o enxofre dá origem a cloretos alcalinos, que têm um efeito corrosivo sobre os equipamentos que são utilizados nos processos de combustão (Ribeiro *et al.*, 2018). Facto curioso é que a biomassa residual tem maior teor de chumbo que as lamas de hidrocarbonetos

Os macronutrientes das lamas de hidrocarbonetos são o cálcio (Ca), o ferro (Fe), o enxofre (S) e o silício (Si), que coincidem com os componentes encontrados majoritariamente por outros autores, com valores superiores a 30 g/kg para o cálcio e o ferro e 21 g/kg para o silício (Si). Como referido anteriormente, a presença de sílica, óxidos de cálcio e ferro e carbonato de cálcio devem-se a contaminações por areias e outros materiais geoquímicos, transportados durante a extração e distribuição de petróleo. A presença do enxofre deve-se à existência de compostos inorgânicos e orgânicos da fração de óleo característica dos combustíveis fósseis (Silva Oliveira, 2018).

Os *pellets* 1, 2 e 3 têm macronutrientes muito idênticos aos da biomassa, como o cálcio e o silício, e com a incorporação das lamas de hidrocarbonetos os componentes que vão tendo maior importância são o ferro e o silício, coincidindo com os macronutrientes que compõem as lamas de hidrocarbonetos.

Se compararmos as diferenças de teores dos principais componentes minerais das lamas e dos *pellets* relativamente à biomassa residual e as expressarmos sob a forma de percentagens relativas, podemos observar quais os componentes que poderão ter sido concentrados ou diluídos nos *pellets* como resultado da adição das lamas de hidrocarbonetos Figura 3.2.

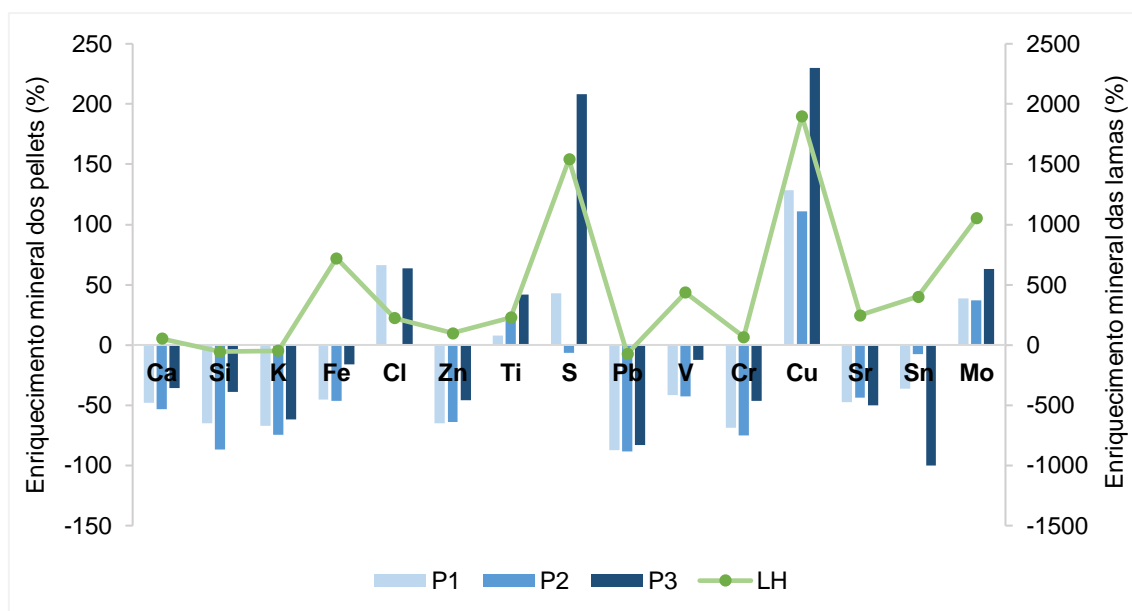


Figura 3.2: Diferença entre os principais componentes minerais das lamas de hidrocarbonetos e dos *pellets*.

No geral, observa-se uma diminuição das concentrações dos diferentes componentes minerais nos *pellets* relativamente à biomassa, o que confirma a hipótese de ter ocorrido uma hidratação significativa da matéria prima durante o processo de densificação; este não é o efeito mais comum desta operação mas pode ocorrer quando a matéria prima se encontrava com níveis de humidade muito baixos.

Observou-se o enriquecimento dos *pellets* em alguns componentes cuja concentração nas lamas foi muito superior à da biomassa, nomeadamente cloro (Cl), enxofre (S), cobre (Cu) e molibdénio (Mo). No entanto este efeito não é observado com todos os componentes que apresentam maior concentração nas lamas, como é o caso do ferro (Fe), vanádio (V) e estrôncio (Sr), cujas concentrações nos *pellets* diminuíram relativamente às da biomassa, possivelmente por estarem distribuídos na lama ou nos *pellets* de forma mais heterogénea.

3.2. Caracterização dos produtos da gaseificação

Os produtos obtidos no processo de gaseificação foram gás produto, carvões e condensados ou *tars*. O gás produto foi caracterizado quanto à sua composição volúmica e ao seu poder calorífico. Os condensados foram caracterizados quanto ao seu pH, condutividade elétrica, sólidos totais, voláteis fixos e suspensos, compostos fenólicos totais e carência química de oxigénio. Em relação aos carvões, estes foram caracterizados quanto à sua composição imediata, elementar e mineral bem como o poder calorífico. Foram calculados os balanços mássicos e energéticos e também foi feita uma avaliação da capacidade adsorvente destes subprodutos.

3.2.1 Caracterização do gás produto

O gás produto, corresponde à fração gasosa obtida no processo de gaseificação. A composição volúmica do gás produto resultante da gaseificação dos diferentes *pellets*, apresenta-se na Figura 3.3.

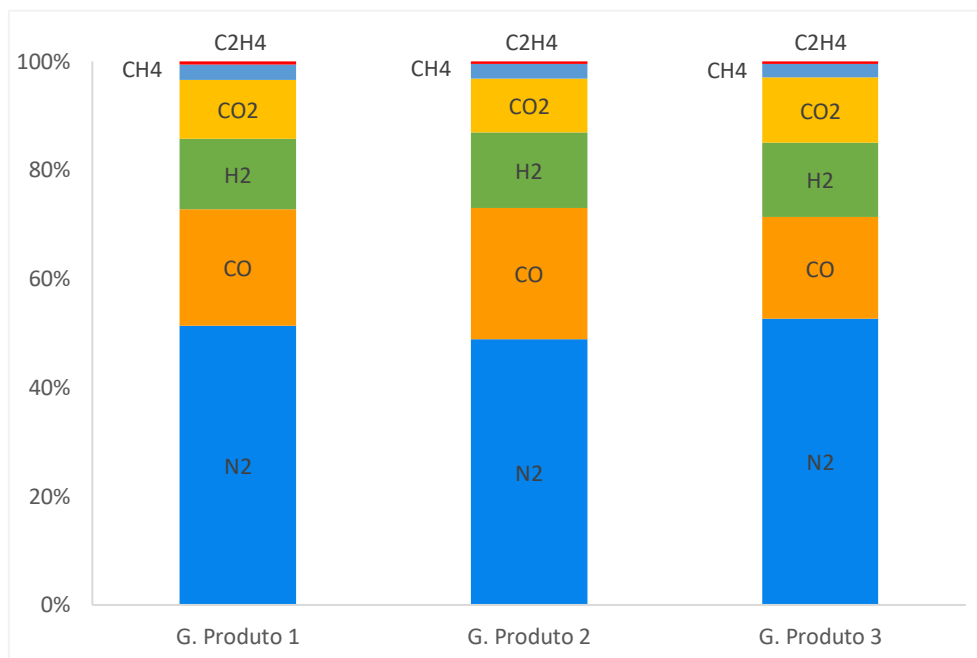


Figura 3.3: Composição volúmica do gás produto de cada amostra de *pellet* (*Pellet 1* – 100% B; *Pellet 2* – 97,5 % BR + 2,5 % LH; *Pellet 3* – 95 % BR + 5 % LH).

O componente maioritário das três amostras de *pellets* foi o azoto (N₂), o que é expectável dado que o agente oxidante utilizado foi ar atmosférico. Obtiveram-se também concentrações relativamente elevadas de monóxido de carbono (CO), de hidrogénio (H₂) e de dióxido de carbono (CO₂), que são os produtos típicos da oxidação parcial das matérias-primas. Também foram detetadas concentrações vestigiais de metano (CH₄) e etileno (C₂H₄), que resultam da decomposição térmica das matérias-primas para produzir gases hidrocarboneto que não foram oxidados durante o seu tempo de residência no reator de gaseificação.

O poder calorífico inferior do gás de síntese de cada amostra de *pellet* foi calculado tendo em conta a sua composição, e situou-se numa gama de 5,7 a 6,4 MJ/kg (Figura 3.4).

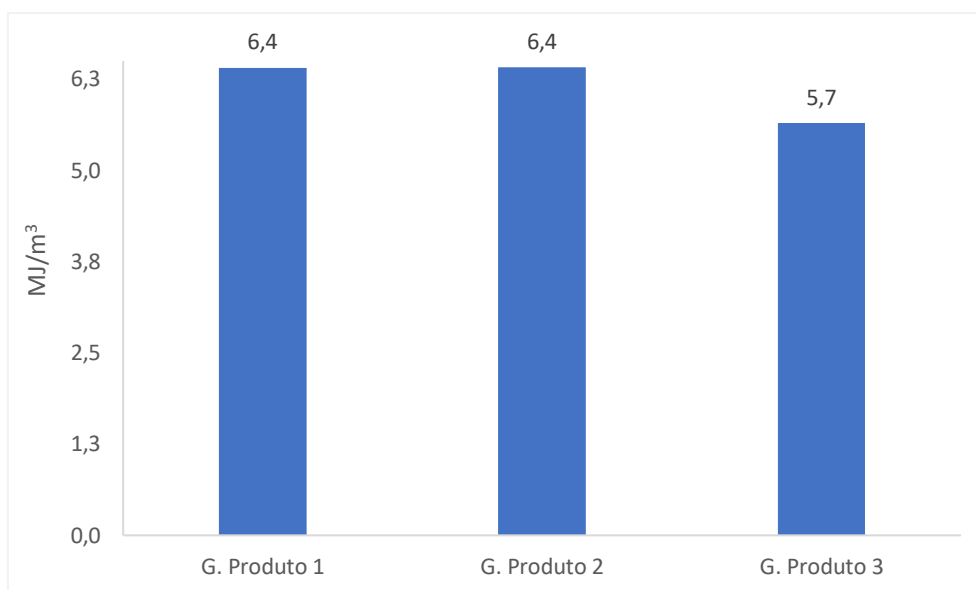


Figura 3.4: Poder calorífico inferior do gás produto obtido na gaseificação dos *pellets* P1, P2 e P3.

Estes valores são significativamente mais baixos do que outros combustíveis gasosos, como o gás natural, que tem um poder calorífico inferior de 48,28 MJ/kg, no entanto, comparando com gás de síntese de resíduos lenhocelulósicos de Eucalipto, com um poder calorífico inferior de 5,1 MJ/kg, os valores encontram-se dentro dos resultados obtidos nesta dissertação (Panizio *et al.*, 2018; Portgas, n.d.). Comparando o *pellet* 3 com o *pellet* 2, é possível verificar que com a maior incorporação de lamas de hidrocarbonetos o poder calorífico inferior diminuiu como consequência da integração de um produto com menor poder calorífico.

Estes resultados indicam que as lamas de hidrocarbonetos podem ser integradas até uma taxa de fortificação de 2,5 % sem afetar negativamente o poder calorífico do gás produto.

3.2.1.1 Balanços mássicos e energéticos

Na Tabela 3.4: Efeito da incorporação das lamas no RGP, CGE e ETabela 3.4 encontram-se os valores sistematizados obtidos para o gás produto, sendo que através destes é possível calcular os balanços mássicos e energéticos.

Tabela 3.4: Efeito da incorporação das lamas no RGP, CGE e ECC

Parâmetros	Amostra		
	G. Produto 1	G. Produto 2	G. Produto 3
Incorporação LH (%)	0	2,5	5
Conversão de carbono (%)			
RGP ² (m ³ /kg)	0,4	0,8	0,8
CGE ³	14,3	25,5	24,1
CO	22,9	24,7	19,3
CO ₂	11,7	10,1	12,4
CH ₄	2,9	2,8	2,7
C ₂ H ₄	0,7	0,5	0,4
C	50,6	50,8	50,7
ECC ⁴	0,2	0,3	0,3

A incorporação de lamas de hidrocarbonetos aumentou o rendimento de gás e a eficiência de gás frio. A eficiência de conversão de carbono aumentou ligeiramente porque uma fração relevante do carbono das lamas foi recuperado nos subprodutos sólidos.

A incorporação das lamas permitiu obter um gás de qualidade equivalente, com maior rendimento e ainda permitiu aumentar a produção de um sub-produto sólido com algum poder calorífico que poderia ser usado para assegurar uma parte das necessidades energéticas do processo.

Dado o elevado teor de cinzas dos produtos sólidos e o seu carácter aromático, a sua valorização como adsorventes poderá também ser uma via de valorização material deste sub-produto.

No capítulo final, Anexos, encontram-se os cromatogramas de cada amostra de gás produto obtido no processo de gaseificação, da Figura A.4 à Figura A.6.

² Rendimento do gás produto

³ *Cold gas efficiency*

⁴ Eficiência da conversão de carbono

3.2.2 Caracterização dos condensados

Os condensados correspondem à fase aquosa obtida no processo de gaseificação, e que contém água resultante da vaporização da humidade residual das matérias-primas, bem como água formada por oxidação do hidrogénio nelas presente. Esta fase foi caracterizada quanto ao seu pH, condutividade elétrica, sólidos totais, voláteis, fixos e suspensos, compostos fenólicos totais e carência química de oxigénio. Na Figura 3.5 apresenta-se um exemplo de cada amostra de condensado.

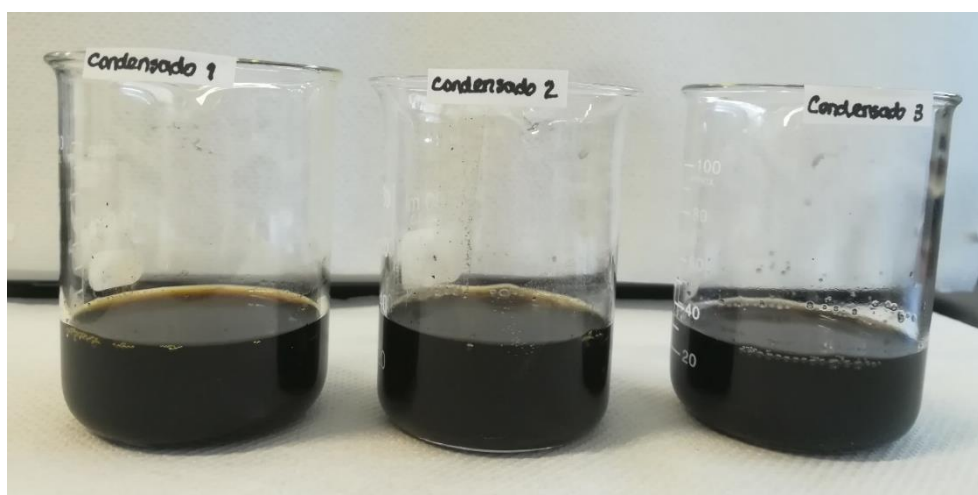


Figura 3.5: Condensados obtidos no processo de gaseificação

3.2.2.1 Volume de condensados e pH

O volume dos condensados resultante do processo de gaseificação das diferentes amostras e respetivos pH e condutividade elétrica, apresentam-se na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Características dos produtos condensados (Condensado 1 – 100% BR, Condensado 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH, Condensado 3 – 95 % BR + 5 % LH).

Parâmetros	Amostra		
	Condensado 1	Condensado 2	Condensado 3
Incorporação LH (%)	0	2,5	5
Características			
Volume (mL)	87	190	280
pH	6	6	6

O volume de condensados foi claramente influenciado pela incorporação de lamas de hidrocarbonetos, sendo que estas contribuíram para o aumento de produtos condensados de forma proporcional à taxa de fortificação dos *pellets*. Este efeito é expectável tendo em conta o elevado teor de humidade das lamas de hidrocarbonetos e a presença de componentes oxigenados (asfaltenos), que contêm grupos -OH e -COOH, que são suscetíveis de serem eliminados por desidratação.

O pH ligeiramente ácido dos condensados, é indicador de alguma predominância de produtos ácidos formados por decomposição térmica da biomassa e que têm peso molecular suficiente para se concentrarem nos produtos líquidos e não nos produtos gasosos.

3.2.2.2 Compostos fenólicos totais e carência química de oxigénio

Os compostos fenólicos são espécies químicas cuja estrutura se encontra, pelo menos, um anel benzénico ligado a um grupo hidroxilo, ou seja, um fenol (Paiva, 2017). Os condensados formados durante o processo de gaseificação, apresentam tipicamente concentrações elevadas de compostos fenólicos, bem como os outros produtos orgânicos, que são potencialmente tóxicos, pelo que é necessário conhecer as suas concentrações, de modo a encontrar um destino viável e sustentável para este efluente (Ribeiro *et al.*, 2018).

Segundo Zhao *et al.*, 2018, os efluentes aquosos da gaseificação contêm uma variedade de compostos orgânicos e alguns inorgânicos dissolvidos, contribuindo para o seu elevado teor de carbono orgânico dissolvido, bem como elevada carência química e bioquímica de oxigénio.

Na Figura 3.6 apresentam-se os resultados obtidos na determinação de compostos fenólicos totais e carência química de oxigénio da fase aquosa da gaseificação.

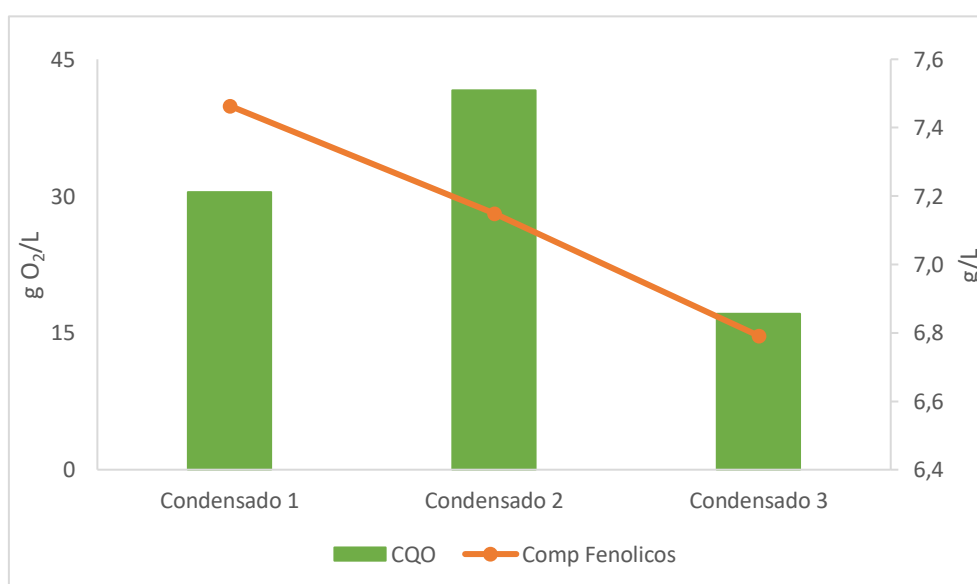


Figura 3.6: Concentração de compostos fenólicos totais vs carência química de oxigénio nos produtos condensados (diluição 1:200) (Condensado 1 – 100% BR; Condensado 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH; Condensado 3 – 95 % BR + 5 % LH).

A fase aquosa deste processo apresenta uma cor bastante escura, o que denuncia um elevado teor de fenólicos nos produtos resultantes. A concentração do teor de fenólicos variou entre 6,8 e 7,5 g/mL para os produtos condensados resultantes do processo de gaseificação, resultantes da conversão de mistura de biomassa residual com lamas de hidrocarbonetos, transformados em *pellets*.

A incorporação das lamas de hidrocarbonetos reduziu significativamente a concentração de compostos fenólicos totais presentes nas amostras.

Comparando os valores de CQO obtidos nos produtos condensados, com os valores limite de emissão (VLE) de descargas em sistemas públicos de drenagem de águas residuais, o valor limite de CQO encontra-se entre 700 e 1 000 mg O₂/L – valores que variam conforme o município – pelo que qualquer um dos produtos condensados obtidos para este parâmetro, não seria admissível a sua descarga, pois o valores são de, pelo menos, 17 100 mg O₂/L (Francesc Lluís, Arbó Joaquín; Canela Mata, 2017; Serviços municipalizados de água e saneamento da Câmara Municipal de Torres Vedras, 2001).

No capítulo final, Anexos, encontram-se os cromatogramas de cada amostra de gás produto obtido no processo de gaseificação, da Figura A.7 à Figura A.9.

3.2.2.3 Compostos orgânicos

Para avaliar a composição qualitativa orgânica presente nas amostras da fração aquosas do processo de gaseificação, os componentes orgânicos foram extraídos com clorofórmio e analisados por GC-MS (Tabela 3.6).

Tabela 3.6: Análise qualitativa dos condensados resultantes do processo de gaseificação por GC-MS

Compostos	Fórmula molecular	CAS	Área relativa (%)		
			Condensado 1	Condensado 2	Condensado 3
Incorporação de LH (%)			0	2,5	5
Compostos orgânicos					
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	19,2	15,5	1,2
Propanoato de metilo	C ₄ H ₈ O ₂	554-12-1	3,5	3,9	0,6
Butanol	C ₄ H ₁₀ O	71-36-3	0,8	0,9	n.d.
Ácido isobutírico	C ₄ H ₈ O ₂	79-31-2	2,5	2,5	n.d.
2-Metilfurano	C ₅ H ₆ O	534-22-5	0,5	n.d.	n.d.
Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	71-41-0	1,5	0,6	n.d.
Álcool furfurílico	C ₅ H ₆ O ₂	98-00-0	2,9	4,5	14,2
2-Metilpiridina	C ₆ H ₇ N	109-06-8	n.d.	n.d.	0,3
2,5-Dimetilfurano	C ₆ H ₈ O	625-86-5	1,3	1,3	1,7
Fenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	11,6	20,2	21,5
2-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	95-48-7	1,4	1,9	2,9
4-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	108-39-4	2,52	3,76	5,46
3-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	106-44-5	2,41	3,69	5,75
2-Metoxifenol	C ₇ H ₈ O ₂	90-05-1	3,71	2,19	7,0
2-Metoxi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	93-51-6	0,74	0,73	n.d.
Ácido sórbico	C ₈ H ₈ O ₂	110-44-1	1,62	2,26	2,41
3,5-Dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	95-87-4	0,83	1,08	1,62
2,6-Dimetoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	91-10-1	2,77	2,21	2,57
Ácido Vanílico	C ₈ H ₈ O ₄	121-34-6	1,11	1,02	1,44
5-tert-butilpirogalol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	20481-17-8	0,25	0,21	0,35
Total de picos identificados (% área de pico)			61,10	68,49	68,96

Os condensados do processo de gaseificação apresentam concentrações relevantes de ácidos, fenóis, furanos entre outros compostos oxigenados. A fortificação com lamas de hidrocarbonetos favoreceu a formação de derivados fenólicos o que pode refletir a degradação de componentes como asfaltenos e outros componentes oxigenados destas lamas.

3.2.3 Caracterização dos subprodutos sólidos

Os subprodutos sólidos correspondem à fração sólida dos produtos resultantes do processo de gaseificação. Na Figura 3.7 apresenta-se um exemplo de cada amostra de carvão obtida.

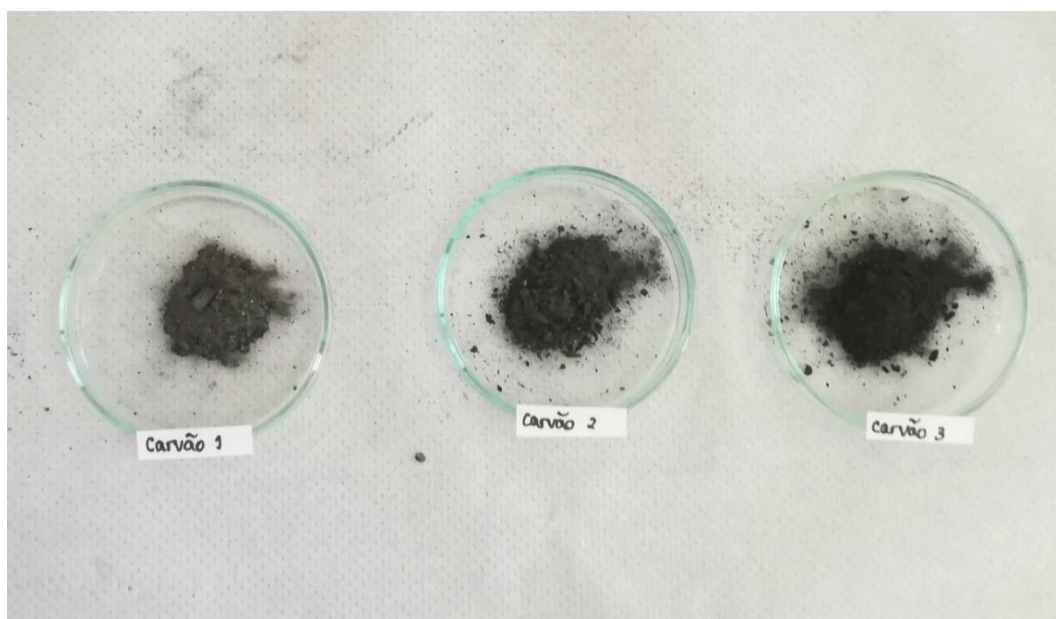


Figura 3.7: Carvões obtidos no processo de gaseificação

3.2.3.1 Composição imediata

Para a composição imediata, os carvões obtidos no processo de gaseificação foram caracterizados quanto à sua humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo. Os valores médios e respetivos desvios-padrões para cada amostra, apresentam-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Composição imediata dos subprodutos sólidos (Carvão 1 – 100% BR; Carvão 2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH; Carvão 3 – 95 % BR + 5 % LH).

Parâmetros	Amostra		
	Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3
Incorporação LH (%)	0	2,5	5
Composição Imediata (% m/m, bs)			
Humidade	3,1 ± 0,1	0,7 ± 0,0	1,0 ± 0,0
Cinzas	73,6 ± 0,1	64,6 ± 1,2	45,5 ± 1,7
Matéria Volátil	23,0 ± 2,1	18,7 ± 0,6	13,9 ± 0,8
Carbono Fixo	3,4 ± 1,5	16,7 ± 0,7	40,6 ± 1,6

- *Teor de humidade*

Em relação ao teor de humidade, os carvões 1, 2 e 3 (3,1 ± 0,1 % m/m, 0,7 ± 0,0 % m/m e 1,0 ± 0,0 % m/m, respetivamente) é expectável que estes valores sejam bastante baixos uma vez que resultam da queima dos *pellets* a elevadas temperaturas, entre os 450 e os 700 °C. Os resultados obtidos encontram-se dentro dos valores esperados para carvões resultantes de um processo termoquímico a altas temperaturas, com um teor de humidade num intervalo entre 0 e 2 % m/m (Nobre, 2019).

- *Teor de cinzas*

No que se refere ao teor de cinzas, os carvões 1, 2 e 3 (73,6 ± 0,1 % m/m, 64,6 ± 1,2 % m/m e 45,5 ± 1,7 % m/m, respetivamente) são esperados que estes resultados sejam elevados, uma vez que são um resíduo sólido resultante de combustão, ou seja, também são cinzas. No entanto, este elevado parâmetro não é positivo, uma vez um teor em cinzas elevado leva a problemas no reator, tal como já foi referido, formando depósitos, corrosões, incrustações e problemas de emissões. Comparando os resultados obtidos do processo de gaseificação com os de outros processos termoquímicos, como por exemplo a carbonização hidrotérmica, esta última apresenta vantagem, pois os teores de cinzas são muito baixos, com valores a rondar entre 3 e 5 % (Nobre, 2019).

- *Teor de matéria volátil*

Quanto ao teor de matéria volátil, os carvões 1, 2 e 3 (23,0 ± 2,1 % m/m, 18,7 ± 0,6 % m/m e 13,9 % m/m, respetivamente) apresentam resultados inferiores aos de bibliografia para carvões resultantes de processos termoquímicos a altas temperaturas, os quais se encontram num intervalo entre 50 e 80 % m/m. Esta discrepância pode-se dever à diferença de resíduo, pois os resíduos utilizados neste estudo são a biomassa fortificada com lamas de hidrocarbonetos, enquanto no estudo de bibliografia o resíduo é apenas composto por combustíveis derivados de resíduos (CDR) (Nobre, 2019).

- *Teor de carbono fixo*

Para terminar, relativamente ao teor de carbono fixo, os carvões 1, 2 e 3 ($3,4 \pm 1,5$ % m/m, $16,7 \pm 0,7$ % m/m e $40,6 \pm 1,6$ % m/m, respetivamente) apresentaram resultados que diferem muito entre si. O carvão 1 e o carvão 2, apresentaram os resultados dentro do intervalo do estudo de bibliografia, entre 5 e 25 % (Nobre, 2019). No entanto, o carvão 3 apresentou um valor significativamente superior ao esperado.

No capítulo final, Anexos, encontram-se os cromatogramas de cada amostra de gás produto obtido no processo de gaseificação, da Figura A.10 à Figura A.12.

3.2.3.2 Composição elementar e poder calorífico

A análise elementar permite determinar a percentagem dos principais componentes químicos de uma dada amostra, nomeadamente o carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio (O). Os valores médios e respetivos desvios-padrões da composição elementar, PCS, PCI e densidade aparente dos carvões, apresentam-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Composição elementar e poder calorífico dos carvões

Parâmetros	Amostra		
	Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3
Incorporação LH (%)	0	2,5	5
Composição Elementar (% m/m, bs)			
C	$15,3 \pm 1,0$	$29,6 \pm 1,8$	$39,0 \pm 2,6$
H	$0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,0$
N	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,0$	$0,5 \pm 0,0$
S	$0,2 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,0$
O	$10,1 \pm 1,0$	$14,4 \pm 1,9$	$14,4 \pm 2,7$
PCS (MJ/kg)	0,0	6,1	11,2
PCI (MJ/kg)	0,0	6,0	11,1
Propriedades físicas (kg/dm³)			
Densidade aparente	1,1	1,0	0,9

- *Teor de carbono*

Em relação ao teor de carbono, os carvões apresentam valores relativamente altos ($58,0 \pm 1,0$ % m/m, $83,8 \pm 1,8$ % m/m e $71,6 \pm 2,6$ % m/m, respetivamente). Para o carvão 1, o teor de

carbono do estudo de bibliografia, apresenta um valor próximo de 57%, não sendo muito diferente do resultado obtido na presente dissertação. No entanto para os carvões 2 e 3, estes resultados encontram-se ligeiramente superiores a resultados de bibliografia para carvões resultantes de resíduo idêntico submetido ao mesmo processo termoquímico, apresentando valores num intervalo entre 65 e 72 % m/m (Silva Oliveira, 2018).

- *Teor de hidrogénio*

Em relação ao teor de hidrogénio, os resultados para os carvões 1, 2 e 3 foram significativamente mais baixos ($2,2 \pm 0,1$ % m/m, $1,7 \pm 0,1$ % m/m e $0,8 \pm 0,0$ % m/m, respetivamente) comparativamente com resultados de bibliografia, com valores de 7 % m/m para carvões de biomassa e intervalos entre 6 e 9 % m/m para carvões de biomassa fortificada com lamas de hidrocarbonetos e gasóleo (Silva Oliveira, 2018).

- *Teor de azoto*

Em relação ao teor de azoto, os carvões 1, 2 e 3 ($1,0 \pm 0,1$ % m/m, $1,2 \pm 0,0$ % m/m e $0,9 \pm 0,0$ % m/m, respetivamente) apresentam resultados bastante superiores aos esperados, uma vez que o teor de azoto de estudos consultados em bibliografia são de, aproximadamente, 0,4 % m/m para carvões de biomassa e entre 0,2 e 0,6 % m/m para carvões de biomassa fortificada com lamas de hidrocarbonetos e gasóleo (Silva Oliveira, 2018).

- *Teor de enxofre*

Em relação ao teor de enxofre, os carvões 1, 2 e 3 ($0,6 \pm 0,1$ % m/m, $0,0 \pm 0,0$ % m/m e $0,3 \pm 0,0$ % m/m, respetivamente) apresentam resultados muito baixos e pouco significativos, estando dentro do intervalo de valores consultados em bibliografia, que variam entre 0,0 e 0,6 % m/m (Silva Oliveira, 2018).

- *Teor de oxigénio*

Em relação ao teor de oxigénio, os resultados obtidos para os carvões 1, 2 e 3 ($38,1 \pm 1,0$ % m/m, $13,4 \pm 1,9$ % m/m e $26,4 \pm 2,7$ % m/m, respetivamente) encontram-se muito superiores a resultados de ensaios realizados em semelhantes condições, os quais oscilam entre 14 % m/m para biomassa e entre 14,7 e 20,0 % m/m para carvões de biomassa fortificada com lamas de hidrocarbonetos e gasóleo (Silva Oliveira, 2018).

A relação entre as concentrações de carbono, hidrogénio e oxigénio dos carvões produzidos é apresentada na Figura 3.8, sob a forma de um diagrama de Van Krevelen.

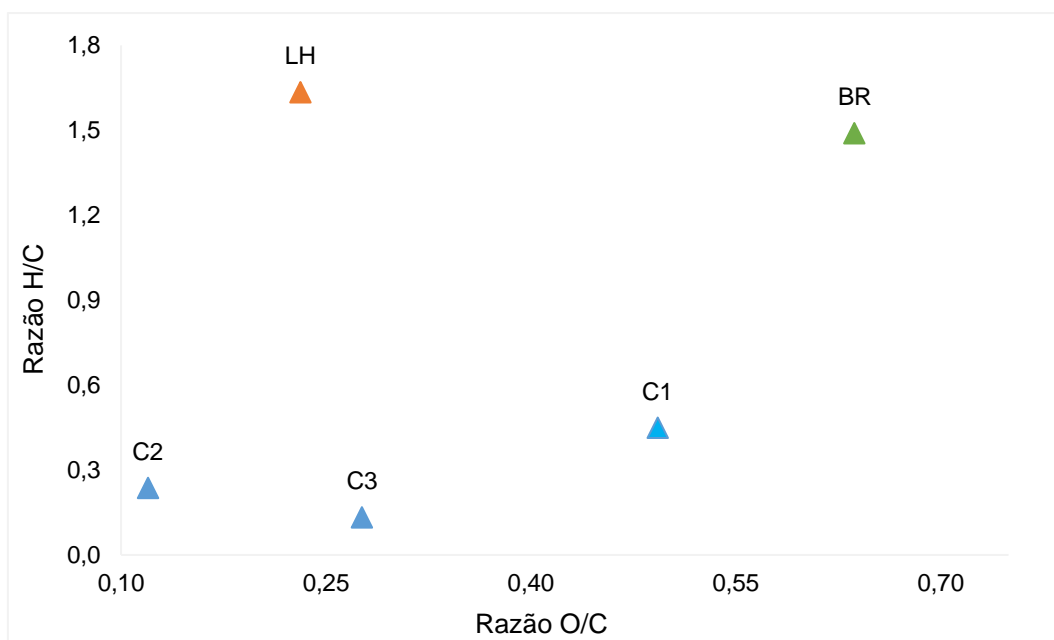


Figura 3.8: Diagrama de Van Krevelen dos carvões

Os carvões resultantes do processo de gaseificação apresentam razões H/C muito inferiores às das lamas de hidrocarbonetos ou da biomassa residual o que sugere uma estrutura carbonosa com elevado grau de aromaticidade. Relativamente à razão O/C todos os carvões apresentam valores inferiores à biomassa residual e comparáveis com as lamas de hidrocarbonetos o que confirma que este aditivo foi determinante no aumento do teor de carbono destes subprodutos da gaseificação.

- *Poder calorífico*

Em relação ao poder calorífico superior, apresentando os carvões por ordem crescente, o carvão 1 tem 0,0 MJ/kg, seguido do carvão 2 com 6,1 MJ/kg e, por fim, o carvão 3 com 11,2 MJ/kg. Perante estes resultados, é possível observar que a incorporação de lamas de hidrocarbonetos, aumentou significativamente o poder calorífico dos carvões formados durante a gaseificação, através do aumento do seu carbono orgânico e diluição da sua fração mineral (Silva Oliveira, 2018).

3.2.3.3 Composição mineral

Na Tabela 3.9 encontra-se a composição mineral dos subprodutos sólidos obtidos no processo de gaseificação.

Tabela 3.9: Composição mineral dos subprodutos sólidos

Parâmetros	Amostra		
	Carvão 1	Carvão 2	Carvão 3
Incorporação LH (%)	0	2,5	5
Composição Mineral (mg/kg)			
Ca	223 885,2	198 723,1	160 857,3
Si	10 027,9	9 373,0	8 816,0
K	17 380,1	13 922,3	14 685,2
Fe	56 407,2	83 976,7	44 895,9
Cl	20 094,8	12 552,4	11 297,8
Zn	2 332,2	1 441,6	2 169,9
Ti	3 343,2	4 057,9	4 320,8
S	3 773,6	2 934,1	4 507,5
Pb	265,7	225,1	374,8
V	71,3	244,1	329,1
Cr	2 585,6	1 668,8	1 597,7
Ba	429,1	531,8	640,7
Sc	241,6	268,6	289,9
W	53,5	n.d.	n.d.
Al	n.d.	n.d.	n.d.
P	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	538,8	523,6	537,4
Sr	534,1	445,5	341,4
Sn	61,0	35,5	36,1
Mo	24,9	20,1	16,1
Co	200,4	202,5	263,8
Mn	1 802,5	1 264,2	1 075,6
Ni	1 274,4	710,4	592,5
Se	n.d.	n.d.	n.d.

Observando os resultados da composição mineral dos carvões 1, 2 e 3 que se encontram na Tabela acima, é possível verificar que os elementos presentes nos carvões, foram muito superiores aos valores de composição mineral das matérias-primas de origem, ou seja, os *pellets*. Os elementos que continuam a ser maioritários nos carvões e nos *pellets*, por ordem crescente, são o cálcio, o ferro, o cloro, o potássio e o silício, no entanto, o silício deixou de ter um peso tão grande nos carvões como apresentava nos *pellets*. Contudo, após o processo de gaseificação, verificaram-se a presença de alguns elementos que não eram detetados anteriormente na composição dos *pellets*, tais como o cobalto, o manganês ou o níquel. Já o mesmo não se verifica para o alumínio e o fósforo, que permanecem não detetáveis.

Também na Tabela acima é possível verificar que com a incorporação de lamas de hidrocarbonetos, o teor em cálcio vai diminuindo, o que pode ser explicado pela facilidade do cálcio em dissolver-se na fase aquosa (condensados), pois o carvão 3 tem maior percentagem de incorporação de lamas, com 5 %, e consequentemente maior teor de água, atingindo maiores temperaturas no processo de gaseificação, o que pode ter levado a que o cálcio seja arrastado para a fase líquida ou gasosa deste processo (Silva Oliveira, 2018). O decréscimo da concentração de elementos à medida que aumenta a incorporação de lamas de hidrocarbonetos também ocorre com o cloro e com o silício.

3.2.3.4 Avaliação da capacidade de adsorção de azul de metileno pelos subprodutos sólidos

Foi realizado um ensaio de adsorção com um tempo de contacto de 1h, utilizando uma concentração de azul de metileno de 100 mg/L (Figura 3.9). As amostras utilizadas nestes ensaios são carvão ativado (CA), os carvões resultantes do processo de gaseificação e respetivas incorporações (C1, C2 e C3) e esses mesmos carvões após remoção de compostos orgânicos adsorvidos na sua superfície e poros por extração Soxhlet com acetona (CE1, CE2 e CE3).

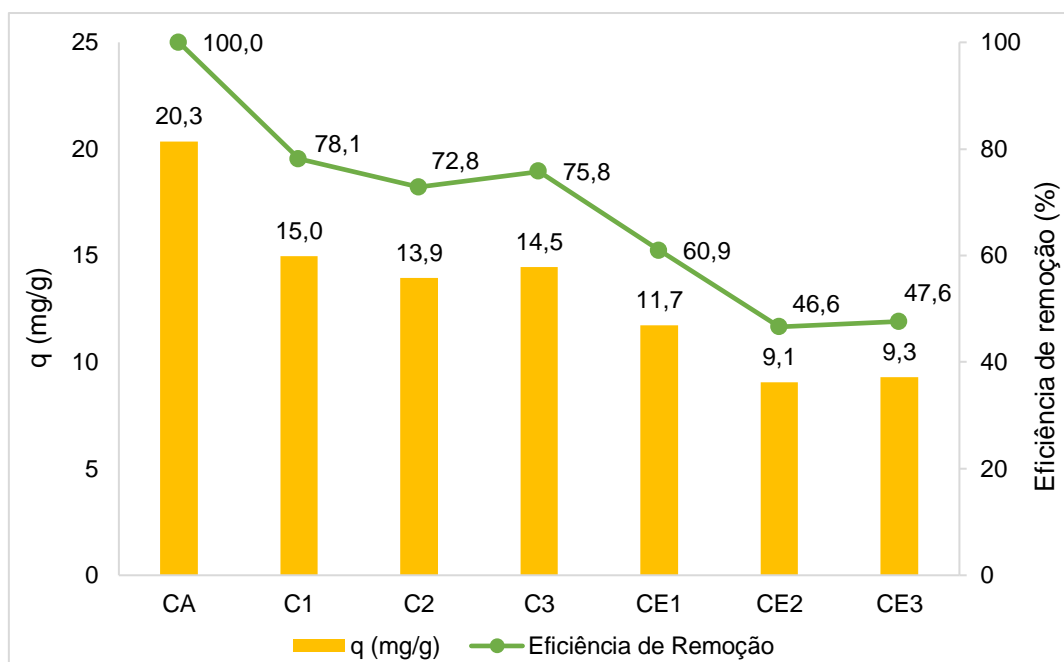


Figura 3.9: Efeito da dose de adsorvente na eficiência de remoção e na quantidade adsorvida, com concentração de 25 mg/L (CA – Carvão ativado; C1 – 100 % BR + 0 % LH; C2 – 97,5 % BR + 2,5 % LH; C3 – 95 % BR + 5 % LH; CE1 – 100 % BR + 0 % LH; CE2 – 97,5 BR + 2,5 %).

Na Figura 3.9, é possível observar que os três carvões provenientes directamente do processo de gaseificação, apresentaram eficiências de remoção superiores a 70 %, sendo valores considerados elevados para um carvão que não sofreu qualquer processo de ativação. Não se observaram diferenças assinaláveis na eficiência de remoção entre o carvão de biomassa (C1) e os carvões obtidos a partir de misturas de biomassa e lamas de hidrocarbonetos (C2 e C3), o que indica que a presença de lamas de hidrocarbonetos não afetou de forma significativa as propriedades adsorventes dos produtos carbonosos. Após a extração Soxhlet, a eficiência de remoção diminuiu, o que sugere que a adsorção é superficial envolvendo interações com grupos presentes na superfície do carvão e compostos nela adsorvidos. No entanto, as concentrações de azul de metileno nos carvões de gaseificação foram cerca de 71 % comparativamente com a concentração atingida para o carvão ativado. Para os carvões de gaseificação tratados, esta concentração foi apenas de 49 %. Estes valores sugerem que a eficiência de remoção pode atingir valores elevados se forem aplicados tratamentos de ativação que promovem o aumento da porosidade, permitindo a valorização destes carvões como adsorventes para pigmentos.

Capítulo 4 – Conclusões e perspectivas futuras

A presente dissertação permitiu a avaliação da viabilidade da valorização energética de resíduos de biomassa florestal e das suas misturas com lamas de hidrocarbonetos, tendo como foco a incorporação de lamas de hidrocarbonetos dado o seu potencial energético, de modo a garantir que este resíduo possa ser aproveitado como matéria-prima, contribuindo para uma melhor gestão de resíduos. A mistura dos resíduos deu origem à formação de *pellets*, que posteriormente foram submetidos ao processo de gaseificação, cujos produtos foram gás produto, carvão e condensados. A incorporação das lamas de hidrocarbonetos apresentou um efeito detetável na composição dos *pellets* com uma taxa de incorporação de 5 %, mas não se observaram diferenças muito relevantes na composição dos *pellets* quando a taxa de incorporação foi de 2,5 %.

Quanto ao gás produto, quando comparamos com a referência em termos do parâmetro PCI, a incorporação de lamas leva a uma diminuição pouco acentuada do parâmetro e o gás produto 2 apresenta igual valor comparativamente à referência. Em contrapartida observou-se um aumento do rendimento de produção de gás.

O produto sólido do processo de gaseificação dos *pellets* é o carvão. Quando comparamos o cenário de referência com os outros dois ensaios realizados, carvão 2 e carvão 3, podemos concluir que são ambas opções viáveis de incorporação ao analisarmos o parâmetro de eficiências de remoção. Porém se analisarmos o seu teor de cinzas, sendo este um parâmetro essencial para a seleção de um combustível, na medida em que o seu elevado teor em cinzas pode danificar os reatores, a opção recai sob o carvão 3 (com incorporação de 5% de lamas de hidrocarbonetos) cujos valores são inferiores aos restantes carvões.

Com base nos resultados obtidos para o produto condensado, podemos depreender que a incorporação de lamas de hidrocarbonetos provocou um aumento do volume de condensado e reduziu significativamente a concentração de compostos fenólicos. O condensado precisa de ser previamente caracterizado, devido à toxicidade de alguns elementos constituintes, e posteriormente tratado, a fim de cumprir os requisitos legais de descarga em meio recetor natural. Deste modo, temos que ter em consideração tanto o volume de condensado produzido como a concentração de elementos tóxicos, assim sendo, a opção mais viável passa a ser o condensado 2, com base na relação causa-efeito.

No que diz respeito aos *pellets*, o valor do teor de cinzas permite concluir que o *pellet* 2 é a opção mais exequível pelas razões descritas anteriormente. Após o processo termoquímico, foi possível verificar que o poder calorífico inferior obtido, é semelhante ao de outros resíduos lenhocelulósicos sujeitos ao mesmo processo. No entanto, quando comparado com o poder calorífico do gás natural, por exemplo, é significativamente inferior. No que diz respeito à avaliação do poder calorífico inferior dos resultados obtidos, objetivo de estudo para avaliar o potencial energético das lamas, podemos constatar que comparativamente ao cenário de

referência, os restantes ensaios apresentam valores de 16,6 e 16,2 MJ/kg, respetivamente, pelo que podemos afirmar que o PCI diminui ligeiramente com a incorporação de lamas.

A incorporação de lamas de hidrocarbonetos aumentou a eficiência de gás frio e a eficiência de conversão de carbono, ou seja, teve um efeito positivo na eficiência do processo de gaseificação.

A recuperação da componente orgânica das lamas nos produtos sólidos constitui uma alternativa para a reciclagem desta fração orgânica, e sua estabilização num produto que pode ser comercializado para diferentes aplicações ou usado para assegurar uma parte das necessidades energéticas do processo.

Como trabalho futuro, seria interessante estudar o efeito da utilização de outras percentagens de incorporação de lamas de hidrocarbonetos na gaseificação de biomassa residual, fortificada com este resíduo.

Referências Bibliográficas

- Ali, A.M., Abu Hassan, M.A., Ibrahim, R.R.K., Jalil, A.A., Mat Nayan, N.H., Abdulkarim, B.I., Sabeen, A.H., 2019. Analysis of Solid residue and Flue Gas from Thermal Plasma Treatment of Petroleum Sludge. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103207. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103207>
- Anthraper, D., McLaren, J., Baroutian, S., Munir, M.T., Young, B.R., 2018. Hydrothermal deconstruction of municipal solid waste for solid reduction and value production. *J. Clean. Prod.* 201, 812–819. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.116>
- Araújo David, 2008. Co-combustão de biomassa e carvão em leito fluidizado.
- Associação Nacional de Conservação da Natureza, Q., 2018. Quercus Aterros [WWW Document]. Nov. Diretiva Resíduos aposta na reciclagem e tenta travar a Depos. em aterro. URL <https://www.quercus.pt/comunicados/2018/abril/5581-nova-diretiva-residuos-aposta-na-reciclagem-e-tenta-travar-a-deposicao-em-aterro> (accessed 8.20.19).
- Ayol, A., Tezer Yurdakos, O., Gurgun, A., 2019. Investigation of municipal sludge gasification potential: Gasification characteristics of dried sludge in a pilot-scale downdraft fixed bed gasifier. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 17397–17410. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.014>
- Barskov, S., Zappi, M., Buchireddy, P., Dufreche, S., Guillory, J., Gang, D., Hernandez, R., Bajpai, R., Baudier, J., Cooper, R., Sharp, R., 2019. Torrefaction of biomass: A review of production methods for biocoal from cultured and waste lignocellulosic feedstocks. *Renew. Energy* 142, 624–642. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.068>
- Basu, P., 2013. Front-matter, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-396488-5.00014-9>
- Benlamoudi, A., Kadir, A.A., Khodja, M., 2018. Petroleum sludge as raw material for cement clinker production 5–10. <https://doi.org/10.20944/preprints201806.0053.v1>
- Canabarro, N., Soares, J.F., Anchieta, C.G., Kelling, C.S., Mazutti, M.A., 2013. Thermochemical processes for biofuels production from biomass, Sustainable Chemical Processes. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-22>
- Canoy, Jr., S.R., 2014. On the equivalence of the Φ -integral and the Henstock integral for TVS-valued functions. *Int. J. Math. Anal.* 8, 1981–1986. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>
- Chen, G., Wang, X., Li, J., Yan, B., Wang, Y., Wu, X., Velichkova, R., Cheng, Z., Ma, W., 2019. Environmental, energy, and economic analysis of integrated treatment of municipal solid waste and sewage sludge: A case study in China. *Sci. Total Environ.* 647, 1433–1443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.104>
- Chen, W.H., Peng, J., Bi, X.T., 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction,

densification and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>

Comissão Europeia, 2015. Comissão Europeia Resíduos. *J. Of. da União Eur.*

Comissão Europeia, 2014. DECISÃO DA COMISSÃO - de 18 de dezembro de 2014 - que altera a Decisão 2000/ 532/ CE relativa à lista de resíduos em conformidade com a Diretiva 2008/ 98/ CE do Parlamento Europeu e do Conselho - (2014/ 955/ UE). *J. Of. da União Eur.* L370, 44–86.

Conselho, P.E. e do, 2009. Directiva 2009/28/CE de 23 de Abril. *J. Of. da União Eur.* 2008, 16–62.

Correia, R., Gonçalves, M., Nobre, C., Mendes, B., 2017. Impact of torrefaction and low-temperature carbonization on the properties of biomass wastes from *Arundo donax L.* and *Phoenix canariensis*. *Bioresour. Technol.* 223, 210–218. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.046>

Deng, S., Tan, H., Wang, X., Yang, F., Cao, R., Wang, Z., Ruan, R., 2017. Investigation on the fast co-pyrolysis of sewage sludge with biomass and the combustion reactivity of residual char. *Bioresour. Technol.* 239, 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.067>

Durana Nunes, E.J., 2018. Carbonização hidrotérmica da fração polimérica de resíduos sólidos urbanos.

Francesc Lluís, Arbó Joaquín; Canela Mata, A., 2017. Anexo I Á 15–42.

Gao, N., Wang, X., Quan, C., Wu, C., 2018. Study of oily sludge pyrolysis combined with fine particle removal using a ceramic membrane in a fixed-bed reactor. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 128, 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.03.002>

García, R., Gil, M. V., Rubiera, F., Pevida, C., 2019. Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets. *Fuel* 251, 739–753. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.141>

Goyena, R., 2019. 濟無No Title No Title. *J. Chem. Inf. Model.* 53, 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Gu, H., Tang, Y., Yao, J., Chen, F., 2018. Study on biomass gasification under various operating conditions. *J. Energy Inst.* <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.002>

Heidari, M., Dutta, A., Acharya, B., Mahmud, S., 2018. A Review of the Current Knowledge and Challenges of Hydrothermal Carbonization for Biomass Conversion. *J. Energy Inst.* <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.12.003>

Hu, G., Li, J., Zeng, G., 2013. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *J. Hazard. Mater.* 261, 470–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>

- Hu, G., Li, J., Zhang, X., Li, Y., 2017. Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology. *J. Environ. Manage.* 192, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.069>
- Hu, X., Gholizadeh, M., 2019. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. *J. Energy Chem.* 39, 109–143. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.024>
- lisa, K., 2007. Thermochemical Processing Thermochemical Processing 1–11.
- Islam, B., 2015. Petroleum sludge, its treatment and disposal: A review. *Int. J. Chem. Sci.* 13, 1584–1602.
- Jeong, Y.-S., Choi, Y.-K., Park, K.-B., Kim, J.-S., 2019. Air co-gasification of coal and dried sewage sludge in a two-stage gasifier: Effect of blending ratio on the producer gas composition and tar removal. *Energy* 185, 708–716. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.093>
- Johnson, O.A., Affam, A.C., 2019. Petroleum sludge treatment and disposal : A review 0–3.
- Kabalina, N., Costa, M., Weihong, Y., Martin, A., 2019. Energy and economic assessment of a polygeneration district heating and cooling system based on gasification of refuse derived fuels 1–10.
- Karkania, V., Fanara, E., Zabaniotou, A., 2012. Review of sustainable biomass pellets production - A study for agricultural residues pellets' market in Greece. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 1426–1436. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.028>
- Lino, F.A.M., Ismail, K.A.R., 2018. Evaluation of the treatment of municipal solid waste as renewable energy resource in Campinas, Brazil. *Sustain. Energy Technol. Assessments* 29, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2018.06.011>
- Lucian, M., Fiori, L., 2017. Hydrothermal carbonization of waste biomass: Process design, modeling, energy efficiency and cost analysis. *Energies* 10. <https://doi.org/10.3390/en10020211>
- Marques, A., 2015. Utilização Energética da Biomassa em Portugal - Caso de estudo da Tratolixo. Diss. (Mestre em Eng. e Gestão Ind. - Técnico Lisboa 1–123.
- Martínez González, A., Silva Lora, E.E., Escobar Palacio, J.C., 2019. Syngas production from oil sludge gasification and its potential use in power generation systems: An energy and exergy analysis. *Energy* 169, 1175–1190. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.087>
- Martínez González, A., Silva Lora, E.E., Escobar Palacio, J.C., Almazán del Olmo, O.A., 2018. Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 7808–7822. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.025>
- Molino, A., Nanna, F., Villone, A., 2014. Characterization of biomasses in the southern Italy

regions for their use in thermal processes. *Appl. Energy* 131, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.013>

Nazem, M.A., Tavakoli, O., 2017. Bio-oil production from refinery oily sludge using hydrothermal liquefaction technology. *J. Supercrit. Fluids* 127, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.020>

Nobre, C., Gonçalves, M., Vilarinho, C., 2019. A brief assessment on the application of torrefaction and carbonization for refuse derived fuel upgrading. *Lect. Notes Electr. Eng.* 505, 633–640. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91334-6_86

Nobre, C.P., 2019. Thermochemical upgrading of Refuse Derived Fuel.

Nobre, C.P., 2014. Produção sustentável de peletes através da incorporação de resíduos industriais, florestais, agroindustriais e urbanos.

Ongen, A., Ozcan, H.K., Ozbas, E.E., 2016. Gasification of biomass and treatment sludge in a fixed bed gasifier. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 8146–8153. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.159>

Paiva, M.L., 2017. Valorização Energética e Material de Resíduos Lenhocelulósicos Pulverizados com Contaminação Polimérica 115.

Pang, S., 2018. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. *Biotechnol. Adv.* 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.004>

Panizio, R.M., Alves, O., Gonçalves, M., 2018. A critical analysis on the gasification lignocellulosic and polymeric wastes of.

Peri, G., Ferrante, P., La Gennusa, M., Pianello, C., Rizzo, G., 2018. Greening MSW management systems by saving footprint: The contribution of the waste transportation. *J. Environ. Manage.* 219, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.098>

Pinto, D.M., 2014. Queima de peletes em regime permanente , análise teórica simplificada 1–109.

Porshnova, D., Ozolsa, V., Ansone-Bertinaa, L., Burlakovsa, J., Klavins, M., 2018. Thermal decomposition study of major refuse derived fuel components. *Energy Procedia* 147, 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.032>

Portgas, n.d. Portgas [WWW Document]. Sobre o gás Nat. URL <https://www.portgas.pt/index.php?id=486> (accessed 8.21.19).

Ribeiro, S.M., Licenciada, S., Renov, E., Margarida, M., Pontes, B., Auxiliar, P., 2018. Produção de carvões a partir de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia.

Serviços municipalizados de água e saneamento da Câmara Municipal de Torres Vedras, 2001.

Regulamento de descarga de águas residuais industriais no sistema de drenagem municipal do concelho de Torres Vedras 1–50.

Silva Oliveira, A.P., 2018. Valorização energética e material de lamas ricas em carbono e componentes minerais.

Sipra, A.T., Gao, N., Sarwar, H., 2018. Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts. *Fuel Process. Technol.* 175, 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.012>

Song, Q., Zhao, H.Y., Jia, J.W., Zhang, F., Wang, Z., Lv, W., Yang, L., Zhang, W., Zhang, Y., Shu, X., 2019. Characterization of the products obtained by pyrolysis of oil sludge with steel slag in a continuous pyrolysis-magnetic separation reactor. *Fuel* 255, 115711. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115711>

Sordi, A., Física, U.I. De, Hidrogênio, L. De, Lobkov, D.D., Faculdade, U., Mecânica, D.E., Neto, A.J.M., Lopes, D.G., n.d. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULA A COMBUSTÍVEL: SISTEMA COM CÉLULA TIPO PEMFC Unicamp – Faculdade de Engenharia Mecânica Unicamp – Faculdade de Engenharia Mecânica, *Fuel*.

Šuhaj, P., Haydary, J., Husár, J., Steltenpohl, P., Šupa, I., 2019. Catalytic gasification of refuse-derived fuel in a two-stage laboratory scale pyrolysis gasification unit with catalyst based on clay minerals 1–10.

Timmer, K.J., 2008. Carbon conversion during bubbling fluidized bed gasification of biomass. *Retrospect. Theses Diss.* 15822.

Vakalis, S., Sotiropoulos, A., Moustakas, K., Malamis, D., Vekkos, K., Baratieri, M., 2017. Thermochemical valorization and characterization of household biowaste. *J. Environ. Manage.* 203, 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.017>

Vargas-Moreno, J.M., Callejón-Ferre, A.J., Pérez-Alonso, J., Velázquez-Martí, B., 2012. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 3065–3083. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.054>

Wang, J., Liu, T.L., Huang, Q.X., Ma, Z.Y., Chi, Y., Yan, J.H., 2017. Production and characterization of high quality activated carbon from oily sludge. *Fuel Process. Technol.* 162, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.017>

Wang, R., Wang, C., Zhao, Z., Jia, J., Jin, Q., 2019. Energy recovery from high-ash municipal sewage sludge by hydrothermal carbonization: Fuel characteristics of biosolid products. *Energy* 186, 115848. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.178>

Xu, M., Liu, H., Zhao, H., Li, W., 2014a. Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry. *Fuel* 116, 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.114>

Xu, M., Zhang, J., Liu, H., Zhao, H., Li, W., 2014b. The resource utilization of oily sludge by co-

gasification with coal. *Fuel* 126, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.048>

Zhao, K., Li, Y., Zhou, Y., Guo, W., Jiang, H., Xu, Q., 2018. Characterization of hydrothermal carbonization products (hydrochars and spent liquor) and their biomethane production performance. *Bioresour. Technol.* 267, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.006>

Zheng, C., Ma, X., Yao, Z., Chen, X., 2019. The properties and combustion behaviors of hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and food waste. *Bioresour. Technol.* 285, 121347. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121347>

A. Anexos

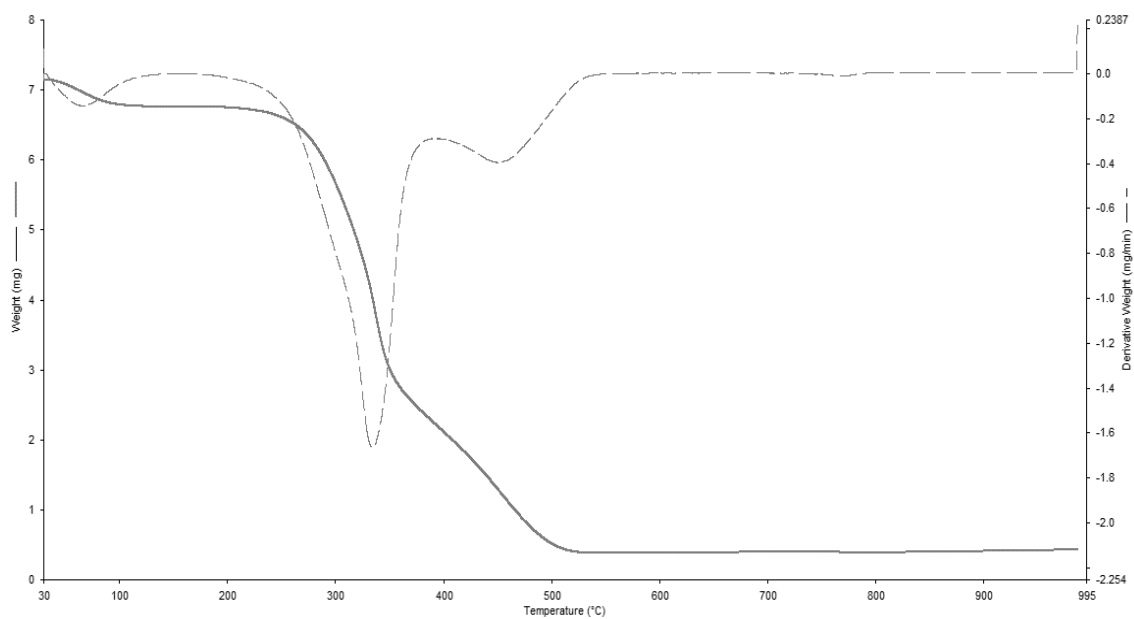


Figura A.1: Perfil termogravimétrico correspondente ao *pellet* 1 (100 % BR + 0 % LH).

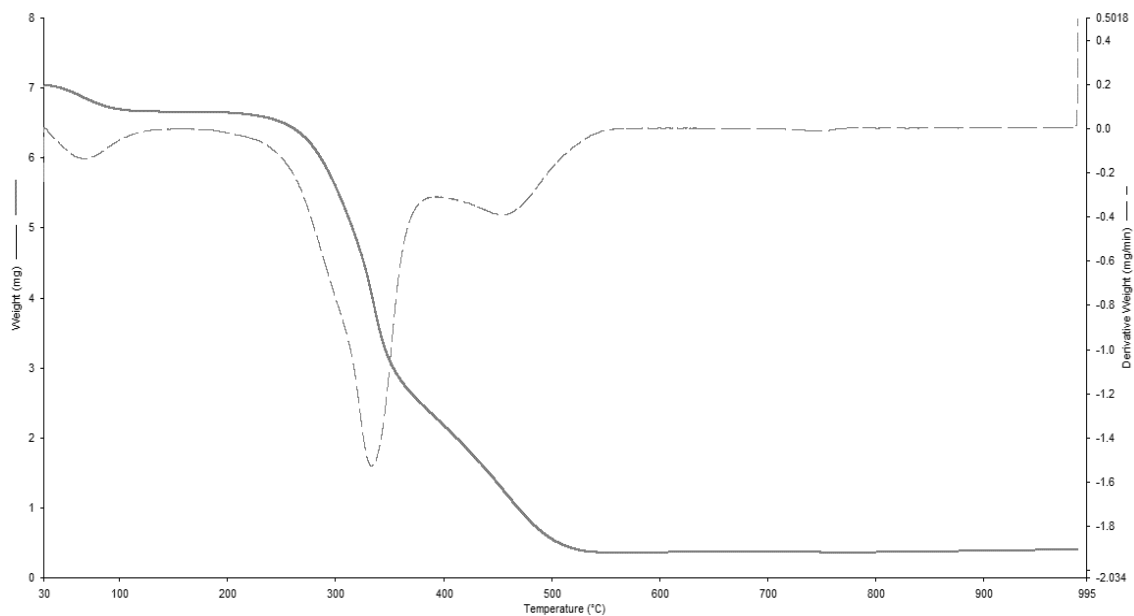


Figura A.2: Perfil termogravimétrico correspondente ao *pellet* 2 (97,5 % BR + 2,5 % LH).

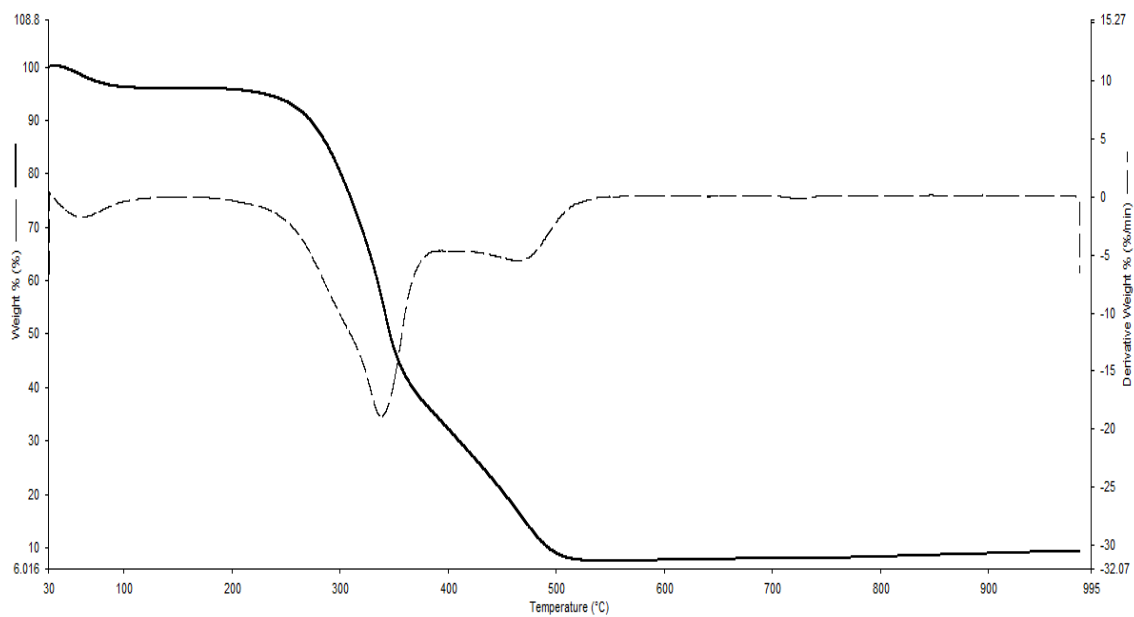


Figura A.3: Perfil termogravimétrico correspondente ao *pellet* 3 (95 % BR + 5 % LH).

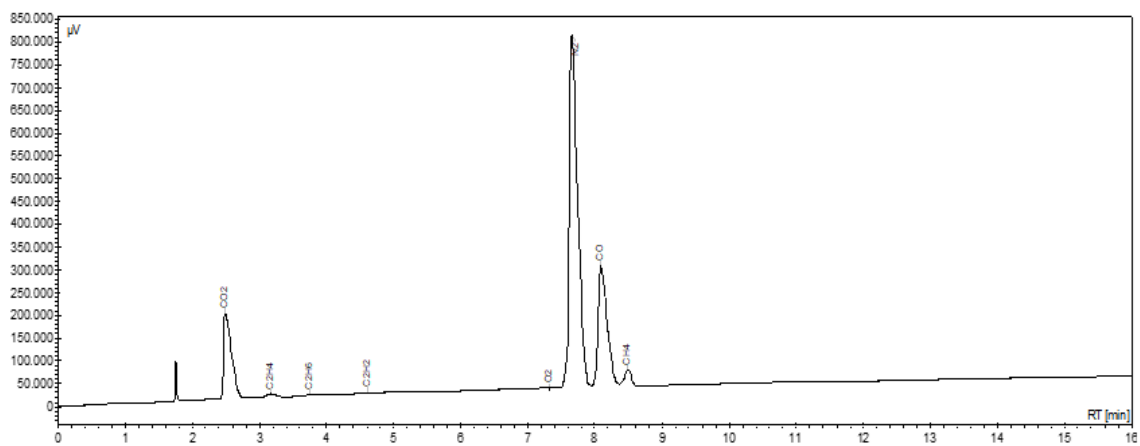


Figura A.4: Cromatograma correspondente ao gás produto resultante do *pellet* 1 (100 % BR + 0 % LH).

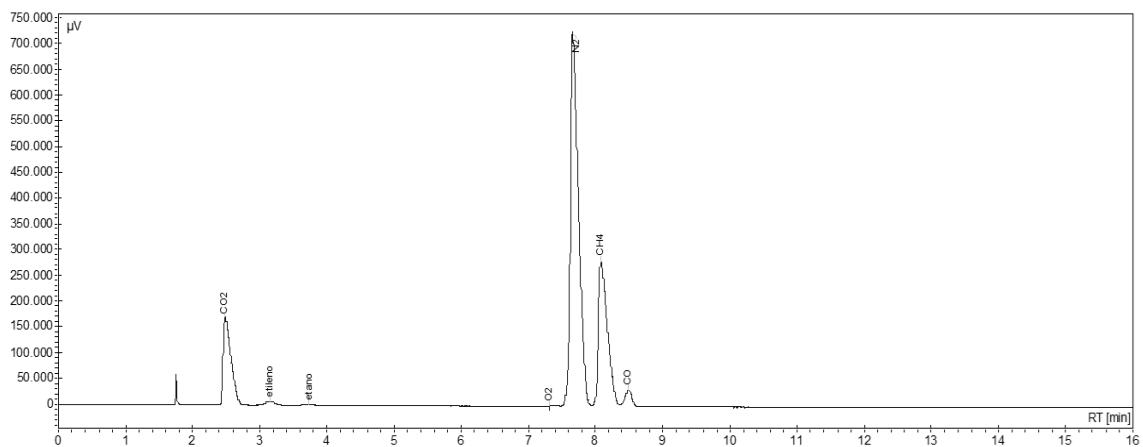


Figura A.5: Cromatograma correspondente ao gás produto resultante do *pellet 2* (97,5 % BR + 2,5 % LH).

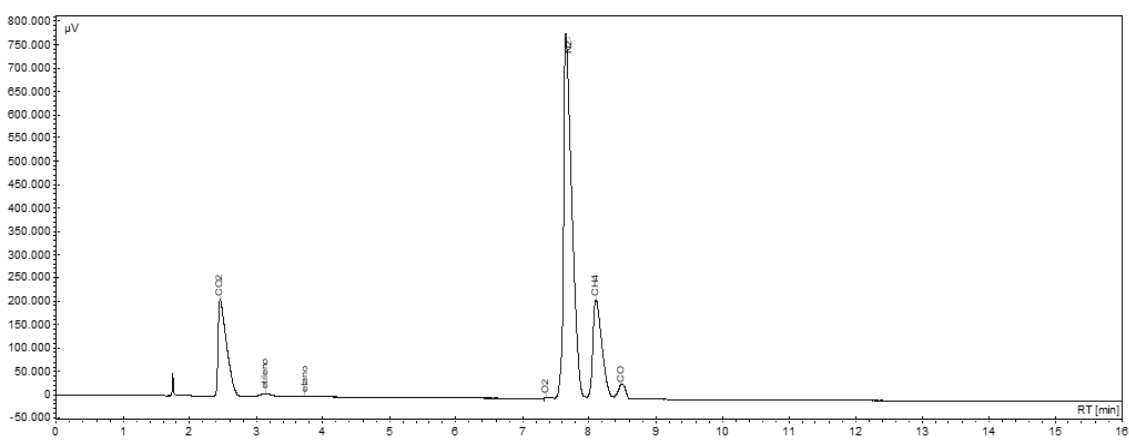


Figura A.6: Cromatograma correspondente ao gás produto resultante do *pellet 3* (95 % BR + 5 % LH).

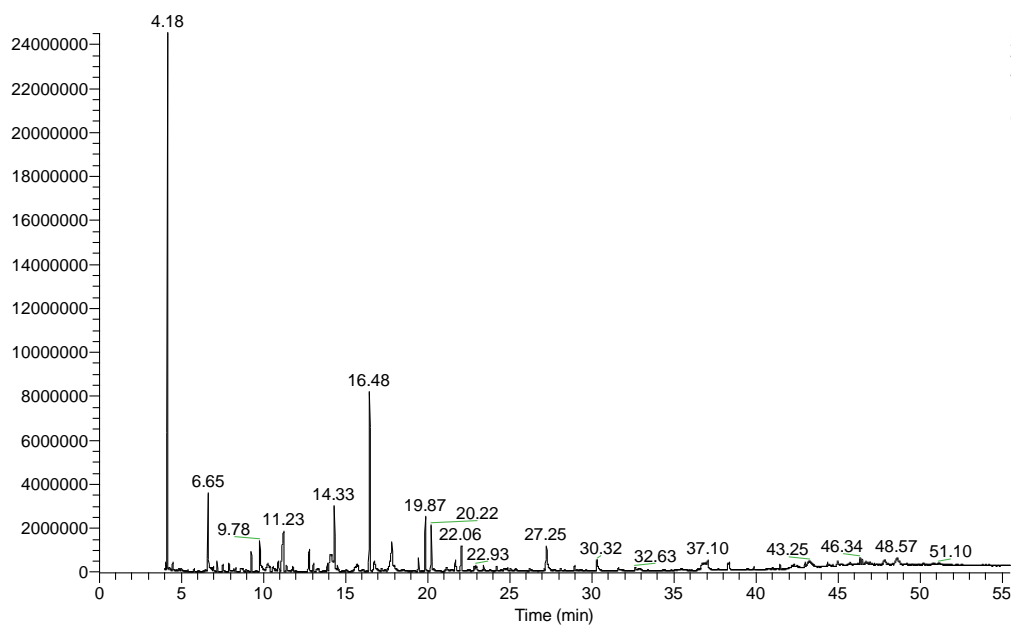


Figura A.7: Cromatograma correspondente ao ensaio de gaseificação do condensado resultante do *pellet* 1 (100 % BR + 0 % LH).

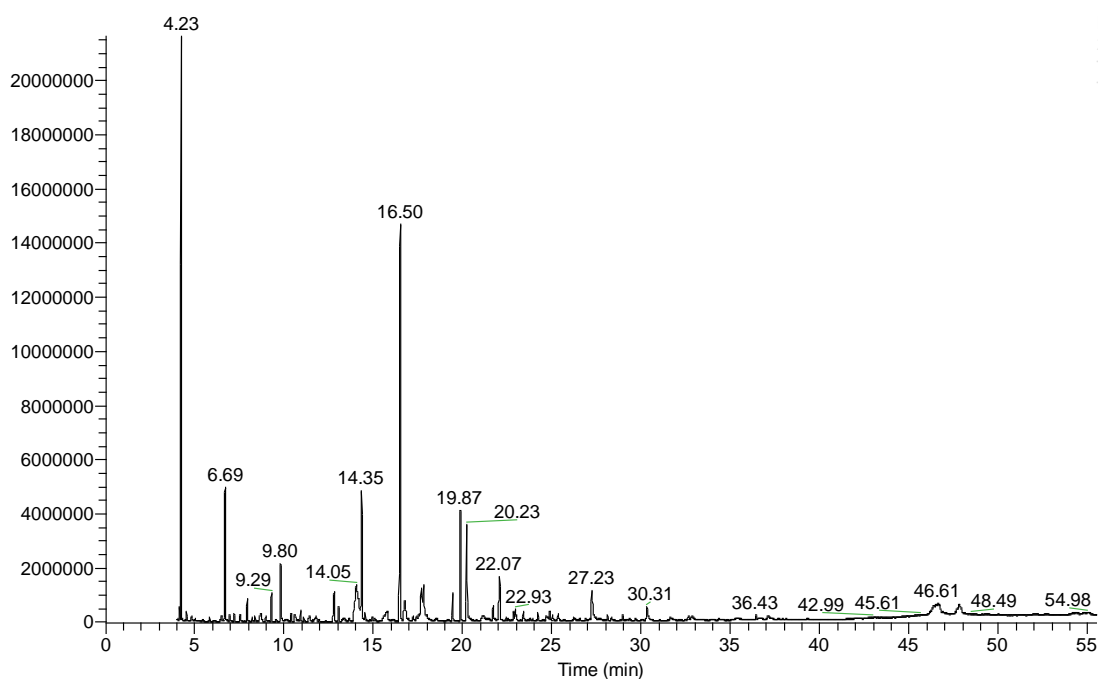


Figura A.8: Cromatograma correspondente ao ensaio de gaseificação do condensado resultante do *pellet* 2 (97,5 % BR + 2,5 % LH).

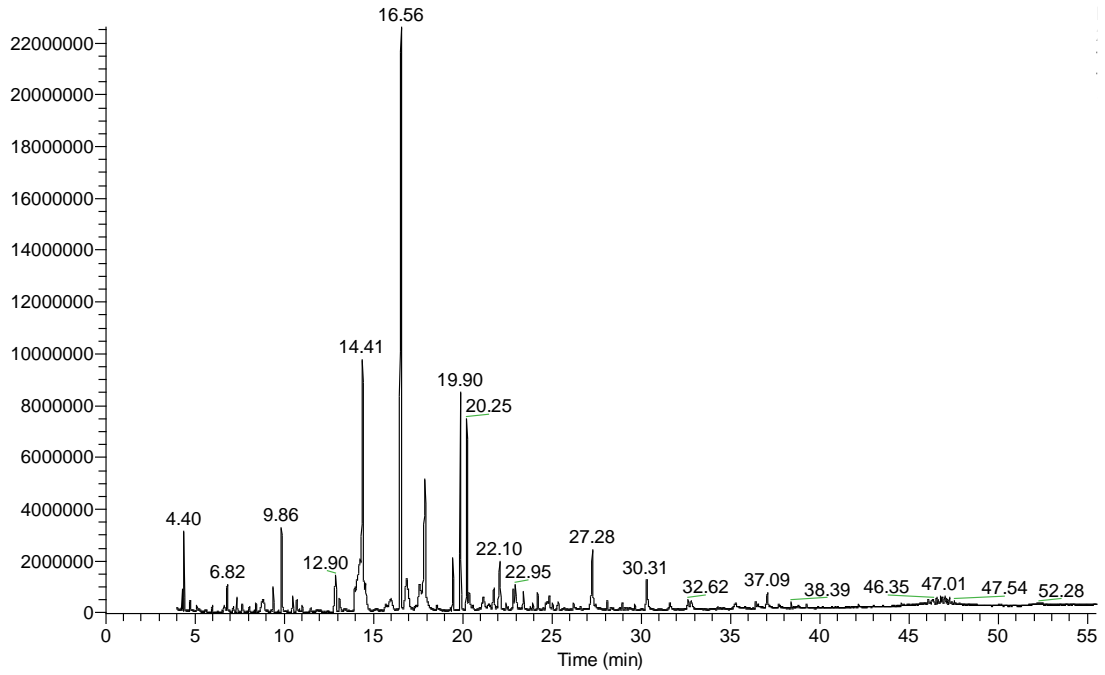


Figura A.9: Cromatograma correspondente ao ensaio de gaseificação do condensado resultante do *pellet* 3 (95 % BR + 5 % LH).

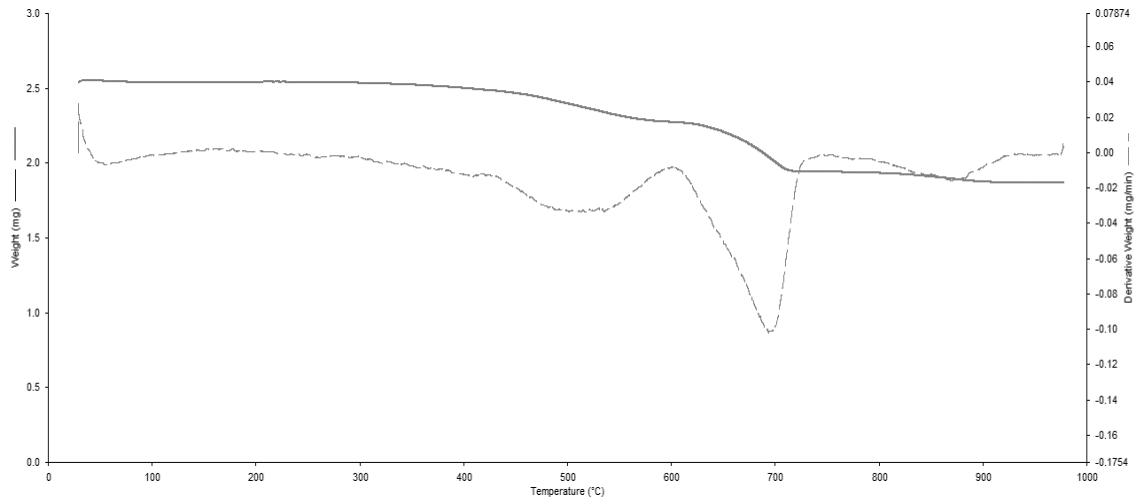


Figura A.10: Perfil termogravimétrico correspondente ao carvão resultante do ensaio de gaseificação do *pellet* 1 (100 % BR + 0 % LH).

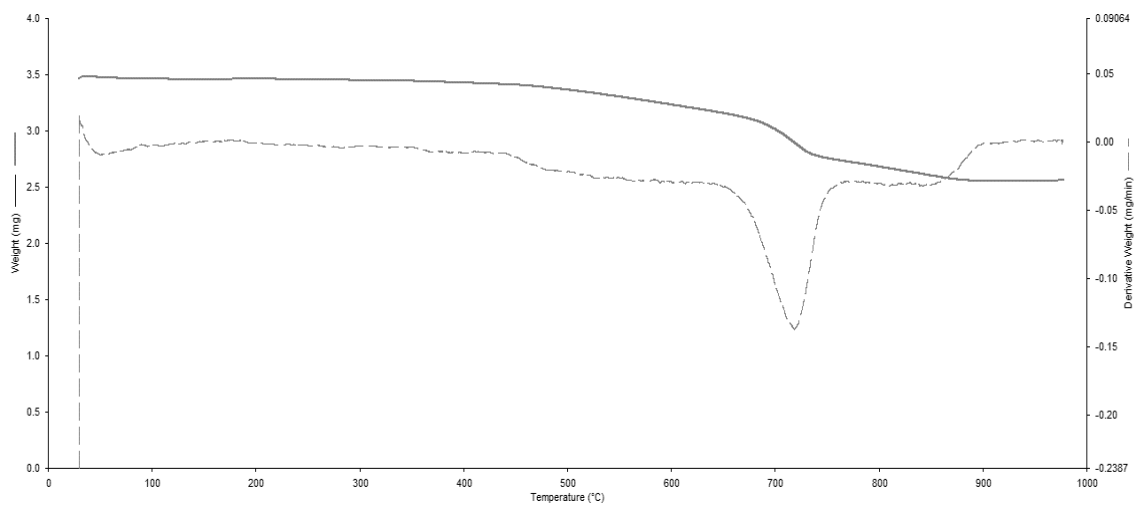


Figura A.11: Perfil termogravimétrico correspondente ao carvão resultante do ensaio de gaseificação do *pellet 2* (97,5 % BR + 2,5 % LH).

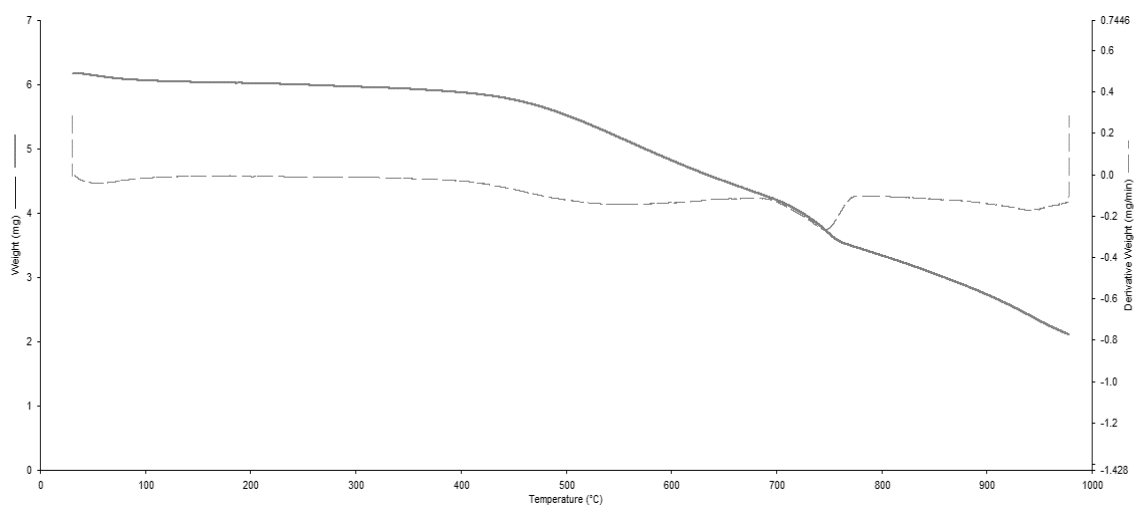


Figura A.12: Perfil termogravimétrico correspondente ao carvão resultante do ensaio de gaseificação do *pellet 3* (95 % BR + 5 % LH).