



Octávio Edgar Rodrigues Alves

Mestre em Tecnologias de Valorização Ambiental
e Produção de Energia

Valorização energética de resíduos de lamas e de combustíveis sólidos recuperados através de cogaseificação

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em
Bioenergia

Orientador: Doutor Paulo Sérgio Duque de Brito, Professor Coordenador
com Agregação, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto
Politécnico de Portalegre

Co-orientadora: Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves,
Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade NOVA de Lisboa

Co-orientador: Doutor Eliseu Leandro Magalhães Monteiro, Professor
Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de
Coimbra

Júri:

Presidente: Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro, Professor Catedrático,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Arguentes: Doutor José Carlos Fernandes Teixeira, Professor Catedrático, Escola de
Engenharia da Universidade do Minho

Doutor Abel Ilah Rouboa, Professor Associado com Agregação, Departamento
de Engenharias da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Vogais: Doutor Paulo Sérgio Duque de Brito, Professor Coordenador com Agregação,
Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre

Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando, Professora Associada, Faculdade
de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Doutora Catarina Pereira Nobre, Investigadora Doutorada, Laboratório
Colaborativo para as Biorrefinarias (CoLAB BIOREF)



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maio de 2021

**Valorização energética de resíduos de lamas
e de combustíveis sólidos recuperados através de cogaseificação**

Copyright © Octávio Edgar Rodrigues Alves, 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.

Agradecimentos

Para a realização deste trabalho gostaria de manifestar uma palavra de agradecimento a um conjunto de pessoas e de instituições cujo apoio e contributo foi absolutamente imprescindível.

Em primeiro lugar, ao meu orientador principal, professor Paulo Brito, por me ter proposto o tema de estudo e por todo o suporte e força que me concedeu ao longo de todo este tempo. Também queria agradecer pelo facto de ele sempre ter acreditado que iria chegar até ao fim.

Aos meus coorientadores, professora Maria Margarida Gonçalves e professor Eliseu Monteiro, por me terem apoiado em todo o trabalho realizado e pela disponibilidade demonstrada em me instruir e orientar.

À professora Maria Celeste Jacinto (Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT)), por me ter aceitado como seu aluno e pela colaboração e apoio nos estudos sobre segurança e saúde ocupacional em instalações de gaseificação.

À equipa do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa da FCT, em particular à professora Benilde Mendes e à professora Ana Luísa Fernando, à D. Lurdes, D. Rita e D. Rosa, pelo apoio e ajuda ao nível escolar, administrativo e técnico que foram facultados com prontidão.

Ao presidente do Instituto Politécnico de Portalegre (IPP), professor Joaquim Mourato (2015-2017) e professor Albano Silva (2017 em diante), por me ter acolhido e facultado os recursos necessários para a condução dos trabalhos na instituição. Ainda no IPP, quero expressar o meu apreço ao Gabinete de Inovação e Investigação, à Ana Serra (Gabinete de Apoio Psicopedagógico), aos funcionários Dinis Martins, Florindo Silva, Paula Rodrigues e Ilda Gato. Remeto também um agradecimento ao professor Maciej Balawejder, da Universidade de Rzeszów (Polónia).

A todos os colegas de trabalho da FCT e do IPP, que me ajudaram bastante ao longo desta caminhada e com os quais foi muito bom conviver. São eles, em especial: Luís Calado, Catarina Nobre, Roberta Panizio, Jeysa Passos, Luís Durão, Andrei Longo, Ricardo Correia (IPP), Ricardo Correia (FCT), Bruno Garcia, Gonçalo Lourinho, Liliana Serrano, Ana Paula Oliveira e Miltiadis Samanis.

À empresa Pragosa Ambiente, S. A. e ao grupo Águas de Portugal, pela disponibilidade e por terem providenciado os materiais e informação necessários para o estudo, bem como pelo interesse demonstrado neste projeto.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa concedida através do contrato SFRH/BD/111956/2015, cofinanciada pelo Programa Operacional Potencial Humano e União Europeia - Fundo Social Europeu, assim como ao projeto "RDFGAS - Aproveitamento energético dos combustíveis derivados de resíduos e lamas secas" (POCI-01-0145-FEDER-024020), cofinanciado pelo COMPETE 2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, Portugal 2020 e União Europeia através do FEDER, pelo apoio financeiro para a realização dos trabalhos.

À minha família e amigos, em especial à minha mãe, irmãos e sobrinhos, por toda a ajuda, pela coragem que me deram e pela paciência que tiveram mesmo nos momentos mais difíceis, ajudando-me sempre a superar os obstáculos e a alcançar este objetivo.

A todos, muito obrigado!



Resumo

Os resíduos sólidos urbanos (RSU's), de construção e demolição (RCD's) e as lamas do tratamento de águas residuais assumem níveis de produção significativos, sendo caracterizados pela grande heterogeneidade, baixa friabilidade e teores significativos de humidade, cloro e azoto. Os problemas ambientais causados por tratamentos como o aterro, incineração e valorização agrícola e as propriedades peculiares desses resíduos difíceis de tratar suscitaram o interesse noutros processos de valorização energética inovadores.

Neste trabalho testou-se a cogaseificação de misturas com lamas e combustíveis sólidos recuperados (CSR's) derivados de frações orgânicas de RSU's e RCD's, com variação das respetivas proporções. Executaram-se ensaios de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica às misturas como solução de pré-tratamento. Por último, testou-se a aplicação de carvões da gaseificação de resíduos biomássicos na remediação de efluentes.

Os resultados mostraram que a torrefação/carbonização melhorou as propriedades combustíveis das misturas, obtendo-se carvões mais homogêneos, friáveis e hidrofóbicos, e com um poder calorífico superior melhorado, especialmente na carbonização hidrotérmica que também baixou a concentração de cinzas. Nos testes de cogaseificação, a adição de lamas e a pré-carbonização das misturas com CSR's aumentou o poder calorífico inferior do gás, a eficiência de gás frio e baixou a produção de alcatrões, mas aumentou a de carvões. A mistura ótima possuiu 50 % m/m de CSR + lama carbonizado, e 50 % de resíduo de madeira. Os testes de remediação de efluentes revelaram que o carvão da gaseificação de acácia recolhido no reator foi mais eficaz na descontaminação de efluentes corados, enquanto o de bagaço de azeitona permitiu a maior redução de carência química de oxigénio no lixiviado de aterro. Finalmente, o estudo tecno-económico para uma unidade de gaseificação de CSR's e lamas mostrou viabilidade para os cenários de produção de energia elétrica e de hidrogénio, sendo o primeiro o mais favorável.

Palavras-chave: combustível sólido recuperado; lama; carbonização; gaseificação; análise tecno-económica; remediação de efluentes.

Abstract

Municipal solid wastes (MSW), construction and demolition wastes (C&DW) and sewage sludge (SS) have been generated in large amounts and are characterised by a high heterogeneity, low grindability and high concentrations of moisture, chlorine and nitrogen. The specific properties of these wastes and the environmental problems induced by conventional treatments (e.g. landfilling, incineration and agricultural valorisation) have raised the interest in other innovative waste valorisation pathways for energy production.

This work aimed to perform co-gasification tests with mixtures composed of SS's and solid recovered fuels (SRF) derived from MSW's and C&DW's, both incorporated with different proportions. Tests of dry torrefaction/carbonisation and hydrothermal carbonisation were conducted to evaluate their feasibility as a pre-treatment for such wastes. Lastly, chars from biomass waste gasification were studied as potential adsorbents in effluent remediation tests.

Main results showed that torrefaction/carbonisation improved fuel properties of waste mixtures and generated chars with more homogeneous, grindable and hydrophobic properties, and presented an enhanced higher heating value and reduced ash contents particularly when using the hydrothermal treatment. Co-gasification experiments with mixtures incorporating SS and a pre-carbonisation of mixtures containing SRF's enhanced the lower heating value of product gas and the cold-gas efficiency, and reduced tar production; however, char generation increased. The optimal mixture presented a composition of 50 wt% carbonised SRF + SS, and 50 wt% waste wood. Effluent remediation tests confirmed that the gasification char obtained from acacia was more effective in the decontamination of dye effluents, while that from olive bagasse allowed the best reduction in chemical oxygen demand of a landfill leachate. Finally, a techno-economic assessment conducted for a gasification facility processing SRF's and SS revealed feasibility for implementation, considering both scenarios of electricity production and hydrogen production; however, the former was more favourable.

Keywords: solid recovered fuel; sewage sludge; carbonisation; gasification; techno-economic assessment; effluent remediation.

Índice de matérias

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract	ix
Índice de matérias.....	xi
Índice de figuras	xv
Índice de tabelas	xix
Lista de siglas, símbolos e unidades.....	xxiii
CAPÍTULO 1 - Introdução geral.....	1
1.1. A gestão dos resíduos.....	1
1.2. Objetivos do trabalho	9
1.3. Organização do trabalho.....	10
CAPÍTULO 2 - Tecnologias para a valorização dos resíduos.....	15
2.1. Torrefação/carbonização	15
2.1.1. Princípios básicos.....	15
2.1.2. Revisão da literatura.....	20
2.2. Gaseificação	24
2.2.1. Princípios básicos.....	24
2.2.2. Segurança e saúde ocupacional em instalações de gaseificação	36
2.2.3. Revisão da literatura.....	39
2.3. Adsorção de poluentes aquosos com carvões de gaseificação	44
2.3.1. Princípios básicos.....	44
2.3.2. Revisão da literatura.....	52
2.4. Considerações gerais	57
CAPÍTULO 3 - Estudo das propriedades dos resíduos	59
3.1. Introdução	59
3.2. Metodologia	61
3.3. Resultados e discussão	63
3.4. Conclusões do capítulo.....	70
CAPÍTULO 4 - Ensaio piloto de torrefação/carbonização	73
4.1. Introdução	73
4.2. Metodologia	76
4.2.1. Preparação das misturas para os testes	76
4.2.2. Ensaio de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica	77
4.2.3. Análise de desempenho dos processos.....	80
4.2.4. Caracterização das frações sólidas e do óleo alimentar usado	80

4.2.5. Caraterização das águas de processo.....	81
4.3. Resultados e discussão	82
4.3.1. Caraterização dos resíduos brutos	82
4.3.2. Efeito do tratamento de torrefação/carbonização seca nos carvões finais.....	85
4.3.3. Efeito do tratamento de carbonização hidrotérmica nos hidrocarvões finais.....	90
4.3.3.1. Efeito da temperatura	94
4.3.3.2. Efeito da razão mássica CSR:água.....	96
4.3.3.3. Efeito da incorporação de OAU	99
4.3.4. Caraterização das águas de processo.....	101
4.3.4.1. Efeito da temperatura	104
4.3.4.2. Efeito da razão mássica CSR:água.....	105
4.3.4.3. Efeito da incorporação de OAU	105
4.3.5. Comentários finais aos resultados dos testes de torrefação/carbonização.....	106
4.4. Conclusões do capítulo.....	107
CAPÍTULO 5 - Ensaio piloto de cogaseificação	109
5.1. Introdução	109
5.2. Metodologia	111
5.2.1. Preparação dos materiais	112
5.2.1.1. Resíduos sólidos.....	112
5.2.1.2. Resíduo de lama	115
5.2.1.3. Misturas de resíduos para a 1. ^a fase de cogaseificação	116
5.2.1.4. Misturas de resíduos para a 2. ^a fase de cogaseificação	118
5.2.1.5. Misturas de resíduos para a 3. ^a fase de cogaseificação	119
5.2.2. Testes experimentais de cogaseificação e avaliação do desempenho	122
5.2.3. Caraterização das misturas iniciais e dos produtos da cogaseificação	125
5.3. Resultados e discussão	127
5.3.1. Caraterização das misturas	127
5.3.1.1. Misturas da 1. ^a fase de cogaseificação	128
5.3.1.2. Misturas da 2. ^a fase de cogaseificação	131
5.3.1.3. Misturas da 3. ^a fase de cogaseificação	134
5.3.2. Análise do desempenho do pré-tratamento de carbonização e dos testes de cogaseificação	140
5.3.2.1. Carbonização das misturas M4 e M5	140
5.3.2.2. Testes de cogaseificação da 1. ^a fase	141
5.3.2.3. Testes de cogaseificação da 2. ^a fase	143
5.3.2.4. Testes de cogaseificação da 3. ^a fase	144
5.3.3. Análise dos produtos dos testes de cogaseificação	146
5.3.3.1. Produtos dos testes de cogaseificação da 1. ^a fase.....	146

5.3.3.2. Produtos dos testes de cogaseificação da 2. ^a fase.....	150
5.3.3.3. Produtos dos testes de cogaseificação da 3. ^a fase.....	155
5.3.4. Comentários finais aos testes de cogaseificação	160
5.4. Conclusões do capítulo.....	161
CAPÍTULO 6 - Ensaio piloto de remediação de efluentes com carvões de gaseificação	165
6.1. Introdução	165
6.2. Metodologia	167
6.2.1. Recolha e identificação dos materiais	167
6.2.2. Caracterização dos carvões de gaseificação.....	169
6.2.3. Testes de adsorção em efluentes corados	169
6.2.4. Testes de adsorção em lixiviado de aterro.....	171
6.3. Resultados e discussão	172
6.3.1. Caracterização dos carvões de gaseificação.....	172
6.3.2. Testes de adsorção em efluentes corados	175
6.3.3. Testes de adsorção em lixiviado de aterro.....	178
6.3.4. Comentários finais aos testes de adsorção	182
6.4. Conclusões do capítulo.....	182
CAPÍTULO 7 - Estudo tecno-económico para uma pequena unidade de cogaseificação	185
7.1. Introdução	185
7.2. Materiais e métodos	187
7.2.1. Descrição geral da unidade e hipóteses assumidas.....	187
7.2.2. Balanço mássico e energético	192
7.2.3. Determinação das receitas e despesas da unidade.....	196
7.2.4. Indicadores económicos de viabilidade.....	198
7.2.5. Análise de sensibilidade à viabilidade económica	198
7.3. Resultados e discussão	199
7.3.1. Avaliação técnica da operação da unidade.....	199
7.3.2. Receitas e despesas geradas	203
7.3.3. Análise de viabilidade económica.....	205
7.3.4. Análise de sensibilidade à viabilidade económica	206
7.4. Conclusões do capítulo.....	209
CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES GERAIS	211
8.1. Considerações finais.....	211
8.2. Recomendações para investigações futuras	213
BIBLIOGRAFIA.....	215
ANEXOS.....	243
Anexo A - Estudos sobre SSO e de impacto ambiental em instalações de gaseificação	244

Anexo B - Formulação da correlação matemática para estimar o poder calorífico superior dos resíduos individuais.....	247
Anexo C - Compostos orgânicos identificados nos alcatrões dos testes de cogaseificação.....	258
Anexo D - Dados para a realização do estudo de viabilidade tecno-económica para uma pequena unidade de cogaseificação.....	259

Índice de figuras

Figura 1.1 - Composição material em massa para: (a) RSU; (b) RCD	1
Figura 1.2 - Diagrama de processos para uma unidade de tratamento mecânico de resíduos com vista à obtenção de CSR's.....	3
Figura 1.3 - Aspeto visual do: (a) CSR; (b) lama.....	4
Figura 1.4 - Destinos finais atribuídos no ano 2016 em Portugal, para: (a) RSU's; (b) RCD's; (c) lamas	5
Figura 2.1 - Resíduo de CSR nos estados: (a) bruto; (b) torrefeito a 300 °C, 30 min	16
Figura 2.2 - Diagrama de processos para uma central de torrefação/carbonização.....	17
Figura 2.3 - Configurações possíveis para os reatores de torrefação/carbonização: (a) tambor rotativo; (b) parafuso sem-fim; (c) leito móvel; (d) toroidal	18
Figura 2.4 - Diagrama de operações para uma instalação de gaseificação com produção de energia ..	28
Figura 2.5 - Configurações de reatores de gaseificação: (a) <i>updraft</i> ; (b) <i>downdraft</i> ; (c) leito fluidizado; (d) grelha móvel	31
Figura 2.6 - Operação de um ciclone para a remoção de partículas no gás.....	32
Figura 2.7 - Operação de um precipitador eletrostático	32
Figura 2.8 - Configuração de um <i>wet scrubber</i>	33
Figura 2.9 - Fluxogramas para os métodos de SSO usados na análise de instalações de gaseificação:(a) HAZOP; (b) FTA; (c) período ajustado de vida com incapacidade (DALY); (d) normas italianas CEI 31-35 e CEI EN 60079-10.....	38
Figura 2.10 - Águas residuais drenadas em Portugal continental, entre 2015-2018	45
Figura 2.11 - Tipologia dos mecanismos de adsorção de contaminantes.....	47
Figura 2.12 - Cinética de adsorção do corante azul-de-metileno utilizando CDR carbonizado como adsorvente, recorrendo aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem ($q_{e PPO} = 194$ g/kg; $q_{e PSO} = 217$ g/kg; $k_{PPO} = 0,308$ min ⁻¹ ; $k_{PSO} = 2,03 \times 10^{-3}$ kg/(g.min))	49
Figura 2.13 - Isotérmicas de <i>Langmuir</i> e de <i>Freundlich</i> para a adsorção de azul-de-metileno em CDR carbonizado ($K_L = 1,58$ m ³ /g; $q_{m,L} = 454$ g/kg; $K_F = 304$ g.kg ⁻¹ .(m ³ .g ⁻¹) ^(n_F-1) e $n_F^{-1} = 0,0829$)	50
Figura 3.1 - Diagrama de van Krevelen para os resíduos individuais e dois combustíveis fósseis (lenhite e carvão betuminoso)	65
Figura 3.2 - Perfis termogravimétricos e diferenciais térmicos referentes aos resíduos em estudo: (a) R1; (b) R2; (c) R3; (d) R4; (e) R5; (f) R6; (g) R7; (h) R8; (i) R9; (j) L1; (k) L2. A linha contínua corresponde à perda de massa, enquanto que a de traço interrompido refere-se à curva diferencial térmica.....	69
Figura 4.1 - Amostra de CSR preparada para os ensaios de torrefação/carbonização	77
Figura 4.2 - Diagrama esquemático do reator utilizado nos testes de carbonização hidrotérmica.....	78

Figura 4.3 - Estudo termogravimétrico e diferencial térmico para o resíduo bruto de CSR: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico	84
Figura 4.4 - Espectro FT-IR para o resíduo bruto de CSR.....	85
Figura 4.5 - Aspeto visual dos carvões obtidos nos testes de torrefação/carbonização seca: (a) DC-250; (b) DC-300; (c) DC-350.....	85
Figura 4.6 - Diagrama de van Krevelen para os carvões de torrefação/carbonização seca.....	88
Figura 4.7 - Estudo termogravimétrico para os carvões de torrefação/carbonização seca: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico	89
Figura 4.8 - Espectro FT-IR para os carvões da torrefação/carbonização seca.....	90
Figura 4.9 - Imagens dos hidrocarvões obtidos após os testes de carbonização hidrotérmica.....	91
Figura 4.10 - Diagrama de van Krevelen para os hidrocarvões dos testes de carbonização hidrotérmica	93
Figura 4.11 - Estudo termogravimétrico para os hidrocarvões HTC-275-10-0, HTC-300-10-0 e HTC-325-10-0: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico.....	95
Figura 4.12 - Espectros FT-IR para os hidrocarvões HTC-275-10-0, HTC-300-10-0 e HTC-325-10-0.....	96
Figura 4.13 - Estudo termogravimétrico para os hidrocarvões HTC-300-10-0, HTC-300-5-0 e HTC-300-2.5-0: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico	97
Figura 4.14 - Espectros FT-IR para os hidrocarvões HTC-300-10-0, HTC-300-5-0 e HTC-300-2.5-0.....	98
Figura 4.15 - Estudo termogravimétrico para os hidrocarvões HTC-300-5-0, HTC-300-5-10 e HTC-300-5-20: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico	99
Figura 4.16 - Espectros FT-IR para os hidrocarvões HTC-300-5-0, HTC-300-5-10 e HTC-300-5-20.....	100
Figura 4.17 - Aspeto das águas de processo recuperadas dos ensaios de carbonização hidrotérmica.....	101
Figura 4.18 - Proporções dos compostos orgânicos mais relevantes nas águas de processo dos testes de carbonização hidrotérmica	103
Figura 5.1 - Esquema-síntese para a metodologia dos testes de cogaseificação	112
Figura 5.2 - Aspeto inicial dos resíduos sólidos individuais usados nos testes de cogaseificação.....	113
Figura 5.3 - Crivagem do resíduo de madeira R1+R2.....	114
Figura 5.4 - Equipamentos usados na redução do tamanho dos resíduos: (a) moinho de martelos 1 t/h; (b) triturador Viking GE 103 (potência de 1,8 kW)	114
Figura 5.5 - Aspeto inicial da lama L2 utilizada nos ensaios de cogaseificação.....	115
Figura 5.6 - Secador térmico de tambor rotativo (300 kg/h) usado para a secagem da lama.....	115
Figura 5.7 - Aspeto da lama durante a secagem por exposição solar	116
Figura 5.8 - Imagens de: (a) peletizadora (50 kg/h) para a produção de péletes de lama; (b) lama L2 peletizada.....	116
Figura 5.9 - Ilustrações dos CSR's para a 1. ^a fase de cogaseificação: (a) CSR1 (100 % m/m lenhocelulósico); (b) CSR2 (90 % m/m lenhocelulósico + 10 % m/m polimérico); (c) CSR3 (80 % m/m lenhocelulósico + 20 % m/m polimérico).....	118

Figura 5.10 - Ilustrações das misturas com resíduos de madeira e lama para a 2. ^a fase de cogaseificação: (a) M1 (100 % m/m madeira); (b) M2 (87,5 % m/m madeira + 12,5 % m/m lama); (c) M3 (75 % m/m madeira + 25 % m/m lama).....	119
Figura 5.11 - Imagens de: (a) forno usado para a carbonização; (b) Colocação dos vasos fechados no interior do forno, durante a operação de carbonização	120
Figura 5.12 - Misturas para os testes de cogaseificação da 3. ^a fase: (a) M4 (100 % m/m CSR3); (b) M5 (90 % m/m CSR3 + 10 % m/m lama); (c) M6 (100 % m/m CSR3 carbonizado); (d) M7 (50 % m/m M5 carbonizado + 50 % m/m resíduo madeira).....	121
Figura 5.13 - Gaseificador piloto <i>downdraft</i> usado nos ensaios de cogaseificação: (a) imagem da unidade; (b) esquema de funcionamento.....	122
Figura 5.14 - Montagem para a captura e quantificação do HCl presente no gás produto dos testes de cogaseificação	124
Figura 5.15 - Diagrama de van Krevelen para as misturas da 1. ^a fase de cogaseificação	129
Figura 5.16 - Análise termogravimétrica para as misturas da 1. ^a fase de cogaseificação	130
Figura 5.17 - Diagrama de van Krevelen para as misturas da 2. ^a fase de cogaseificação	133
Figura 5.18 - Perfis termogravimétricos para as misturas da 2. ^a fase de cogaseificação	134
Figura 5.19 - Diagrama de van Krevelen para as misturas da 3. ^a fase de cogaseificação	137
Figura 5.20 - Perfis termogravimétricos para as misturas da 3. ^a fase de cogaseificação	139
Figura 5.21 - Rendimentos mássico e energético para os carvões M6 e M7 (os valores mostrados para M7 referem-se apenas à fração carbonizada).....	140
Figura 5.22 - Acumulação de alcatrões na bomba de vácuo para sucção do gás produto, no teste de cogaseificação com CSR3.....	142
Figura 5.23 - Valores de PCI e de concentração de HCl para os gases produto de cogaseificação referentes à 1. ^a fase.....	146
Figura 5.24 - Massas volúmicas apuradas para os alcatrões dos testes de cogaseificação da 1. ^a fase	150
Figura 5.25 - Valores de PCI e de concentração de HCl para os gases produto de cogaseificação referentes à 2. ^a fase.....	150
Figura 5.26 - Aglomerado de carvão formado no interior do reator, após a gaseificação de M2	153
Figura 5.27 - Massas volúmicas dos alcatrões dos testes de cogaseificação da 2. ^a fase	153
Figura 5.28 - Proporções relativas dos compostos maioritários nos alcatrões dos testes de cogaseificação da 2. ^a fase	154
Figura 5.29 - Valores de PCI e de concentração de HCl para os gases produto dos testes de cogaseificação da 3. ^a fase	155
Figura 5.30 - Aspeto do alcatrão obtido da gaseificação da mistura M7	158
Figura 5.31 - Massas volúmicas obtidas para os alcatrões da 3. ^a fase de cogaseificação	159
Figura 5.32 - Proporções relativas dos compostos orgânicos mais relevantes nos alcatrões de M5 e M7, nos ensaios de cogaseificação da 3. ^a fase	159

Figura 6.1 - Imagens dos carvões de gaseificação usados nos testes de adsorção: (a) C-AR; (b) C-AC; (c) C-BA; (d) C-Mix	168
Figura 6.2 - Aspeto das cinzas de combustão utilizadas nos testes de adsorção	168
Figura 6.3 - Perfis termogravimétricos e diferenciais térmicos para os carvões de gaseificação: (a) C-AR; (b) C-AC; (c) C-BA; (d) C-Mix (o traço contínuo representa a perda de massa, enquanto o traço interrompido ilustra a variação diferencial)	174
Figura 6.4 - Aspeto visual das soluções de AM e LM, após o teste de adsorção rápida com os carvões de gaseificação (legenda: b - carvão bruto; d - carvão descontaminado).....	176
Figura 6.5 - Resultados dos testes de adsorção do corante AM: (a) capacidade de adsorção imediata; (b) eficiência de remoção imediata; (c) capacidade de adsorção prolongada; (d) eficiência de remoção prolongada.....	176
Figura 6.6 - Resultados dos testes de adsorção do corante LM: (a) capacidade de adsorção imediata; (b) eficiência de remoção imediata; (c) capacidade de adsorção prolongada; (d) eficiência de remoção prolongada.....	177
Figura 6.7 - Aspeto do lixiviado de aterro ao longo das várias fases do teste de adsorção múltipla com cinzas e carvão C-BA.....	180
Figura 7.1 - Cenários para a configuração da instalação de gaseificação de pequena escala: (a) cenário A com produção de energia elétrica; (b) cenário B com produção de hidrogénio	188
Figura 7.2 - Composição e fluxos do módulo de limpeza do gás produto (módulo G).....	189
Figura 7.3 - Subprocessos do módulo de produção de H ₂ (I) pertencente ao cenário B	190
Figura 7.4 - Dados relevantes para o balanço mássico no: (a) cenário A; (b) cenário B	201
Figura 7.5 - Dados relevantes para o balanço energético no: (a) cenário A; (b) cenário B.....	201
Figura 7.6 - Potências energéticas consumidas pelos módulos de cada cenário: (a) potência elétrica; (b) potência térmica	202
Figura 7.7 - Proporções relativas das despesas capitais e operacionais nos cenários de estudo	204
Figura 7.8 - Resultados para a análise de sensibilidade: (a) variação do preço da energia elétrica no cenário A; (b) variação da despesa capital no cenário A; (c) variação da despesa operacional no cenário A; (d) variação do preço de H ₂ no cenário B; (e) variação da despesa capital no cenário B; (f) variação da despesa operacional no cenário B	207
Figura 7.9 - Resultados da análise de sensibilidade com variação da capacidade de processamento da unidade para: (a) cenário A; (b) cenário B	208
Figura B. 1 - Sumário da metodologia para a determinação da correlação para o cálculo do PCS	248
Figura B. 2 - Desvios relativos e erros médios entre os resultados reais e calculados para o PCS, através das expressões (a), (b) e (c).....	254
Figura B. 3 - Erros absolutos (EA) e de tendência (ET) obtidos para o PCS de cada resíduo, a partir da expressão (a).....	255

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Propriedades químicas e energéticas das lamas e do CSR oriundos de RSU's e RCD's	3
Tabela 2.1 - Características de algumas instalações de torrefação/carbonização	19
Tabela 2.2 - Reações químicas importantes durante a gaseificação.....	25
Tabela 2.3 - Composição do syngas resultante da gaseificação de lamas e CSR's	26
Tabela 2.4 - Valores-limite para as emissões de alguns poluentes numa unidade de gaseificação (diretiva 2010/75/CE).....	26
Tabela 2.5 - Teores de metais pesados presentes nos carvões da gaseificação de lamas e CSR's.....	27
Tabela 2.6 - Valores limite para a concentração de poluentes no syngas de acordo com a sua utilização final	34
Tabela 2.7 - Características técnicas de algumas unidades de gaseificação de resíduos	35
Tabela 2.8 - Valores de investimento para unidades de gaseificação com produção de energia ou de hidrogénio	43
Tabela 2.9 - Parâmetros químicos para o lixiviado de aterro e valores limite de emissão definidos em legislação (Decreto-Lei n.º 236/98).....	46
Tabela 2.10 - Área superficial e volume dos poros de carvões lenhocelulósicos sem e com tratamentos de ativação.....	51
Tabela 2.11 - Condições de preparação e resultados de adsorção para alguns carvões lenhocelulósicos	53
Tabela 3.1 - Descrição dos resíduos recebidos para a análise e proporções recebidas em 2015.....	62
Tabela 3.2 - Resultados para a massa volúmica, análises imediata e elementar, PCS e teor de cloro dos resíduos individuais.....	64
Tabela 3.3 - Composição inorgânica das cinzas de cada resíduo individual.....	67
Tabela 4.1 - Resíduos individuais para composição do CSR e proporções recebidas pela empresa de gestão, em 2017.....	76
Tabela 4.2 - Condições de realização dos ensaios de torrefação/carbonização seca (DC).....	78
Tabela 4.3 - Condições de realização dos ensaios de carbonização hidrotérmica (HTC).....	79
Tabela 4.4 - Resultados de caracterização para os resíduos brutos de CSR e de OAU	83
Tabela 4.5 - Resultados de caracterização e de desempenho para os carvões da torrefação/carbonização seca.....	86
Tabela 4.6 - Resultados da caracterização e do desempenho do processo para os hidrocarvões da carbonização hidrotérmica	92
Tabela 4.7 - Parâmetros químicos obtidos para as águas de processo dos testes de carbonização hidrotérmica	102
Tabela 4.8 - Compostos orgânicos identificados nas águas de processo dos testes de carbonização hidrotérmica	103

Tabela 5.1 - Descrição dos resíduos individuais e das proporções recebidas para os testes de cogaseificação	113
Tabela 5.2 - Composição das misturas de CSR para a 1. ^a fase dos testes de cogaseificação	118
Tabela 5.3 - Composição das misturas com resíduos de madeira e lamas para a 2. ^a fase dos testes de cogaseificação	119
Tabela 5.4 - Composição das misturas com CSR e lama nos estados bruto e carbonizado, utilizadas nos testes de cogaseificação da 3. ^o fase	121
Tabela 5.5 - Resumo das misturas utilizadas nas diferentes fases dos testes de cogaseificação	122
Tabela 5.6 - Resultados da caracterização das misturas preparadas para os testes de cogaseificação da 1. ^a fase	128
Tabela 5.7 - Resultados da caracterização das misturas preparadas para a 2. ^a fase de cogaseificação .	132
Tabela 5.8 - Resultados da caracterização para as misturas da 3. ^a fase dos testes de cogaseificação ...	135
Tabela 5.9 - Indicadores de desempenho para os testes de cogaseificação da 1. ^a fase.....	141
Tabela 5.10 - Indicadores de desempenho para os testes de cogaseificação da 2. ^a fase.....	143
Tabela 5.11 - Indicadores de desempenho para os testes de cogaseificação da 3. ^a fase.....	144
Tabela 5.12 - Composição dos gases produto para os testes de cogaseificação da 1. ^a fase.....	146
Tabela 5.13 - Propriedades dos carvões produzidos nos testes de cogaseificação da 1. ^a fase.....	148
Tabela 5.14 - Composição dos gases produto para os testes de cogaseificação da 2. ^a fase.....	150
Tabela 5.15 - Propriedades dos carvões produzidos nos testes de cogaseificação da 2. ^a fase.....	152
Tabela 5.16 - Composição dos gases produto para os testes de cogaseificação da 3. ^a fase.....	155
Tabela 5.17 - Propriedades dos carvões produzidos nos testes de cogaseificação da 3. ^a fase.....	157
Tabela 6.1 - Matérias-primas e condições de gaseificação para a obtenção dos carvões.....	168
Tabela 6.2 - Caracterização dos carvões de gaseificação usados nos testes de adsorção	173
Tabela 6.3 - Resultados para os testes de adsorção simples em lixiviado de aterro, utilizando as cinzas de combustão e os carvões de gaseificação.....	179
Tabela 6.4 - Resultados para os testes de adsorção múltipla em lixiviado de aterro, utilizando as cinzas e o carvão C-BA.....	181
Tabela 7.1 - Fluxos de matérias-primas e de produtos na unidade, para cada cenário de estudo.....	199
Tabela 7.2 - Proveitos anuais para cada cenário de estudo	203
Tabela 7.3 - Despesas capitais e operacionais para cada cenário de estudo.....	204
Tabela 7.4 - Resultados para os indicadores de viabilidade económica relativos aos cenários de estudo	206
Tabela A. 1 - Síntese dos estudos recolhidos na literatura sobre SSO e análise do impacto ambiental provocado por instalações de gaseificação.....	244
Tabela B. 1 - Frações residuais para a derivação e validação das correlações	249
Tabela B. 2 - Correlações gerais escolhidas para o cálculo do PCS	249

Tabela B. 3 - Composição elementar, teor de cinzas e PCS para os resíduos usados na validação da melhor correlação.....	252
Tabela B. 4 - Correlações completas deduzidas para o cálculo do PCS	253
Tabela B. 5 - Resultados para o PCS real e calculado de cada resíduo, recorrendo às três correlações (a), (b) e (c).....	254
Tabela B. 6 - Resultados para os erros médios <i>EAM</i> e <i>ETM</i> obtidos com a correlação (a) e outras retiradas da literatura.....	255
Tabela C. 1 - Lista de compostos orgânicos identificados em algumas amostras de alcatrão dos testes de cogaseificação	258
Tabela D. 1 - Capacidades de processamento e potências elétricas deduzidas para cada módulo da unidade de gaseificação.....	259
Tabela D. 2 - Valores assumidos para as variáveis usadas no balanço mássico e energético	260
Tabela D. 3 - Custos dos equipamentos, e fatores de escala e de atualização de preços considerados no estudo tecno-económico.....	261
Tabela D. 4 - Percentagens de incremento para o cálculo do custo capital com atividades em relação ao custo total dos equipamentos.....	262
Tabela D. 5 - Valores usados para o cálculo do custo operacional	262

Lista de siglas, símbolos e unidades

Siglas

AM - azul de metileno

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

bh - base húmida

bs - base seca

bslc - base seca e livre de cinzas

CDR - combustível derivado de resíduo

CCE - *carbon-conversion efficiency* (eficiência de conversão de carbono)

CGE - *cold-gas efficiency* (eficiência de gás frio)

CBO - carência bioquímica de oxigénio

CQO - carência química de oxigénio

CSR - combustível sólido recuperado

DALY - *disability adjusted life year* (período ajustado de vida com incapacidade)

DC - *dry carbonisation* (carbonização seca)

ER - *equivalence ratio* (razão de equivalência)

FT-IR - *Fourier-transform infrared spectroscopy* (espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier)

FTA - *fault-tree analysis* (árvore de análise de falhas)

GC-MS - *gas chromatography - mass spectrometry* (cromatografia gasosa com espectrometria de massa).

HAP - hidrocarboneto aromático policíclico

HAZOP - *hazard and operability* (perigo e operacionalidade)

HTC - *hydrothermal carbonisation* (carbonização hidrotérmica)

LER - lista europeia de resíduos

LM - laranja de metilo

m/m - massa por massa, ou base mássica

n.d. - não disponível

OAU - óleo alimentar usado

OIT - Organização Internacional do Trabalho

OSHA - *Occupational Safety and Health Administration* (Administração de Segurança e Saúde Ocupacional)

PCI - poder calorífico inferior

PCS - poder calorífico superior

PERSU 2020 - plano estratégico para os resíduos urbanos para 2020

PET - *polyethylene terephthalate* (politereftalato de etileno)

PRI - período de retorno do investimento
RCD - resíduo de construção e demolição
RSU - resíduo sólido urbano
SSO - segurança e saúde ocupacional
TIR - taxa interna de rentabilidade
UE - União Europeia
VAL - valor atual líquido
v/v - volume por volume, ou base volúmica
XRF - *X-ray fluorescence* (fluorescência por raios X)

Símbolos principais

Δ - eficiência de remoção (%)
 η - eficiência de conversão energética ou entre gases (%); eficiência de recuperação de gases num processo (%)
 ρ - massa volúmica (kg/m³)
 $\frac{1}{n_F}$ - constante de intensidade de adsorção
 A - teor mássico de cinzas (% m/m bs)
 a - coeficiente genérico
 C - teor mássico de carbono (% m/m bslc); custo de equipamentos, operações e serviços (€); concentração de substâncias, elementos ou gases (mg/L ou mg/m³); concentração mássica de componentes individuais numa mistura (% m/m bh)
 C_e - concentração do adsorvato em equilíbrio na solução (mg/L)
 CQO - carência química de oxigénio (mg/L)
 c_p - calor específico (J/(kg.K))
 E - energia anual (J/ano)
 E_{rem} - eficiência de remoção de corantes (%)
 EA - erro absoluto (%)
 ET - erro de tendência (%)
 EAM - erro absoluto médio (%)
 ETM - erro de tendência médio (%)
 H - teor mássico de hidrogénio (% m/m bslc)
 h_T - entalpia da água ou do vapor de água (J/kg)
 I_{PP} - índice de preço de produção do Eurostat
 i - taxa de juro (%).

K_F - constante de *Freundlich* $\left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{g}}\right)^{\frac{1}{n_F}}\right)$

K_L - constante de *Langmuir* (m^3/g)

k - constante genérica; índice do ano

L - calor latente (J/kg)

\dot{m} - caudal mássico (kg/s)

M - massa molar (kg/mol)

m - massa total (g ou kg); massa anual (kg/ano)

N - teor mássico de azoto (% m/m bslc)

\dot{n} - caudal molar (mol/s)

O - teor mássico de oxigénio (% m/m bslc)

P - potência consumida ou gerada (W)

PCS - poder calorífico superior (MJ/kg)

PCI - poder calorífico inferior (MJ/kg)

p - pressão (inH_2O)

\dot{Q} - fluxo de calor ou potência térmica (W)

q_e - capacidade de adsorção no estado de equilíbrio (g/kg)

$q_{m,L}$ - massa de adsorvato retida numa única camada à superfície do adsorvente (g/kg)

q_i - capacidade de adsorção instantânea (g/kg)

$R_{H_2O:CO}$ - razão molar entre a água e CO (mol/mol)

R_{total} - receita total anual ($\text{€}/\text{ano}$)

RFL - recuperação da fase líquida (nos ensaios de carbonização hidrotérmica) (%)

S - teor mássico de enxofre (% m/m bslc)

T - temperatura (K)

TRL - *technology readiness level* (nível de maturidade tecnológica)

t - instante de tempo (s); tempo de operação anual (h/ano)

V - volume (mL , L ou m^3)

\dot{V} - caudal volumétrico (m^3/s)

x - fração mássica (m/m); fração volúmica (v/v)

Y - rendimento de produção ou de obtenção de um produto (kg/kg ou m^3/kg)

$Y_{energético}$ - rendimento energético na torrefação/carbonização (%)

$Y_{mássico}$ - rendimento mássico na torrefação/carbonização (%)

Símbolos em índice

2017 - ano de 2017

antigo - ano antigo

ap - água de processo

atual - ano atual

B - módulo do secador no estudo tecno-económico

bs - base seca

CH₄ - metano

Cl - cloreto

CO - monóxido de carbono

CQO - carência química de oxigénio

CSR - combustível sólido recuperado

ca - casca de arroz

calc - calculado

D - módulo do forno de combustão no estudo tecno-económico

el - elétrico

F - módulo do gaseificador no estudo tecno-económico

f - estado final

H - módulo de produção de energia elétrica no estudo tecno-económico

H₂ - hidrogénio molecular no estado gasoso

HCl - cloreto de hidrogénio

I - módulo de produção de hidrogénio no estudo tecno-económico

I.2 - submódulo de produção de vapor de água, no estudo tecno-económico

I.4 - submódulo do reator de membrana, no estudo tecno-económico

I.5 - submódulo de arrefecimento do gás, no estudo tecno-económico

i - índice genérico; estado inicial

in - entrada do processo

mistura - mistura de resíduos

mix - mistura residual de combustível sólido recuperado com lama

N - azoto elementar

N₂ - azoto molecular no estado gasoso

oxid - zona de oxidação do gaseificador

PPO - pseudo-primeira ordem

PSO - pseudo-segunda ordem

th - térmico

vapor - vapor de água

vol - volúmico

Unidades

% - percentagem

°C - grau Celsius

€ - euro

\$US - dólar americano

ano - ano

cm - centímetro

cm³ - centímetro cúbico

dm³ - decímetro cúbico

g - grama

h - hora

inH₂O - polegada coluna de água

J - joule

K - kelvin

kg - quilograma

kJ - kilojoule

kW - kilowatt

kW_e - kilowatt elétrico

kWh - kilowatt-hora

kW_{th} - kilowatt térmico

L - litro

MJ - megajoule

MPa - megapascal

MW - megawatt

MWh - megawatt-hora

m - metro

m² - metro quadrado

m³ - metro cúbico

mg - miligrama

mL - mililitro

min - minuto

mm - milímetro.

mol - mole

Nm³ - metro cúbico normal

nm - nanometro

ppm - parte por milhão

s - segundo

t - tonelada

W - watt

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

1.1. A gestão dos resíduos

A produção de resíduos tem seguido uma trajetória crescente como consequência do desenvolvimento tecnológico e social, assim como do aumento da população [1]. Esta tendência assume atualmente uma dimensão preocupante em qualquer sociedade, uma vez que as elevadas quantidades produzidas e a existência de agentes tóxicos e patogénicos fazem com que esses resíduos representem riscos para o ambiente e para a saúde humana, especialmente quando não são geridos e tratados de um modo conveniente [2].

Os resíduos sólidos urbanos (RSU), de construção e demolição (RCD) e as lamas das estações de tratamento de águas residuais (ETAR's) constituem três importantes tipologias de frações dentro do universo global de resíduos produzidos. O primeiro deriva de atividades domésticas, de serviços e similares, enquanto que o segundo tem origem no ramo da construção civil; já as lamas resultam dos tratamentos físicos, biológicos e de remoção de nutrientes que são efetuados às águas residuais rececionadas pelas ETAR's [3–5]. Em termos de quantidades produzidas em Portugal e para o ano de 2016, os valores ascenderam a $4,9 \times 10^6$ t para os resíduos municipais, $2,6 \times 10^6$ t para os RCD's e 119×10^3 t para as lamas [4,6]. Existem projeções que revelaram um decréscimo progressivo da quantidade de resíduos municipais nos próximos anos, até um valor final de $4,5 \times 10^6$ t em 2025; ainda assim, os valores em causa continuam a permanecer elevados [7].

No caso específico dos RSU's e dos RCD's existe uma heterogeneidade significativa em termos de composição material, conforme se pode visualizar na Figura 1.1.

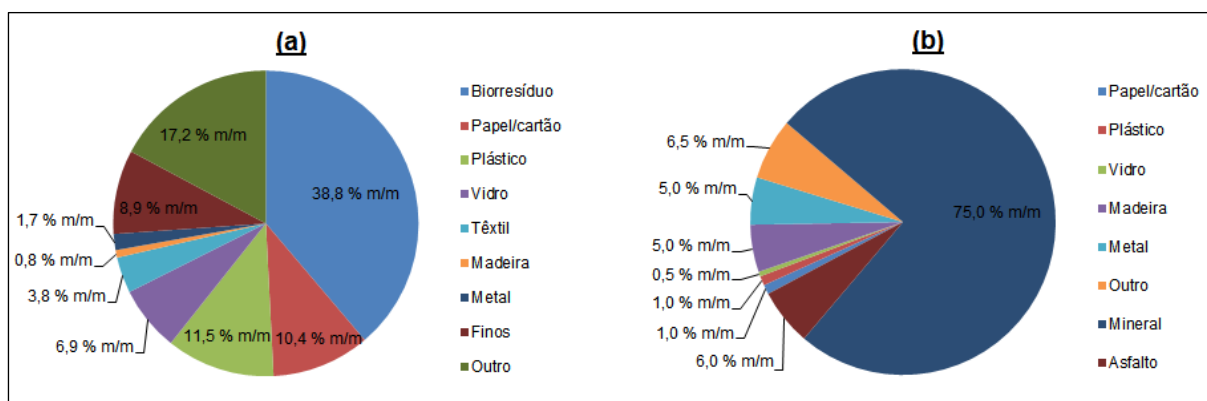


Figura 1.1 - Composição material em massa para: (a) RSU; (b) RCD [8,9].

Verifica-se que os RSU's e RCD's apresentam frações orgânicas como os biorresíduos, materiais poliméricos e lenhocelulósicos, com potencial para serem convertidas em energia ou combustíveis através de tecnologias adequadas [10,11]. Os RSU's são efetivamente mais ricos nestas frações (65,3 %

m/m) comparativamente aos RCD (7,0 % m/m), uma vez que o último apresenta elevadas concentrações de resíduos minerais (81,5 % m/m).

As frações orgânicas residuais e não perigosas podem ser separadas e processadas para a obtenção de um combustível sólido recuperado (CSR) com características direcionadas para a produção de calor por combustão, tornando-se num produto que pode ser comercializado. As especificações relativas à qualidade do CSR para esse fim encontram-se definidas pela norma EN 15359, e dependem principalmente do poder calorífico e dos teores de cloro e de mercúrio presentes que são utilizados para estabelecer diferentes classes de produto. Contudo, podem ser considerados outros parâmetros adicionais para uma definição mais precisa da qualidade do CSR, como é o caso do tamanho e da forma das partículas, teor de humidade e concentração de metais pesados [12]. Regra geral, os CSR's apresentam melhores propriedades como combustível para a produção de energia comparativamente aos combustíveis derivados de resíduos (CDR's) quando são analisados diversos parâmetros, como o melhor poder calorífico e homogeneidade, e o menor conteúdo de humidade. Estas diferenças explicam-se pelo estabelecimento das especificações dos CSR's em documentos normativos, produtores ou clientes finais, como é o caso da indústria cimenteira [4].

Na Europa, o consumo de CSR/CDR com vista à produção de energia em instalações de combustão dedicadas alcançou c.a. $18,1 \times 10^6$ t/ano, com a Alemanha a deter a maior parte desse valor (49,7 %). Prevê-se que nos próximos anos a quantidade total venha a aumentar devido ao interesse crescente por parte de setores económicos ligados à produção de cimento, incineração de resíduos e exportação para o estrangeiro [13]. No caso particular de Portugal, não são conhecidos dados concretos sobre os volumes de produção de CSR's, mas sabe-se que o dos CDR's atingiu 683 t em 2019 dentro do conjunto de unidades para a triagem e tratamento mecânico e biológico de resíduos. O potencial de produção deste recurso em território nacional é muito superior, mas foi minimizado devido à elevada concentração de humidade presente e que limitou a procura por parte dos operadores de gestão de resíduos [14]. Atendendo a estas constatações, os CSR's poderão constituir uma matéria-prima alternativa com maior interesse para o país devido às suas qualidades superiores, podendo promover o desenvolvimento de novos mercados económicos associados aos resíduos.

Os CSR's são gerados a partir de várias fontes residuais, designadamente os RSU's, RCD's e resíduos industriais, em unidades de tratamento mecânico que incorporam processos sequenciais de trituração, separação (mecânica, magnética, correntes de Foucault e pneumática) e seleção de frações (através de tecnologias óticas e infravermelhas). Estas operações permitem a remoção de corpos de natureza inerte, metálica e com elevadas concentrações de cloro (e.g. policloreto de vinilo (PVC)), cuja presença se pretende evitar para atenuar possíveis problemas operacionais e ambientais durante a fase de conversão em energia [13]. Eventualmente, os fluxos colaterais que saem do processo poderão ser tratados com vista à sua reutilização ou reciclagem. Na Figura 1.2 apresenta-se um esquema de uma unidade dedicada à produção de CSR's.

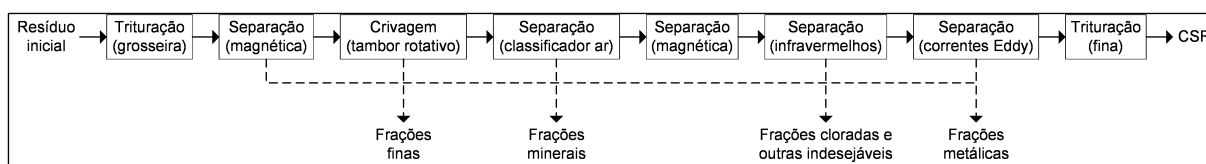


Figura 1.2 - Diagrama de processos para uma unidade de tratamento mecânico de resíduos com vista à obtenção de CSR's (adaptado de [13]).

Estas unidades podem assim integrar diversos módulos de trituração, separação e crivagem com a missão de reduzir o tamanho e separar frações colaterais que eventualmente poderão ser recicladas. Estas frações são triadas do fluxo principal através de métodos mecânicos (crivagem em tambor e separação por ar), óticos (radiação infravermelha) ou magnéticos (correntes de Foucault).

No que diz respeito à caracterização química e energética das lamas e dos CSR's produzidos a partir dos RSU's e RCD's, a Tabela 1.1 mostra alguns dados para esses parâmetros e na Figura 1.3 ilustra-se o aspeto visual de cada resíduo.

Tabela 1.1 - Propriedades químicas e energéticas das lamas e do CSR oriundos de RSU's e RCD's [3,15–19].

Parâmetro		Resíduo		
		CSR (RSU)	CSR (RCD)	Lama
Análise imediata	Humidade (% m/m bh*)	8,4	16,5	84,0
	Matéria volátil (% m/m bs**)	79,2	76,6	48,4
	Carbono fixo (% m/m bs)	6,3	14,4	7,6
	Cinzas (% m/m bs)	14,5	9,0	44,0
Análise elementar	C (% m/m bs)	50,2	50,0	28,7
	H (% m/m bs)	8,2	6,4	4,1
	O (% m/m bs)	26,1	33,3	18,4
	N (% m/m bs)	0,7	1,0	4,0
	S (% m/m bs)	0,3	0,3	0,8
Metais pesados	Cr (mg/kg bs)	156	35	435
	Cu (mg/kg bs)	n.d.	350	1401
	Fe (mg/kg bs)	5088	1274	20200
	Ni (mg/kg bs)	95	8	382
	Pb (mg/kg bs)	701	42	58
	Zn (mg/kg bs)	230	176	4473
Poluentes orgânicos (base seca)	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos - HAP's (mg/kg)	-	-	2,40
	Pesticidas (mg/kg)	-	-	0,02
	Bifenilos policlorados (mg/kg)	-	-	0,07
Poder calorífico inferior (MJ/kg bs)		25,4	20,0	10,3-21,3
Cloro (% m/m bs)		0,6	0,4	0,8

*bh - base húmida; **bs - base seca; ***n.d. - não disponível.



Figura 1.3 - Aspeto visual do: (a) CSR; (b) lama [20].

Os CSR's caracterizam-se pela grande presença de matéria volátil com efeito no alto poder calorífico inferior (PCI), o qual se aproxima do poder calorífico observado nos carvões vegetais (14,6-26,7 MJ/kg) [3]. As diferenças nos teores de humidade mostrados (entre 8,4-16,5 % m/m bh) podem explicar-se pelos tratamentos adotados para a obtenção dos CSR's assim como pelas condições de acondicionamento. Alguns metais pesados como o Cu, Pb e Zn podem registar níveis superiores aos dos limites legais para admissão em aterro após lixiviação dos materiais, de acordo com o Decreto-Lei n.º 183/2009 e subsequentemente alterado pelos Decretos-Lei n.º 84/2011 e 88/2013. Este facto demonstra a natureza tóxica destes CSR's e a necessidade de um manuseamento adequado para impedir possíveis contaminações dos lençóis freáticos e da restante envolvente ambiental.

Por outro lado, as lamas possuem altos teores de humidade, cinzas e vários poluentes orgânicos e inorgânicos, que também podem ultrapassar os limites definidos no Decreto-Lei n.º 276/2009 se esse resíduo for aplicado como fertilizante agrícola. À semelhança dos CSR's, a elevada carga de compostos orgânicos presente nas lamas confere-lhes um poder calorífico próximo dos valores do carvão fóssil [3]. As razões mássicas oxigénio/carbono (O/C) e hidrogénio/carbono (H/C) correspondem respetivamente a 0,64 e 0,14; apesar de a segunda se encontrar na gama típica da antracite (<0,4) o mesmo não se pode dizer da primeira. Por esse motivo, o poder calorífico da lama é inferior em relação ao da antracite [21].

A Figura 1.4 ilustra as proporções de RSU's, RCD's e lamas encaminhadas para os diferentes destinos finais.

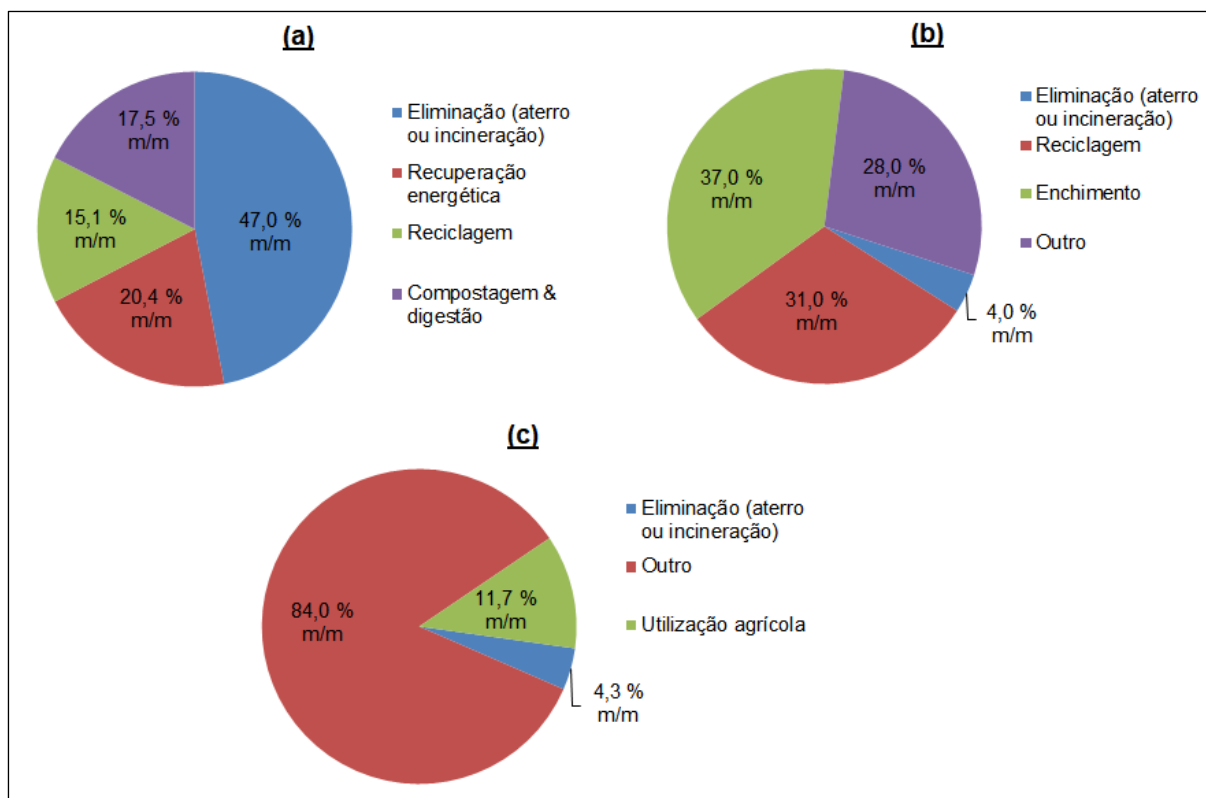


Figura 1.4 - Destinos finais atribuídos no ano 2016 em Portugal, para: (a) RSU's; (b) RCD's; (c) lamas [6,22].

Quase metade dos RSU's foram dirigidos para tratamentos de eliminação como o aterro e a incineração (47 % m/m), sendo a fração remanescente conduzida para operações de valorização material (compostagem, digestão e reciclagem) ou energética. Já os RCD's foram maioritariamente reutilizados em atividades de reciclagem ou enchimento (68 % m/m), por causa da sua natureza predominantemente mineral. Dentro da fração representada por "Outro" estavam englobados resíduos armazenados, mas cujo tratamento de valorização ainda estava por se definir (16 % m/m). Apenas uma parte vestigial foi sujeita a processos de eliminação baseados em aterro e incineração (4 % m/m), ao contrário do que sucedeu com os RSU's.

Quanto à gestão das lamas, houve uma parte direcionada para fertilização agrícola (11,7 % m/m) e outra mais pequena submetida a processos de eliminação (4,3 % m/m). No entanto, a maior parte deste resíduo ficou enquadrada em outros tipos de tratamentos (84 % m/m).

A deposição em aterro constituiu durante muito tempo uma solução recorrente para a eliminação de praticamente todo o tipo de resíduos, mas em contrapartida apresenta um conjunto alargado de inconvenientes como a ocupação de grandes áreas de terreno, maiores custos de deposição, requisitos legais restritivos para os tipos de resíduos a depositar, produção de lixiviados tóxicos para os ecossistemas adjacentes, desperdício de materiais residuais que poderiam ser recuperados para novas aplicações, e limitações na capacidade disponível para o acolhimento de resíduos [3,23,24].

De igual modo, a eliminação por incineração visando a redução do volume dos resíduos para posterior aterro mostra-se também desvantajosa aos níveis ambiental, social e económico. Estas

desvantagens justificam-se pelas emissões de gases tóxicos (e.g. NO_x, HF e HCl), lixiviação de metais pesados contidos nas cinzas produzidas, maiores investimentos para a descontaminação dos gases imposta por legislação (diretiva europeia 2010/75/UE e Decreto-Lei n.º 127/2013), contestações públicas, e viabilidade de implementação apenas em grande escala [3,25–27].

No sentido de minimizar a recorrência a estas opções de eliminação e fomentar a valorização, a diretiva europeia 2008/98/EC estabeleceu uma hierarquia que define as prioridades dos procedimentos para a gestão dos resíduos. Começando pelo que possui maior prioridade, estes procedimentos incluem a prevenção na produção de resíduos, reutilização material, valorização energética e, finalmente, a deposição em aterro, no caso de nenhuma das anteriores se poder concretizar [28]. Existem outros planos nacionais para a gestão de resíduos que, tendo por base a mesma filosofia, também traçaram metas para valorização até ao ano de 2020; estes incluem o plano nacional para a gestão de resíduos e o plano estratégico para os resíduos urbanos (PERSU 2020), ambos definidos através da resolução de conselho de ministros n.º 11-C/2015 e pela portaria 187-A/2014. Estes planos apresentam os seguintes objetivos:

- valorização de 70 % de todos os RCD's produzidos;
- reutilização ou reciclagem de 50 % dos resíduos urbanos e de 70 % dos resíduos de embalagens;
- redução da quantidade de resíduos urbanos biodegradáveis para 35 % relativamente ao valor registado em 1995.

Por observação da Figura 1.4 pode-se constatar que as metas para a valorização de RSU's e RCD's foram efetivamente alcançadas, havendo, no entanto, um enorme potencial para a valorização dos RSU's já que quase metade foi eliminada. No entanto, a União Europeia (UE) já definiu objetivos de valorização ainda mais ambiciosos e que se fixam em 60 % para 2025 e 65 % para 2030, exercendo uma maior pressão nos operadores para recorrerem a alternativas com vista a melhorar a taxa de valorização de resíduos nos vários estados membros [29].

A heterogeneidade dos RSU's e RCD's ao nível da composição e dimensão das partículas dificulta os processos de separação e aumenta os custos relacionados para se obter novos materiais através da reciclagem ou reutilização [27]. Esta dificuldade é mais acrescida quando se pretende atribuir um tratamento aos refulgos finais expelidos pelas estações de tratamento mecânico e biológico de RSU's, com vista à produção de CSR's. A respeito das ações de promoção relativas à geração e consumo destes resíduos com fins energéticos, o PERSU 2020+ (uma extensão do anterior PERSU 2020 sujeita a ajustamentos) estabeleceu medidas genéricas como a definição de especificações para melhorar a qualidade combustível dos resíduos, assim como o incentivo na utilização de CDR's/CSR's de origem nacional e a avaliação do potencial industrial para produção em regime contratualizado. Estas medidas pretendem diminuir o escoamento para aterro de um fluxo residual com fraca qualidade energética, mas que pode vir a ser melhorada através de tratamentos posteriores (e.g. secagem e peletização), de forma a poder ser aplicado em processos termoquímicos com conversão em energia. O plano definido pelo PERSU 2020+ encontra-se publicado na Portaria n.º 241-B/2019.

A presença substancial de nutrientes ricos em azoto e fósforo demonstra a adequabilidade das lamas para os solos agrícolas. No entanto, os agentes patogénicos e os maus odores emitidos obrigam a um pré-tratamento por compostagem ou digestão anaeróbia, através dos quais a matéria orgânica se decompõe por ação microbiológica num ambiente com concentração de oxigénio rica (compostagem) ou pobre (digestão anaeróbia); tais processos contribuem para a secagem parcial do resíduo e para a eliminação dos microrganismos nocivos [30,31]. A aplicação agrícola do composto digerido deve obedecer a limites definidos em legislação para diversos parâmetros químicos e biológicos e que são cada vez são mais restritivos, como os divulgados pelo Decreto-Lei n.º 276/2009, alterado pela Lei n.º 2/2020 [25]. A par deste facto encontra-se a necessidade de armazenar temporariamente as lamas para fertilização devido à produção sazonal das colheitas, o que levanta problemas técnicos de conservação e de gestão eficiente dos recursos [32]. Desta forma, a utilização de lamas em solos agrícolas encontra presentemente várias limitações de implementação, constituindo-se como uma solução menos viável.

O valor energético dos CSR's e das lamas confere-lhes potencial para conversão em energia térmica ou elétrica, tratando-se de uma solução que permite resolver dois problemas socioeconómicos: por um lado, atenua-se a implementação de métodos de gestão inconvenientes como a deposição em aterro e a aplicação na agricultura e, por outro, aproveita-se um recurso que substitui parcialmente a utilização de combustíveis fósseis. Esta última vantagem contribui para a redução da dependência energética e dos efeitos colaterais provocados pelas oscilações de preços desses combustíveis, diminuição das emissões de CO₂ para cumprimento das metas europeias de descarbonização, e ainda previne o esgotamento de recursos fósseis num futuro próximo [33].

As tecnologias termoquímicas para a conversão de resíduos em energia ou outros produtos constituem, portanto, uma via atrativa para a sua valorização. Nestes processos, os resíduos são submetidos a uma transformação química a elevadas temperaturas, com libertação de calor e geração de produtos sólidos, líquidos e gasosos que podem ser recuperados e aproveitados. Tratam-se de processos relativamente rápidos comparativamente à digestão anaeróbia e à compostagem de natureza biológica, para além de possibilitarem o processamento de frações não biodegradáveis como os materiais poliméricos [26].

A combustão/incineração com recuperação energética é uma das tecnologias termoquímicas mais vulgares para o processamento de resíduos, mas as desvantagens associadas aos piores impactos ambientais, sociais e económicos têm vindo a lançar o debate sobre a sua continuação e a procura de novas alternativas mais sustentáveis [3,34]. É em todo este contexto que a gaseificação surge como uma possível resposta a considerar.

De uma forma sumária, a gaseificação define-se como uma conversão do material sólido num gás de síntese (syngas) com um poder calorífico significativo, a temperaturas tipicamente entre 700-900 °C e com injeção de baixas quantidades de oxigénio relativamente à combustão [3,26,35]. O syngas é particularmente rico em compostos combustíveis CO e H₂, que lhe confere o poder calorífico suficiente para a produção de energia elétrica e térmica [3]. Outras alternativas de aplicação do syngas consistem

em enriquecer e separar o H₂, ou combinar o H₂ e CO_x para sintetizar hidrocarbonetos com vista à obtenção de novos combustíveis gasosos ou líquidos; para estes objetivos, pode-se recorrer a mecanismos posteriores como os de Fischer-Tropsch, metanação, "*water-gas shift*" e reforma metano-vapor, geralmente conduzidos com a introdução de catalisadores [36–38]. No entanto, é necessário proceder a uma descontaminação prévia dos gases antes destes tratamentos e aplicações finais, de forma a retirar poluentes como partículas sólidas, ácidos e compostos sulfurosos com consequências nefastas para os equipamentos a jusante ou para o equilíbrio ambiental [26,39,40].

A gaseificação produz ainda carvões, cinzas e alcatrões que necessitam de um tratamento adequado devido aos efeitos tóxicos apresentados e prejudiciais ao bom desempenho do processo [41]. Em vez de serem conduzidos para opções de eliminação, os carvões e alcatrões podem ser valorizados para diversas finalidades que contribuem para a melhoria da sustentabilidade de todo o processo. De entre essas finalidades destacam-se a extração de minerais ou de compostos orgânicos para a indústria, adsorção de contaminantes aquosos, catalisadores e materiais para a construção civil [42–45].

Comparativamente à incineração tradicional, a gaseificação apresenta um conjunto de benefícios como uma maior eficiência na conversão energética, menor libertação de contaminantes para o ambiente, e uma viabilidade económica superior para unidades de escala equivalente [46,47].

A valorização energética das lamas poderá ser mais eficaz se misturada com proporções adequadas de CSR's num processo de cogaseificação, uma vez que apresenta teores elevados de humidade e de cinzas, assim como um poder calorífico mais baixo. Por outro lado, a existência de frações plásticas nos CSR's potencialmente ricas em cloro (e.g. policloreto de vinilo) pode promover a formação de mais alcatrões e de ácido clorídrico, que incrementam as possibilidades de obstrução, corrosão e diminuição da eficiência [23,48,49]. Efetivamente, o efeito sinérgico entre os dois materiais poderá compensar os pontos fracos de cada um, traduzindo-se numa melhoria da qualidade do syngas, da eficiência da conversão química e ainda das propriedades físicas da mistura de forma a não sobrecarregar ou danificar os equipamentos. Existem estudos que procuraram analisar o efeito da cogaseificação de CSR's e lamas misturadas com diversos tipos de biomassa lenhocelulósica e carvão fóssil, tendo demonstrado benefícios ao nível do poder calorífico do syngas, da eficiência de conversão, da redução da quantidade de alcatrão e do incremento do fluxo de gás produzido [48,50–52].

Para além do potencial problema associado à grande concentração de cloro, os CSR's apresentam um elevado grau de heterogeneidade no que se refere à constituição material e às propriedades que podem variar em função da época do ano. Estes inconvenientes traduzem-se em eventuais problemas para a gaseificação uma vez que se podem formar depósitos e fenómenos corrosivos nos equipamentos, assim como a ocorrência de dificuldades no fluxo de materiais ao longo do sistema [53]. No entanto, tais problemas poderão ser atenuados mediante a introdução de um pré-tratamento de torrefação/carbonização tradicional (ou seca), onde os resíduos são transformados em carvões com melhores propriedades combustíveis a temperaturas moderadamente altas (200-300 °C na torrefação e 300-500 °C na carbonização) e na ausência de uma atmosfera oxidativa [54]. Este processo pode também

ocorrer num meio imerso em água entre 180-350 °C e a altas pressões, situação em que se denomina por carbonização hidrotérmica. Através deste caminho, o resíduo converte-se num hidrocarvão rico em carbono, com um poder calorífico melhorado e níveis de cloro, enxofre e azoto menores [55–57]. A carbonização hidrotérmica é especialmente adequada para resíduos muito húmidos como as lamas e certos resíduos agrícolas, uma solução que pode ser energeticamente mais eficiente do que um processo que integre uma pré-secagem seguida de uma carbonização tradicional [55]. Todavia, a técnica já foi testada anteriormente com RSU's, onde se verificou uma melhoria das propriedades combustíveis adequadas para um processo termoquímico posterior com produção de energia, como é o caso da gaseificação [57,58].

A valorização dos carvões resultantes da gaseificação, designadamente através da reutilização como adsorventes de poluentes na remediação de efluentes, é um aspeto que também merece ser focado. Existem alguns tipos de resíduos biomássicos como os oriundos das acácias e o bagaço de azeitona que podem ser produzidos em quantidades substanciais, ao nível nacional. Correntemente, a acácia é considerada uma espécie invasiva que se propaga facilmente e que limita o desenvolvimento de espécies autóctones florestais, pelo que interessa efetuar um controlo do excesso de árvores através de técnicas mais sustentáveis e com um baixo impacto ambiental [59]. Por outro lado, Portugal detém uma produção de azeite significativa ao nível mundial (109443 m³ em 2018), da qual resultam resíduos como o bagaço de azeitona e para os quais se torna relevante atribuir um destino de valorização adequado [60,61]. Uma hipótese consiste na valorização energética desses dois resíduos através da gaseificação, mas é também imperativo definir caminhos para a reutilização dos carvões finais, como por exemplo a sua aplicação como adsorventes de contaminantes aquosos em efluentes orgânicos.

A partir do exposto, a combinação de um pré-tratamento de torrefação/carbonização com a cogaseificação de lamas e CSR's poderá constituir uma solução eficiente, sustentável e económica para a produção de energia, assim como para uma gestão mais benéfica desses resíduos. De acordo com uma pesquisa efetuada na literatura, não existem trabalhos sobre o estudo conjunto destas tecnologias e resíduos em simultâneo. Quanto a estudos sobre a gaseificação de resíduos de acácia e de bagaço de azeitona, existem algumas publicações debruçadas sobre o tema mas não incidiram na valorização dos carvões do processo através da sua utilização como adsorventes de contaminantes aquosos [60,62,63]. Assim, esta proposta poderá conferir uma dimensão mais sustentável e de menor impacto ambiental a todo o processo de gaseificação. Serão estes os temas principais, de índole inovadora, que o presente trabalho propõe explorar.

1.2. Objetivos do trabalho

Neste trabalho pretende-se definir uma solução para a valorização de resíduos de lamas e de CSR's sintetizados a partir de frações orgânicas de RSU's e RCD's, através de um processo de cogaseificação

com produção de energia. Esta solução encontra-se em linha com a política legislativa referente à gestão de resíduos e possibilita a minimização da adoção de outros tratamentos convencionais, mas com um impacto negativo para o ambiente, como é o caso da deposição em aterro, incineração e fertilização de solos. O trabalho pretende também estabelecer uma alternativa para a valorização dos carvões resultantes da gaseificação de resíduos biomássicos, através da sua utilização em processos de remediação de efluentes.

Para a prossecução desta missão geral foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- analisar as propriedades físicas, químicas e energéticas dos resíduos brutos de lamas e de CSR's, assim como das respetivas misturas utilizadas nos ensaios termoquímicos;
- testar a torrefação/carbonização seca e hidrotérmica como pré-tratamento aos resíduos, de forma a melhorar as suas propriedades combustíveis e o desempenho de um processo de gaseificação posterior;
- executar testes de cogaseificação com misturas dos resíduos em proporções diferentes, para avaliar o desempenho do processo e a qualidade do gás produto gerado para conversão energética;
- identificar as condições operacionais ótimas para a cogaseificação dos resíduos em estudo;
- analisar as características dos subprodutos da cogaseificação (carvões e alcatrões), no sentido de propor soluções viáveis para a sua valorização;
- avaliar a viabilidade técnica e económica de uma unidade de cogaseificação de resíduos em pequena escala, com o objetivo de os converter em produtos finais com valor energético;
- testar de um modo preliminar a utilização dos carvões da gaseificação de resíduos biomássicos em processos de remediação de efluentes.

1.3. Organização do trabalho

O trabalho estrutura-se em oito capítulos principais para dar cumprimento aos objetivos definidos anteriormente. Um resumo dos conteúdos de cada capítulo com inclusão das publicações produzidas que lhes deram origem é apresentado em seguida:

- **capítulo 1 - introdução geral:** é apresentado o panorama atual referente à gestão e as características dos resíduos em análise (lamas, RSU's e RCD's), assim como as motivações que conduziram ao desenvolvimento do trabalho. São também identificados os objetivos a alcançar e a estrutura adotada para o trabalho;
- **capítulo 2 - visão sobre tecnologias para a valorização de resíduos:** as metodologias e tecnologias elegíveis para a valorização energética e material dos resíduos em foco (designadamente a torrefação/carbonização, gaseificação e remediação de efluentes) são descritas neste capítulo, com exposição dos princípios de funcionamento e do estado da arte. No caso particular da gaseificação, é ainda efetuado um enquadramento sobre as questões de risco e segurança operacional ligadas ao

funcionamento das instalações. No final do capítulo são abordadas algumas considerações finais a respeito dos tópicos desenvolvidos.

Este capítulo resultou de conteúdos presentes nas seguintes publicações:

- O. Alves, M. Gonçalves, P. Brito, E. Monteiro, e C. Jacinto, "A review on occupational risk in gasification plants processing residues of sewage sludge and refuse-derived fuel", in *Occupational Safety and Hygiene VI: Book chapters from the 6th International Symposium on Occupation Safety and Hygiene (SHO 2018)*, P. Arezes, J. Baptista, M. Barroso, P. Carneiro, P. Cordeiro, N. Costa, R. Melo, A. Miguel e G. Perestrelo, Eds., London, U. K.: Taylor & Francis Group, 2018, pp. 29-34;
 - O. Alves, M. Gonçalves, P. Brito, E. Monteiro, e C. Jacinto, "Environmental impact and occupational risk in gasification plants processing residues of sewage sludge and refuse-derived fuel - a review", *International Journal of Occupational and Environmental Safety*, vol. 2, no. 2, pp. 50-63, 2011, doi: 10.24840/2184-0954_002.002_0006;
 - O. Alves, M. Gonçalves, E. Monteiro, e P. Brito (*in press*), "Clean-up treatments for syngas obtained by gasification of coal, lignocellulosic biomass or municipal residues", *Progress in Industrial Ecology, An International Journal*;
 - P. Brito, O. Alves, L. Calado, B. Garcia, e E. Monteiro, "Energetic valorization of lignocellulosic and industrial wastes by thermal gasification", in *Chemistry of lignocellulosics: Current trends*, T. Stevanovic, Ed., Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2018, pp. 69-98;
- **capítulo 3 - estudo das propriedades dos resíduos em análise:** são apresentados os métodos, os resultados e a respetiva discussão referentes às etapas de seleção dos resíduos individuais para os ensaios e de caracterização das propriedades físicas, químicas e energéticas. Em acréscimo, é ainda descrito um modelo matemático que foi desenvolvido para prever o poder calorífico superior dos resíduos em função da sua composição. Estas análises permitirão obter um conhecimento mais profundo a respeito dos resíduos que auxiliará na definição dos pré-tratamentos e das proporções a incorporar nas misturas finais, assim como para entender e discutir os resultados obtidos durante os testes experimentais.

Este capítulo foi baseado nos conteúdos das seguintes publicações:

- O. Alves, J. Passos, M. Gonçalves, P. Brito, e E. Monteiro, "Characterization of municipal, construction and demolition wastes for energy production through gasification - A case study for a Portuguese waste management company", in *Innovation, Engineering and Entrepreneurship. HELIX 2018. Lecture Notes in Electrical Engineering*, J. Machado, F. Soares, G. Veiga, Eds., Springer, 2018, 505, pp. 619-625, doi: 10.1007/978-3-319-91334-6_84;
- O. Alves, M. Gonçalves, P. Brito, e E. Monteiro, "Modelling higher heating value of different separated fractions from municipal and construction and demolition wastes", in *Proceedings of ECOS 2018 - The 31st International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, 17-22 June 2018;

- **capítulo 4 - ensaios piloto de torrefação/carbonização:** descreve as atividades relacionadas com os testes de torrefação e carbonização nas variantes seca e hidrotérmica realizados às misturas de CSR's. Nestes testes é examinada a influência da temperatura, proporção de resíduo/água e fração adicionada de óleo alimentar usado (OAU) nas propriedades dos carvões finais e nas águas de processo, assim como no desempenho dos tratamentos. A partir destes ensaios serão extraídas as condições ótimas para a torrefação/carbonização como pré-tratamento destinado à melhoria das características dos resíduos para ensaios posteriores de cogaseificação.

As seguintes publicações serviram de base para a redação deste capítulo:

- O. Alves, C. Nobre, L. Durão, E. Monteiro, P. Brito, e M. Gonçalves, "Dry and hydrothermal carbonisation of refuse-derived fuel", in *Book of proceedings from the 5th International Conference - Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*, 4-6 September 2019, pp. 362-364;
 - O. Alves, C. Nobre, L. Durão, E. Monteiro, P. Brito, e M. Gonçalves, "Effects of dry and hydrothermal carbonisation on the properties of solid recovered fuels from construction and municipal solid wastes", *Energy Conversion and Management*, vol. 237, pp. 114101, 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2021.114101;
- **capítulo 5 - ensaios piloto de cogaseificação:** expõe o conjunto de testes piloto de cogaseificação efetuados às misturas com resíduos sólidos e lamas, com variação dos materiais introduzidos e das respetivas proporções. São explicados os pré-tratamentos considerados para a preparação dos resíduos, as condições dos testes e o processo de cogaseificação, e apresentam-se os resultados referentes à qualidade e características dos produtos finais (gás, alcatrões e carvões) assim como de desempenho do processo.

As seguintes publicações foram consideradas para a elaboração deste capítulo:

- O. Alves, R. Panizio, M. Gonçalves, J. Passos, L. Calado, E. Monteiro, e P. Brito, "Carbonisation as a pre-treatment for RDF wastes prior to gasification", in *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities III: Selected papers from the 5th International Conference Wastes 2019*, C. Vilarinho, F. Castro, M. Gonçalves, A. Fernando, Eds., London, U. K.: Taylor & Francis Group, 2019, pp. 543-548;
- O. Alves, L. Calado, R. Panizio, S. Santos, M. Gonçalves, E. Monteiro, e P. Brito, "Co-gasification of sewage sludge mixed with waste wood in different proportions", *Proceedings*, vol. 38, no. 1, 9, 2019, doi: 10.3390/proceedings2019038009;
- O. Alves, L. Calado, R. Panizio, S. Santos, M. Gonçalves, E. Monteiro, e P. Brito, "Co-gasification of sewage sludge mixed with waste wood in different proportions", in *Proceedings from the 5th Ibero-American Congress on Entrepreneurship, Energy, Environment and Technology - CIEEMAT 2019*, 11-13 September 2019, pp. 456-460;
- O. Alves, J. Passos, L. Calado, R. Panizio, M. Gonçalves, E. Monteiro, e P. Brito, "Gasification of municipal and construction and demolition wastes with different polymeric fractions", in

Proceedings from the Bioenergy International Conference, 11-13 September 2019, pp. 22-23;

- **capítulo 6 - ensaios piloto de remediação de efluentes com carvões de gaseificação:** neste capítulo descrevem-se os testes de adsorção de contaminantes em efluentes corados e de lixiviado de aterro utilizando carvões da gaseificação de diferentes resíduos biomássicos, nomeadamente da acácia, bagaço de azeitona e uma mistura de carvões com origem em resíduos lenhocelulósicos diferentes. São também exibidos os resultados da caracterização dos carvões com a missão de compreender melhor o efeito na adsorção dos contaminantes e os mecanismos que poderão estar envolvidos nessa ação. A influência na remediação será avaliada pelas características dos efluentes com variação de três parâmetros operacionais: tipo de carvão utilizado, tempo de agitação, e repetição do teste com introdução de novas quantidades de carvões (adsorção múltipla). Estes testes servirão para definir possíveis caminhos para a valorização de carvões residuais de gaseificação, assegurando uma melhor sustentabilidade de toda a cadeia relacionada com este processo termoquímico.

As seguintes publicações foram utilizadas para a preparação deste capítulo:

- O. Alves, C. Nobre, M. Gonçalves, P. Brito, E. Monteiro, e B. Mendes, "Remediation of a landfill leachate by adsorption using ashes and biochars from different lignocellulosic residues", in *Book of Proceedings from the 4th International Conference on Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*, 25-26 September 2017, pp. 145-147;
 - O. Alves, R. Correia, M. Gonçalves, P. Brito, E. Monteiro, e B. Mendes, "Adsorption of cationic and anionic dyes in biochars obtained by gasification of different biomass wastes", in *Abstracts book of the 3rd International Congress on Water, Waste and Energy Management*, 18-20 July 2016, pp. 514-515;
 - O. Alves, M. Gonçalves, P. Brito, L. Durão, E. Monteiro, e B. Mendes, "Properties of biochars obtained from the gasification of different biomass wastes", in *Abstracts book of the 2nd International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering*, 20-22 July 2016, pp. 436-438;
- **capítulo 7 - estudo tecno-económico para uma unidade de cogaseificação em pequena escala:** é realizada uma análise de viabilidade técnica e económica para uma unidade de cogaseificação capaz de processar resíduos de CSR's e lamas a uma escala pequena, sendo avaliados dois cenários para os produtos finais: geração de energia elétrica e produção de hidrogénio. Para a elaboração desta análise foram utilizados os resultados obtidos nos testes experimentais de cogaseificação realizados anteriormente.
- A seguinte publicação foi utilizada como referência para a elaboração deste capítulo:
- O. Alves, L. Calado, Roberta M. Panizio, M. Gonçalves, E. Monteiro, e P. Brito, "Techno-economic study for a gasification plant processing residues of sewage sludge and solid recovered fuels", *Waste Management*, vol. 131, pp. 148-162, 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.05.026;
- **capítulo 8 - conclusões gerais:** estabelecem-se as considerações finais retiradas de todo o trabalho e tendo em atenção aos objetivos definidos inicialmente, assim como um conjunto de propostas para

futuras linhas de investigação relacionadas com os temas abordados.

CAPÍTULO 2 - TECNOLOGIAS PARA A VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

A valorização dos resíduos constitui uma estratégia vital para uma gestão adequada e sustentável desses recursos nas perspetivas ambiental e social, estando fortemente encorajada pelas políticas europeia e nacional para minimizar o recurso a opções convencionais e mais desvantajosas como o aterro, incineração ou fertilização de solos. Neste trabalho exploram-se três possibilidades para a valorização dos resíduos de lamas, CSR's e carvões da gaseificação de resíduos lenhocelulósicos: torrefação/carbonização (variantes seca e hidrotérmica), cogaseificação e remediação de efluentes por mecanismos de adsorção. Apesar de não serem soluções tão maduras quanto os métodos convencionais, a verdade é que todos apresentam um grande potencial de aplicação no futuro e eventualmente em escalas maiores de processamento, tal como tem vindo a ser observado em alguns estudos [18,47,64]. Nos próximos subcapítulos procede-se a uma descrição a respeito do conceito e funcionamento básicos, e das recentes inovações afetas a cada um dos três métodos para o tratamento dos resíduos em foco.

2.1. Torrefação/carbonização

2.1.1. Princípios básicos

A torrefação consiste numa conversão termoquímica do resíduo num carvão a temperaturas entre 200-300 °C, realizada em condições de ausência de oxigénio e à pressão atmosférica. Os tempos de residência variam tipicamente entre 30-60 min. O processo decorre geralmente a taxas de variação de temperatura inferiores a 50 °C/min, dividindo-se em duas etapas fulcrais:

- secagem térmica com evaporação da humidade existente entre 100-200 °C;
- decomposição térmica da fração orgânica entre 200-300 °C, com formação de compostos gasosos como o CO₂, CO, H₂ e hidrocarbonetos leves, assim como de um carvão composto por uma fração carbonácea e por cadeias poliméricas de menor peso molecular. Do processo pode resultar uma fase líquida com uma composição predominante em compostos acídicos e aromáticos, e com um baixo índice de biodegradabilidade.

O carvão assim obtido pode registar uma massa e energia equivalentes a 87 % e 97 %, respetivamente, em relação aos valores inicial do resíduo bruto; a restante fração mássica é convertida em compostos voláteis considerando uma torrefação de resíduos de madeira a 250 °C por 30 min [21]. O carvão detém propriedades apropriadas para ser aplicado como combustível, designadamente uma durabilidade superior, menor volume (até -30 %), menor teor de humidade (concentração total entre 1-5 % m/m bh), maior densidade energética (como consequência do abaixamento da razão mássica O/C), e um aspeto mais quebradiço, escuro, homogéneo e hidrofóbico. O poder calorífico do carvão oriundo

da lama e do CSR pode alcançar 22 e 25 MJ/kg, respetivamente, representando valores semelhantes aos do carvão fóssil (23-28 MJ/kg) [18,38,65–68].

Estas características associadas aos carvões são desejáveis para uma diversidade de aplicações, tais como:

- trituração e densificação dos materiais, que se torna mais fácil e menos exigente em termos energéticos;
- acondicionamento do produto por um período de tempo mais alargado, uma vez que se torna menos biodegradável e mais hidrofóbico;
- transporte do produto com menores custos, devido ao incremento da densidade energética;
- pré-tratamento para processos posteriores de combustão e de gaseificação [66,69].

Na Figura 2.1 ilustra-se a diferença entre um CSR triturado no estado bruto e depois de submetido a um processo de torrefação.



Figura 2.1 - Resíduo de CSR nos estados: (a) bruto; (b) torrefeito a 300 °C, 30 min.

A carbonização tradicional ou seca é efetuada em condições muito semelhantes às da torrefação, exceto no que se refere à gama de temperaturas que é mais alta (300-600 °C) e nos intervalos para as taxas de variação da temperatura (5-80 °C/min). Estas condições de operação promovem uma degradação molecular superior e uma maior volatilização dos compostos. A perda de massa pode alcançar 67 %, com formação de uma fase líquida em quantidade superior à observada na torrefação.

Para a maximização da produção de carvão, é necessário que os tempos de residência sejam longos e na ordem de algumas horas. O poder calorífico do carvão das lamias pode variar entre 9-15 MJ/kg e, no caso do CSR, pode atingir 23 MJ/kg [18,70]. Esta propriedade depende da temperatura do processo e tem tendência para diminuir quando a temperatura é superior, algo que pode ser justificado pelo aumento do conteúdo de cinzas nos carvões. Deste modo, é imprescindível a realização de ensaios preliminares para se definir as condições ótimas para a carbonização [54,70,71].

Uma outra vantagem importante da torrefação/carbonização quando aplicada a resíduos poliméricos diz respeito à redução da concentração de cloro no carvão final, um elemento que intensifica a corrosão dos equipamentos e a formação de depósitos [74,75]. Diversos trabalhos demonstraram este

resultado quando foram utilizadas amostras de CSR ou RSU, com diminuições do teor de cloro que chegaram a 3,5 % [18,72].

Em ambos os processos forma-se um gás com um poder calorífico entre 11-22 MJ/m³, que após combustão pode gerar parte do calor para a pré-secagem do resíduo e para a sustentação térmica do tratamento, que é essencialmente de natureza endotérmica. No entanto, podem ocorrer algumas reações oxidativas e exotérmicas, capazes de produzir algum calor. Ao se aproveitar o conteúdo energético da fração gasosa, os requisitos de energia térmica proveniente de fontes externas tornam-se menores [38,73,74].

Para além das aplicações energéticas, os carvões podem igualmente ser utilizados como adsorventes de poluentes com baixo custo e corretores de solos, especialmente quando a concentração de cinzas presente é muito alta. Nas situações em que o carvão não apresenta vantagens para a valorização energética ou material, o processo de torrefação/carbonização pode simplesmente ser empregado para diminuir o volume do resíduo inicial e as emissões resultantes da deposição em aterro [54].

Na Figura 2.2 esquematiza-se uma possibilidade para o diagrama de uma central de torrefação/carbonização.

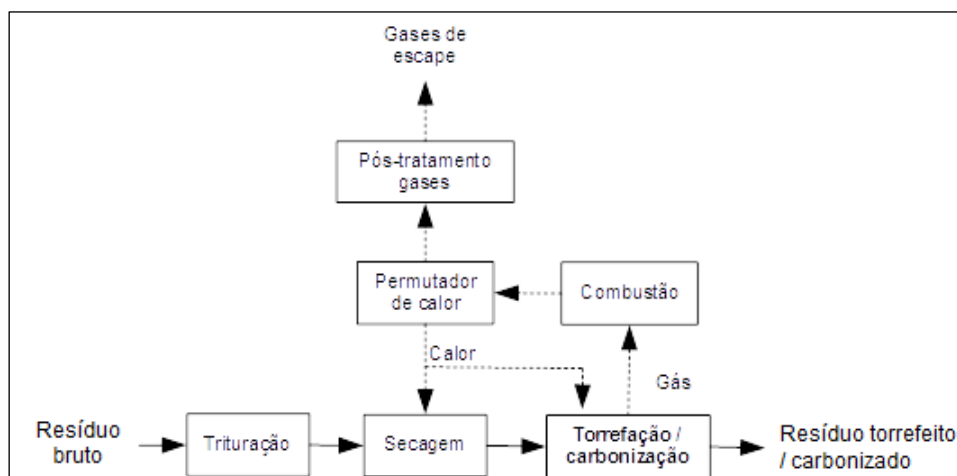


Figura 2.2 - Diagrama de processos para uma central de torrefação/carbonização [66,73].

Nestas unidades pode ocorrer primeiramente a trituração dos materiais para obtenção de partículas entre 5-50 mm, indispensável para uma correta transferência de calor e para a libertação posterior dos compostos gasosos [66,73]. Segue-se um processo de secagem térmica para baixar o conteúdo de humidade abaixo de 15 %. No que diz respeito à torrefação/carbonização dos materiais, existem diversas configurações de reatores onde esta operação pode ser executada (ver as ilustrações na Figura 2.3):

- tambor rotativo: o resíduo é constantemente agitado pela rotação de um recipiente cilíndrico ligeiramente inclinado em relação à horizontal, que favorece a troca de calor com o fluxo de gás utilizado para o aquecimento. Este gás pode ser vapor sobreaquecido ou o que resulta da combustão

dos gases voláteis que se geram durante a conversão termoquímica;

- parafuso sem-fim: o resíduo desloca-se ao longo de um reator cilíndrico devido à rotação de um parafuso sem-fim, sendo a transferência de calor realizada pelo contacto com a superfície quente das paredes;
- toroidal: uma grelha com lâminas inclinadas localizada na parte inferior do reator direciona um fluxo de gás quente ascendente que vai promover a rotação e a agitação das partículas, melhorando o rendimento em termos de troca de calor;
- leito móvel: o resíduo é inserido no topo do reator e é convertido em carvão à medida que desce, sendo aquecido por um jato de ar contínuo e ascendente;
- grelha vibratória: as partículas do resíduo são deslocadas ao longo de uma câmara por ação de uma grelha que vibra, sendo aquecidas por um fluxo de gás quente que passa no local [75].

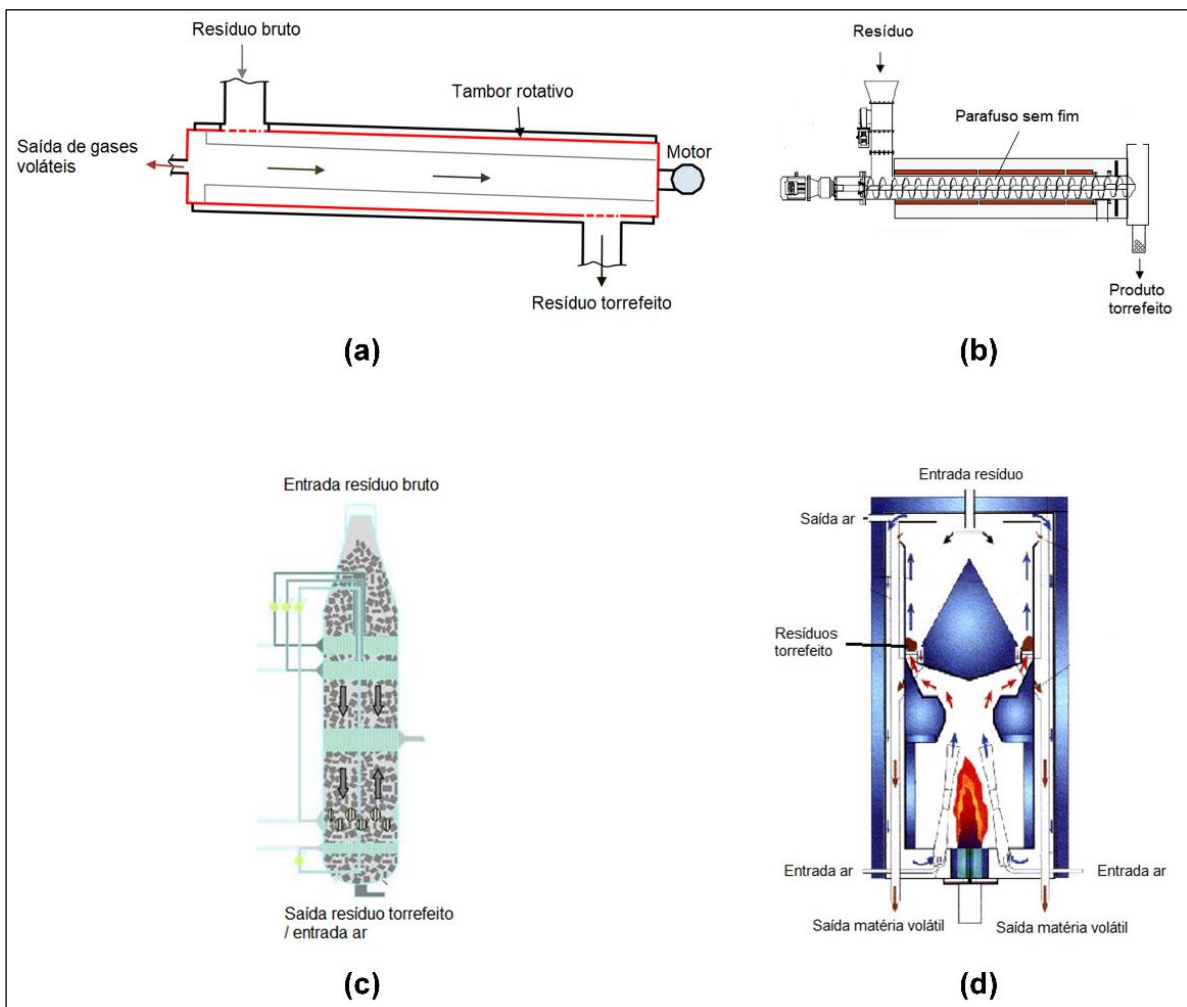


Figura 2.3 - Configurações possíveis para os reatores de torrefação/carbonização: (a) tambor rotativo; (b) parafuso sem-fim; (c) leito móvel; (d) toroidal (adaptado de [75,76]).

O carvão produzido é arrefecido num permutador de calor e sujeito a uma operação de compactação (e.g. pelletização) para facilitar o armazenamento e o transporte. O gás resultante pode ser

aproveitado para produzir calor quer para o estágio de pré-secagem, quer para fomentar as reações no reator.

A composição do gás inclui H₂, CH₄, CO₂, hidrocarbonetos leves e ainda vários poluentes como CO, partículas sólidas, HAP's, NO_x e SO₂, com consequências nefastas para o ambiente e a saúde. Por esse motivo, devem ser instalados dispositivos para a captura e tratamento desses poluentes como filtros de partículas, ciclones e purificadores de água [65,73,77].

O efluente detém uma composição complexa à base de ácidos orgânicos, ésteres, álcoois, fenóis e outros hidrocarbonetos, podendo ser transformado num biocombustível para utilização em motores e turbinas. Técnicas de melhoramento como a hidroxigenação, quebra catalítica e reforma com vapor de água podem ser aplicadas para esse propósito. A proporção do efluente produzido é relativamente baixa, podendo estar na ordem de 12-17 % da massa do resíduo original [68,73].

Presentemente, existem algumas instalações de torrefação/carbonização capazes de tratar quantidades de resíduos a uma escala industrial a variar entre 10 e 110 t/ano [66,73]. Na Tabela 2.1 apresentam-se as principais características de algumas destas instalações. De uma maneira geral, os reatores de tambor rotativo e toroidal permitem uma capacidade de processamento superior em comparação às outras variantes.

Tabela 2.1 - Características de algumas instalações de torrefação/carbonização [66].

Fabricante	Tipo reator	País	Capacidade produção (t/ano)
Atmosclear	Tambor rotativo	Letónia, Nova Zelândia, E. U. A.	50000
Biolake BV	Parafuso sem-fim	Europa de leste	5000-10000
Stramproy Green Investment B. V.	Tapete oscilante	Holanda	45000
Thermya	Leito móvel	Espanha	20000
Topell Energy B. V.	Toroidal	Holanda	60000

A carbonização hidrotérmica é uma variante que ocorre com o resíduo imerso em água dentro de um reator autoclave, a temperaturas entre 180-300 °C e num ambiente abstinentemente de oxigénio. Os tempos de residência oscilam entre alguns minutos (5 min) até várias horas (20 h) [2,57,58]. Nestas condições, a pressão exercida alcança valores relativamente altos (c.a. 8 MPa), e a água no estado subcrítico adquire propriedades que promovem reações hidrolíticas e pirolíticas para a decomposição do resíduo, convertendo-o num hidrocarvão homogéneo e com propriedades combustíveis superiores. Esta conversão resulta de uma série de reações químicas imputadas ao resíduo bruto e que podem passar por hidrólise, condensação, descarboxilação e desidratação. A eficiência do processo é semelhante à de outros tratamentos termoquímicos que ocorrem a temperaturas mais altas, como é o caso da carbonização tradicional [56,58].

A carbonização hidrotérmica encontra-se direcionada para resíduos muito húmidos como as lamas e alguns RSU's, evitando a necessidade da pré-secagem e do elevado requisito energético para

esse fim [57]. Para além da melhoria do poder calorífico e que pode alcançar 20-22 MJ/kg, a tecnologia possibilita a redução dos teores de cloro, enxofre e azoto no hidrocarvão que poderiam originar óxidos nocivos após combustão [2,56,57,78,79]. Usualmente, este hidrocarvão regista algumas propriedades melhoradas relativamente ao carvão da torrefação/carbonização tradicional, designadamente ao nível do conteúdo energético e do teor de carbono; no entanto, a presença relevante de humidade obriga à inclusão de uma pós-secagem e à introdução de uma fonte de calor adicional para esse propósito, se o hidrocarvão se destinar para fins energéticos [66].

O efluente produzido (ou água do processo) apresenta uma natureza acídica e com uma elevada carga orgânica à base de constituintes aromáticos, sendo por isso necessário efetuar um tratamento de descontaminação [63,84]. Uma outra alternativa consiste em reutilizar o efluente no processo, permitindo recuperar alguns compostos orgânicos dissolvidos e aumentar o conteúdo energético nos hidrocarvões [85]. No final pode também ser produzido um gás essencialmente rico em CO₂, mas sem um valor energético associado [80].

Existe uma unidade de carbonização hidrotérmica de larga escala em funcionamento no Japão (37 t/dia), constituída por três reatores que operam com água saturada a 234 °C e 3 MPa durante 4-6 h. O hidrocarvão gerado é misturado com resíduos plásticos e lenhocelulósicos para produzir um combustível sólido a ser usado numa unidade industrial [58].

2.1.2.Revisão da literatura

No domínio da torrefação/carbonização seca com resíduos de lamas e de CSR's (ou similares) foram identificados diversos trabalhos que investigaram as propriedades dos carvões e as consequências ambientais resultantes do processo, variando o tipo de resíduo e os parâmetros operativos.

Começando pelos testes com lamas, no trabalho de Poudel et al. [65] efetuou-se a carbonização entre 150-600 °C e até 50 min num reator tubular, tendo-se constatado uma redução na quantidade de carvão gerado e no poder calorífico superior (PCS) quando a temperatura subiu. O valor máximo obtido para o PCS foi de 22 MJ/kg. O aumento conjugado da temperatura e do tempo de residência estimulou a formação de cinzas.

Atienza-Martínez et al. [81] utilizaram lamas digeridas anaerobiamente num processo de torrefação em leito fluidizado entre 220-320 °C, por períodos compreendidos entre 3,6-10,2 min. No final obtiveram um carvão com um PCS superior ao da lama inicial (12,2-13,8 MJ/kg), e verificaram que o teor de oxigénio baixou consideravelmente a 320 °C e com tempos de residência maiores. Estes resultados demonstraram a aplicabilidade do carvão em processos de pirólise subsequentes uma vez que estes requerem uma atmosfera sem oxigénio.

Takemura et al. [82] carbonizaram misturas com lama (60 %), palha de malte (30 %) e um zeólito natural (10 %) a 300 °C durante 25 min, formando um carvão com uma composição e porosidade

apropriadas para aplicações de fertilização, absorvente de humidade e combustível sólido (PCS entre 11-16 MJ/kg).

Na abordagem delineada por Li et al. [83] procedeu-se à torrefação de lama em agitação constante com variação da temperatura (200-300 °C), tipo de gás de injeção (N₂ puro ou mistura com 9 % de O₂), e pressão do gás no reator (0,1 MPa e 2,5 MPa). A utilização de gás pressurizado originou carvões com um maior teor de cinzas, melhores características hidrofóbicas e uma menor razão molar H/C em virtude das reações de aromatização e perda de grupos funcionais com oxigénio. Além disso, conseguiu-se uma melhor fixação dos metais pesados na fração residual. De um ponto de vista geral, a injeção da mistura pressurizada com 9 % de O₂ gerou os melhores resultados.

Nguyen et al. [84] utilizaram amostras de lama para simular uma torrefação entre 220-300 °C por 2 h num analisador termogravimétrico com introdução de uma atmosfera de azoto, e compararam os resultados obtidos com os de amostras lenhocelulósicas. Os autores observaram uma maior decomposição da lama durante o primeiro estágio de torrefação face aos resíduos lenhocelulósicos, e que a produção mássica de carvão é superior no caso da lama para temperaturas superiores a 280 °C.

A utilização de misturas com lamas e outros resíduos foi também investigada em alguns trabalhos. Por exemplo, no trabalho de Huang et al. [85] utilizou-se um reator de micro-ondas com potência entre 100-350 W para efetuar a cotorrefação de lamas e folhas de leucena em diferentes proporções. Foi constatado um efeito sinérgico entre os materiais para uma potência de 100 W e com frações de lamas entre 25-50 %. A introdução de mais lama reduziu o PCS do carvão, com o valor máximo a atingir 31 MJ/kg a 350 W para uma proporção de 100 % de leucena. Ficou ainda demonstrado que o processo é viável em termos energéticos e económicos quando a proporção de lamas é igual a 25 %, a potência fornecida é de 100 W e o tempo de residência é de 30 min.

A avaliação do impacto ambiental causado pelos tratamentos de torrefação/carbonização foi também efetuada, como se sucedeu no estudo de Ning-Yi et al. [86]. Estes autores realizaram uma análise de ciclo de vida referente à carbonização de lamas com recuperação de energia e compararam-no com os resultados da deposição em aterro, incineração e co-incineração com RSU's. Os resultados mostraram que a carbonização foi globalmente melhor ao nível do impacto ambiental, exceto nas emissões de gases de efeito de estufa que foram maiores do que as da co-incineração.

Relativamente à utilização de resíduos municipais, no estudo de Yuan et al. [72] foram realizados testes de torrefação com amostras de RSU's entre 250-450 °C durante 30 min, utilizando um reator tubular de quartzo. Para temperaturas até 400 °C verificou-se uma melhoria do poder calorífico (máximo de 31 MJ/kg), enquanto que a 300 °C o teor de cloro reduziu em 57 % face ao valor inicial. Além de todos estes benefícios, o carvão final apresentou uma friabilidade superior, adequado para uma operação posterior de combustão.

Białowiec et al. [87] aplicaram amostras de CSR's em testes de torrefação entre 200-300 °C com a duração de 1 h, executados num reator de micro-ondas. Os resultados mostraram alguma discrepância entre as réplicas testadas devido à elevada heterogeneidade das amostras. O aumento da temperatura

promoveu um incremento da concentração de cinzas e de enxofre, assim como do poder calorífico que alcançou um valor máximo de c.a. 34 MJ/kg em base seca e livre de cinzas (bslc).

O trabalho de Rago et al. [88] focou-se em ensaios de cotorrefação de frações existentes em RSU's (resíduos lenhocelulósicos, de papel e de polietileno de baixa densidade) para avaliar o efeito sinérgico entre os materiais. Os ensaios foram realizados num reator tubular a 300 °C e 30 min. O efeito sinérgico entre as diferentes frações contribuiu para melhorar diversas características no carvão final, como a densidade energética, diminuição do teor de matéria volátil, aumento do conteúdo de carbono e produção de carvão. A análise das propriedades de combustão revelou que a mistura com os resíduos lenhocelulósicos e de papel produz um carvão apto para ser queimado com carvão fóssil em processos de cocombustão, até um teor de 20 %.

Samad e Saleh [89] realizaram testes de torrefação com resíduos alimentares e de madeira provenientes de RSU's a 240-330 °C e por 30 min, recorrendo a um reator tubular. No que diz respeito aos carvões obtidos, o aumento da temperatura promoveu a redução das razões H/C (de 1,5 para 1,2) e O/C (de 0,5 para 0,4), o aumento do PCS (de 22,5 MJ/kg para 29,8 MJ/kg), e uma diminuição das razões mássica e energética. Estes ensaios provaram uma melhor adequabilidade dos carvões da torrefação como combustível para um processo de gaseificação posterior.

Kuo et al. [90] avaliaram um tratamento entre 150-250 °C e 30 min usando refugos da separação mecânica de RSU's. No final, os carvões registaram um PCS melhorado (17-24 MJ/kg) e um rendimento energético superior (65-85 %) nos testes executados a temperaturas maiores que 215 °C. Em acréscimo, os teores de cloro e de mercúrio baixaram substancialmente (-70 % e -87 %, respetivamente).

Stępień e Białowiec [91] executaram uma torrefação a CDR's entre 200-300 °C e 20-60 min, tendo reportado que a conversão foi dominada pela decomposição das estruturas de celulose e hemicelulose; além disso, o teor de cinzas nos carvões aumentou com a temperatura, tendo como consequência uma depreciação do PCS. O carvão que registou o maior PCS (23,5 MJ/kg) foi produzido a 200 °C e 20 min.

Em relação a estudos sobre a carbonização hidrotérmica foram também recolhidos alguns trabalhos que utilizaram as lamas como matéria-prima. Danso-Boateng et al. [92] realizaram testes entre 140-200 °C durante períodos entre 15-240 min, com a missão de avaliar o efeito destes parâmetros nas características dos produtos finais. O aumento da temperatura e do tempo de teste favoreceu a melhoria do poder calorífico do hidrocarvão até 19 MJ/kg, mas reduziu o teor de carbono e a produção energética (até 68 %). As condições ótimas para o processo ocorreram nos testes a 180 °C durante 60 min, e a 200 °C durante 30 min.

He et al. [93] realizaram ensaios com lamas a 200 °C variando o tempo de residência (4-12 h), e constataram uma retenção de carbono nos hidrocarvões até 88 % e uma diminuição dos teores de azoto e enxofre. As razões mássicas H/C e O/C baixaram, promovendo a característica hidrofóbica dos hidrocarvões devido à perda dos grupos funcionais com oxigénio à superfície. A combustão dos hidrocarvões deverá ser mais favorecida devido à redução da energia de ativação.

Parshetti et al. [94] produziram um hidrocarvão a partir de lama a 250 °C e 15 min, e avaliaram a respetiva cocombustão com um carvão fóssil. O poder calorífico do hidrocarvão melhorou para 15,8 MJ/kg. Após os testes de cocombustão verificou-se que o hidrocarvão reduziu as emissões gasosas de CO₂, CO e CH₄.

No trabalho elaborado por Merzari et al. [95] testou-se a carbonização hidrotérmica de lamas primárias e secundárias num reator autoclave entre 190-250 °C e com tempos de residência a variar entre 30-60 min. De uma maneira geral, a subida dos dois parâmetros contribuiu para reduzir a produção de sólidos, a carência química de oxigénio (CQO) e o pH, enquanto que o teor de cinzas aumentou. O hidrocarvão produzido a partir da lama primária exibiu propriedades adequadas para ser usado como uma fonte combustível, devido ao bom PCS (20,1 MJ/kg) e ao teor de cinzas intermédio (28,6 % m/m), nas condições ótimas de produção a 220 °C, 30 min. Por outro lado, o hidrocarvão da lama secundária conteve um pH neutro e baixos valores de CQO e de metais pesados, assim como uma maior concentração de fósforo; estas características tornam-no apto para utilização como corretores de solos agrícolas.

A utilização de RSU's ou frações derivadas em testes de carbonização hidrotérmica foi também investigada em alguns trabalhos. Lin et al. [57] avaliaram o uso de amostras de RSU's entre 210-280 °C e por períodos entre 30-90 min, tendo observado que a temperatura exerceu uma maior influência no processo comparativamente ao tempo. Constataram também que a eficiência de conversão dos hidrocarvões em operações de combustão e de gaseificação melhoraram.

Também Hwang et al. [58] utilizaram amostras de RSU's entre 234-295 °C e verificaram um aumento do poder calorífico para valores no intervalo 14-28 MJ/kg, apesar de as frações plásticas não se terem convertido devidamente. Visto que o cloro detetado foi solúvel em água, uma simples lavagem do hidrocarvão poderá remover esse contaminante de forma eficaz para atenuar o poder de corrosão.

No estudo desenvolvido por Lin et al. [96] analisou-se um processo a 290 °C por 90 min utilizando frações individuais de RSU's (resíduos de madeira, têxteis, alimentares e de papel) e respetivas misturas em proporções diferentes. Em geral, assistiu-se a uma melhoria do PCS associado aos hidrocarvões (21,3-26,9 MJ/kg) em consequência do aumento do teor de carbono (>58,4 %). A utilização de misturas no processo promoveu um efeito sinérgico positivo entre os materiais que melhorou o índice de coalificação e uma melhor estabilidade durante a combustão dos hidrocarvões.

Pawlak-Kruczek et al. [97] executaram ensaios a 200 °C por 4,5 h utilizando resíduos provenientes da digestão anaeróbia de refugos agrícolas e da digestão da fração húmida de RSU's. Os hidrocarvões finais apresentaram um conteúdo superior de carbono (55,2 % e 19,3 %, respetivamente) e de PCS (23,2 MJ/kg e 5,4MJ/kg, respetivamente), mostrando ainda um melhor índice de ignição. Em acréscimo, o volume dos poros aumentou após o processo (+58 % em média).

No trabalho de Nobre et al. [98] avaliou-se o efeito da temperatura (250-300 °C), tempo de residência (30-120 min) e razão mássica CSR:água (1:15 e 1:5) durante a carbonização hidrotérmica de um CDR, concluindo-se que as propriedades combustíveis do hidrocarvão melhoraram (i.e. maior PCS

e teor de carbono, e menores concentrações de cinzas e de cloro). No entanto, a água de processo apresentou um caráter ácido e com um CQO elevado, implicando o estabelecimento de tratamentos de descontaminação posteriores.

Ischia et al. [99] processaram frações orgânicas de RSU a 180-250 °C durante 1-6 h, e efetuaram uma extração térmica (180 °C, 90 min) e química (usando metanol e diclorometano) para obtenção de um líquido que posteriormente foi examinado. Os extratos apresentaram um conteúdo energético alto. A solução com extração química permitiu recuperar até 61 % de um líquido rico em precursores (ácidos gordos) para a produção de biocombustíveis.

Em jeito de resumo, os estudos descritos demonstraram que os pré-tratamentos de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica permitem melhorar as propriedades combustíveis dos resíduos através do aumento do poder calorífico, da melhoria da friabilidade dos materiais e da redução dos teores de cloro, enxofre e azoto. Os carvões finais podem apresentar uma porosidade superior e uma boa adequabilidade para corretores de solos e fertilizantes agrícolas, devido à sua composição nutritiva e à menor presença de contaminantes; além disso, o impacto ambiental produzido pelos processos é baixo. A utilização de misturas com resíduos diferentes provou apresentar-se como uma solução mais benéfica para a produção de carvões de melhor qualidade, devido à influência das sinergias verificadas entre os materiais. No caso da torrefação/carbonização seca, o aumento da temperatura pode limitar a aplicabilidade dos carvões devido à degradação do conteúdo calorífico e do aumento da concentração de cinzas; isto significa que a abordagem destes processos implica a realização de ensaios preliminares para a identificação das condições ótimas. Por seu turno, a carbonização hidrotérmica permitiu a obtenção de hidrocarvões com poderes caloríficos comparáveis aos dos processos a seco, mas com temperaturas inferiores de operação. Aparentemente, todos os pré-tratamentos aqui considerados podem contribuir para melhorar o desempenho de processos de conversão energética posteriores como a gaseificação e a combustão.

Tendo em conta o exposto, é expectável que a introdução de pré-tratamentos de torrefação/carbonização seca ou hidrotérmica venha a melhorar globalmente os resultados dos testes de cogaseificação com lamas e CSR's, que serão abordados neste trabalho.

2.2. Gaseificação

2.2.1. Princípios básicos

A gaseificação define-se como uma combustão parcial da fração orgânica dos resíduos a temperaturas entre 600-1100 °C, normalmente à pressão atmosférica e com injeção de um défice de oxigénio entre 25-35 % do valor estequiométrico para a combustão completa [3,26,38]. Esta última característica distingue grandemente a gaseificação de um processo de combustão convencional, onde

tipicamente é requerido um excesso de oxigénio para que ocorra. Da gaseificação resulta um gás produto com propriedades caloríficas adequadas para produção de energia, sendo esse o fluxo de maior interesse. São também gerados subprodutos nos estados sólido (carvões e cinzas) e líquido (alcatrões e condensados).

O mecanismo em torno da gaseificação segmenta-se em três etapas importantes:

- secagem: ocorre a evaporação da humidade impregnada no material, a temperaturas inferiores a 160 °C;
- desvolatilização: as macromoléculas orgânicas e os gases pesados fragmentam-se e dão origem a compostos mais leves nos estados gasoso (como H₂, CO, CO₂, CH₄ e alcatrão evaporado) e sólido (carvões e cinzas), a temperaturas entre 160-700 °C. Esta etapa desencadeia-se na ausência de oxigénio;
- gaseificação do carvão: fase em se desencadeia um conjunto de reações entre os gases presentes (tais como o vapor de água, CO₂, O₂ e H₂) e a fase sólida (carvão), a temperaturas entre 700-1400 °C. Aqui, a concentração de oxigénio é reduzida, o que garante uma oxidação parcial do carvão. Globalmente, esta etapa apresenta uma natureza eminentemente exotérmica [3,26,38].

Na Tabela 2.2 enunciam-se algumas das principais reações químicas envolvidas no processo de gaseificação.

Tabela 2.2 - Reações químicas importantes durante a gaseificação [3,26].

Reação	Nome	Entalpia (kJ/mol)
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	Boudouard	+172
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	"Water-gas"	+131
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	Hidrogaseificação	-75
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	"Water-gas shift"	-41
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Oxidação do carbono	-394
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	Oxidação parcial do carbono	-111

De uma forma geral, o balanço entre as entalpias das reações é negativo fundamentalmente por causa das duas últimas referentes à oxidação do carbono, o que significa que existe um excesso de calor produzido e que, em simultâneo, é consumido pelas restantes reações endotérmicas. Este balanço contribui assim para a autossuficiência energética de todo o processo. Enquanto existir uma quantidade suficiente de carbono e de O₂ para a oxidação da matéria, torna-se desnecessária a utilização de uma fonte de calor exterior (exceto para a fase de arranque da operação), o que constitui uma importante vantagem da gaseificação face à combustão.

O gás produto é particularmente rico em CO, CO₂, H₂ e CH₄, possuindo ainda vestígios de hidrocarbonetos leves (C₂H₂ e C₂H₆) e uma multiplicidade de poluentes como partículas sólidas,

alcatrão, metais pesados, NO_x, SO_x, HCl, NH₃, H₂S, dioxinas e furanos [3,19,26]. À semelhança da torrefação/carbonização, estes poluentes são nefastos para o ambiente e podem provocar problemas nos próprios equipamentos, como corrosão, formação de depósitos nas paredes e contaminação de catalisadores por acumulação de enxofre. O poder calorífico ronda entre 5-6 MJ/m³ para o caso das lamas e entre 4-5 MJ/m³ para os CSR's, se o agente oxidante introduzido for o ar. Todavia, estes valores podem ser incrementados para 10 MJ/m³ quando esse agente passa a ser oxigénio puro ou vapor de água, à custa de uma complexidade superior da maquinaria e de mais reagentes a preparar ou adquirir [3,19,26,53,100,101].

Existem outras alternativas que podem ser consideradas para a utilização do gás produto, além da produção de energia. Aproveitando a presença intensiva dos compostos H₂ e CO, essas alternativas incluem a produção de gás natural sintético, hidrogénio e outros combustíveis líquidos através dos métodos de Fischer-Tropsch, metanação, separação gasosa, "*water-gas shift*" e reforma metano-vapor, muitos dos quais recorrem à utilização de catalisadores tais como os baseados em Ni [36–38].

Na Tabela 2.3 referem-se as composições para o syngas proveniente das lamas e dos CSR's.

Tabela 2.3 - Composição do syngas resultante da gaseificação de lamas e CSR's [3,19,102].

Resíduo	Composto principal (% v/v)				Poluente ¹		
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	HCl	H ₂ S	NH ₃
Lama	9-17	14-21	9-20	1-7	200	1200	22500
CSR	4-11	7-11	12-14	3-4	150-1050	150	0

O gás produzido por ambos os resíduos regista conteúdos altos de H₂, CO₂ e CO e, em menor escala, de CH₄ (<7 % v/v). Comparativamente aos restantes poluentes, a concentração de NH₃ é muito alta para a lama devido à forte presença de N oriundo das cadeias proteicas; por outro lado, os níveis de HCl são mais altos na situação do CSR por causa do Cl incorporado em certos plásticos como o PVC. O baixo ponto de ebulição dos metais pesados Cd e Hg faz com que estes migrem com facilidade para o estado gasoso e que se concentrem em quantidades suficientes para causar problemas ambientais e de saúde. Isto torna imperativa a implementação de dispositivos para a despoluição do gás [17,103,104].

A diretiva 2010/75/CE estabelece as regras e os limites para as emissões de contaminantes gasosos produzidos por instalações de gaseificação. Para unidades com potências de saída superiores a 20 MW e uma capacidade de processamento de resíduos inferior a 6 t/h, os valores-limite para alguns poluentes são exibidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Valores-limite para as emissões de alguns poluentes numa unidade de gaseificação (diretiva 2010/75/CE).

Poluente	SO ₂	NO _x	HCl	Cd+Tl	Hg
Valor limite (mg/Nm ³)	50	400	10	0,05	0,05

¹ Em ppm v/v para a lama, e mg/m³ para o CSR.

Por comparação entre os limites legais apresentados na tabela anterior e as emissões típicas dos resíduos (Tabela 2.3), pode-se constatar que pelo menos o gás derivado dos CSR's possui um teor de HCl muito mais alto ($>10 \text{ mg/Nm}^3$), com potencial para gerar um gás de escape corrosivo após a respetiva combustão. Nesse sentido, interessa estabelecer mecanismos com vista a minimizar a concentração desse poluente.

Os carvões produzidos são materiais carbonáceos constituídos por enxofre e uma parcela inorgânica rica em metais pesados como Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, As, Cd e Hg [3,26]. Efetivamente, estes metais encontram-se estabilizados no seio do carvão, sendo difícil a sua libertação. A concentração superior desses elementos na fração sólida demonstra que as cinzas voláteis libertadas com o gás produto detêm menores quantidades de metais pesados, pelo que a probabilidade de migração para a atmosfera é também inferior [105]. Estes aspetos, aliados ao facto de se conseguir uma redução significativa do volume dos resíduos entre 80-90 %, constituem outras mais-valias que a gaseificação possui face à incineração, uma vez que a deposição dos carvões em aterro se torna mais segura e, também, menos volumosa relativamente ao aterro direto dos resíduos brutos [26]. Outra solução mais sustentável consiste em valorizar os carvões e cinzas através da sua incorporação em asfaltos de estradas ou em materiais de construção [45,106].

Na Tabela 2.5 referem-se os teores de metais pesados habitualmente encontrados nos carvões, onde fica claro que as proporções de Ni e de Cr são substancialmente superiores na situação dos CSR's e que os teores de Cd (um agente cancerígeno) são praticamente negligenciáveis [107].

Tabela 2.5 - Teores de metais pesados presentes nos carvões da gaseificação de lamas e CSR's [108,109].

Resíduo	Metal pesado (ppm m/m)					
	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni
Lama	100	1250	1500	3	500	350
CSR	50	-	1064	50	2090	2580

Os alcatrões são misturas complexas de substâncias orgânicas e inorgânicas que integram HAP's, fenóis, furanos e metais pesados como Zn, Cu e Cr. Constituem, por isso, um subproduto com potencial para afetar negativamente a saúde e o ambiente, justificando por isso um manuseamento cuidadoso [108,110]. A fração orgânica dos alcatrões é rica em compostos aromáticos como o naftaleno, pireno, fenantreno, quinolino e indole, alguns dos quais com capacidade para serem recuperados e utilizados na indústria química [42,109,111]. No entanto, o próprio alcatrão pode ser sujeito a um processo químico de regeneração para a obtenção de novos combustíveis [42].

As propriedades do gás e o desempenho do processo de gaseificação são afetados pelos seguintes parâmetros operacionais:

- razão de equivalência (ou *equivalence ratio*, ER): este parâmetro define-se como o rácio entre o fluxo de oxigénio real e o fluxo estequiométrico necessário para a combustão completa do resíduo. Valores

elevados de ER conduzem a uma maior oxidação do gás com a consequente redução do poder calorífico, enquanto que valores mais baixos aumentam a produção de carvões e de alcatrões com implicações negativas para o processo. As razões ótimas situam-se entre 0,25-0,35 [26];

- temperatura: valores superiores induzem a uma decomposição mais intensiva dos subprodutos em compostos gasosos, sendo, portanto, maior o volume de gás gerado. As concentrações de H₂ e de CO tornam-se assim maiores. Por outro lado, as cinzas geradas durante o processo podem fundir-se, causando obstruções no fluxo do resíduo dentro do reator;
- tempo de residência: períodos mais longos de permanência do resíduo promovem uma maior conversão das frações sólida e líquida em gases;
- composição e propriedades dos resíduos: a composição elementar e imediata, poder calorífico, massa volúmica, tamanho das partículas e concentração de contaminantes condicionam os níveis de produção e as características dos produtos finais, assim como os respetivos graus de toxicidade e de corrosividade (e.g. presença de metais pesados e de cloro). Para além disso, o desempenho do processo pode igualmente ser afetado (e.g. elevados níveis de cinzas ou fraca consistência das matérias-primas podem originar fenómenos de obstrução);
- material presente no leito do reator: a utilização de minerais como a olivina, a dolomite, a alumina, a cal e o carbonato fundido podem intervir como catalisadores para promover a produção de mais H₂ e de menos alcatrões e substâncias poluentes com enxofre;
- agente oxidante: a introdução de vapor de água e de oxigénio puro para as reações de oxidação contribui para o aumento do poder calorífico do gás e da quantidade de H₂ produzido, mas requer a utilização de equipamento adicional e de maiores recursos energéticos [112–116].

Uma instalação de gaseificação com produção de energia elétrica e/ou térmica combinada compreende habitualmente as operações identificadas na Figura 2.4.

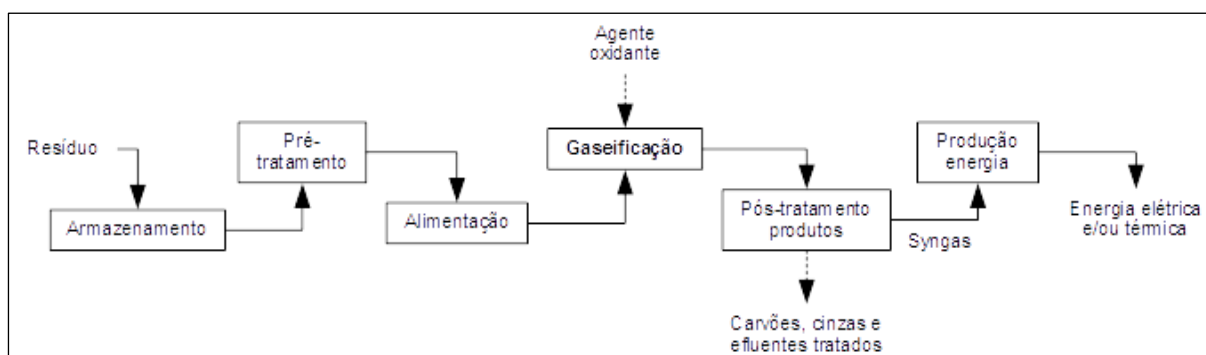


Figura 2.4 - Diagrama de operações para uma instalação de gaseificação com produção de energia (adaptado de [117]).

O armazenamento dos resíduos deve ser efetuado em condições de segurança que inibam a autoignição da matéria através do ajuste da granulometria para valores não muito baixos, e do arrefecimento e da ventilação adequadas no espaço [118,119]. A propagação de odores ou de poluentes presentes deve igualmente ser garantida pelo reservatório ou outro meio de acomodação, assim como a

proteção contra a humidade para evitar a rápida decomposição da matéria. Na fase de pré-tratamento podem ser executadas operações com vista a preparar o resíduo para a gaseificação, nomeadamente em termos do teor de humidade e do tamanho das partículas, ou para garantir a respetiva consistência. Assim, os pré-tratamentos podem incluir métodos de secagem (produção de calor a partir de uma fonte térmica, prensagem mecânica e centrifugação), e ainda trituração e produção de briquetes ou péletes. No caso particular da secagem, é possível a remoção de humidade presente até 45-90 %, resultando daí uma matéria-prima seca com teores na ordem de 15-20 % apropriados para a gaseificação [38]. A trituração ou moagem possibilita não só a redução do tamanho das partículas, mas também a respetiva homogeneização que garantem uma melhor eficiência de conversão em gás e de transmissão de calor; já a produção de briquetes ou péletes melhora a consistência das partículas e aumenta o respetivo tamanho para valores adequados que evitem problemas potenciais de obstrução do gaseificador.

A alimentação do reator é efetuada por um sistema de transporte (e.g. tapete ou parafuso sem-fim) que providencia uma dosagem de matéria eventualmente controlada por parâmetros programados pelo operador e pela evolução do processo. Estes parâmetros podem basear-se na quantidade de resíduo no reator, no ER e na temperatura, de modo a que se mantenham nos níveis desejados. Várias configurações encontram-se disponíveis para o gaseificador, de entre as quais se podem destacar as seguintes:

- leito fixo com fluxo ascendente de gás (*updraft*): os resíduos são introduzidos a partir do topo e, à medida que caem, são sujeitos a um fluxo ascendente de agente oxidante que promove as reações químicas responsáveis pela formação do gás e que é recolhido na zona superior. Este método é adequado para materiais mais húmidos uma vez que são sujeitos a uma pré-secagem na zona superior do reator, mas a produção de alcatrão é maior;
- leito fixo com fluxo descendente (*downdraft*): funciona de maneira similar à da configuração anterior, exceto no facto de a injeção de gás ser realizada de cima para baixo, no mesmo sentido da queda dos resíduos. Nestas condições, o processo torna-se mais eficiente em termos de conversão dos alcatrões, reduzindo por isso a quantidade deste subproduto. Por outro lado, os resíduos tratados devem possuir requisitos de preparação mais exigentes (baixos níveis de humidade e de cinzas, assim como uma homogeneidade adequada);
- leito fluidizado borbulhante: os resíduos são continuamente agitados e misturados com material arenoso (sílica ou olivina), formando uma camada em constante fluidização na zona inferior do reator devido à injeção do gás oxidante nessa zona. Este método permite uma transferência de calor eficiente entre as partículas e uma conversão mais rápida da matéria em gás, assim como uma melhor constância da temperatura que deve ser inferior a 900 °C para impedir a sinterização do leito e o bloqueio do fluxo gasoso. Esta tipologia de reatores pode ser facilmente transposta para uma escala maior, apresentando uma tolerância superior à variação da composição dos materiais como se sucede nas frações derivadas de RSU's;
- fluxo arrastado (*entrained-flow*): o resíduo sob a forma de partículas finas (0,1-1 mm) é injetado sob

pressão no reator em conjunto com o agente oxidante, a temperaturas e pressões relativamente altas (1300-1500 °C e 25-30 bar, respetivamente). Eventualmente, esta configuração pode ser precedida de um pré-tratamento de torrefação para reduzir a humidade e preparar os resíduos. Esta solução possibilita reduzir o tempo de residência e a quantidade de alcatrões formados, mas os requisitos de preparação do material e de qualidade do agente oxidante, bem como a substituição mais frequente dos componentes, podem incrementar o investimento total necessário;

- câmara rotativa: um recipiente cilíndrico disposto horizontalmente, mas ligeiramente inclinado, roda continuamente para promover o contacto entre o agente oxidante e o resíduo. As razões de equivalência são mais altas, na ordem de 0,5. Devido à inclinação do eixo de rotação, o material desloca-se de modo vagaroso até ao ponto mais baixo, altura em que estará reduzido a cinzas e carvões. Esta configuração é apropriada para o processamento de resíduos heterogéneos e com tendência para se fundirem, mas gera mais partículas e alcatrões, para além de dificultar o ajuste da temperatura e de consumir muito material refratário que compõe as paredes do tambor;
- grelha móvel: o deslocamento lento e inclinado de uma grelha sobre a qual os resíduos são depositados fá-los passar para uma câmara a elevada temperatura, com razões de equivalência similares às da configuração anterior. O gás oxidante passa através das aberturas da grelha, sendo as cinzas e os carvões recolhidos na zona inferior;
- plasma: são aplicadas descargas elétricas aos resíduos produzidas por eléctrodos de cobre ou carbono e na presença de um agente oxidante, dando origem a temperaturas muito altas (entre 1500-5000 °C). Do processo resulta um gás limpo e com um poder calorífico alto (10-14 MJ/m³), e ainda um subproduto sólido vitrificado e altamente estabilizado. A lixiviação dos metais pesados nesse sólido é muito baixa, o que sugere o interesse na aplicação da técnica para o tratamento de resíduos perigosos. Apesar de apresentar um elevado potencial para o tratamento de RSU's, a tecnologia de plasma tem o inconveniente de ser muito dispendiosa e de possuir uma maturidade baixa para aplicações comerciais [26,80,120–122].

Na Figura 2.5 esboçam-se algumas das configurações possíveis para os reatores de gaseificação descritos anteriormente.

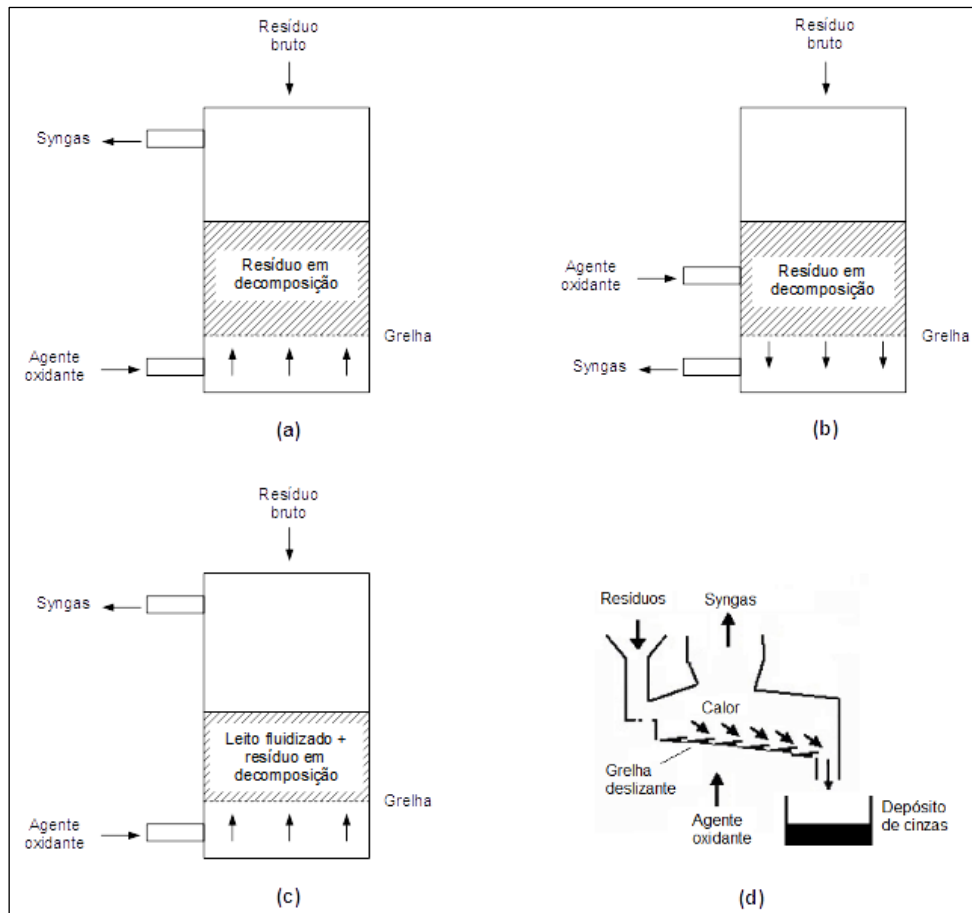


Figura 2.5 - Configurações de reatores de gaseificação: (a) *updraft*; (b) *downdraft*; (c) leito fluidizado; (d) grelha móvel (adaptado de [117,123]).

O pós-tratamento do gás produto destina-se a remover os contaminantes perigosos para o ambiente, para a saúde e para os equipamentos localizados a jusante, preparando-o para as aplicações finais. Algumas das tecnologias que podem ser utilizadas neste estágio são as seguintes:

- ciclone: o gás quente é impelido a alta velocidade para descrever uma trajetória helicoidal num recipiente em forma de funil, separando desta forma as partículas sólidas através da força centrífuga e que caem para a zona inferior do dispositivo. Esta tecnologia muito madura permite reter partículas com dimensões superiores a 5 μm e com eficiências de remoção de 90 %, existindo a hipótese de um encadeamento sequencial para remover partículas ainda mais pequenas, com dimensões tão baixas como 0,5 μm . O gás de entrada deve encontrar-se a alta temperatura para impedir a condensação dos alcatrões nas paredes do dispositivo. Na Figura 2.6 esboça-se a configuração de um ciclone;

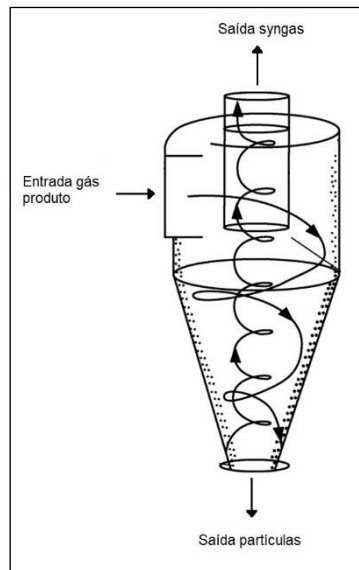


Figura 2.6 - Operação de um ciclone para a remoção de partículas no gás (adaptado de [40]).

- precipitação eletrostática: o fluxo gasoso atravessa um campo elétrico originado por um varão no interior de uma conduta, dentro da qual as partículas são eletricamente carregadas e atraídas para as paredes internas da conduta, onde são capturadas e removidas por métodos mecânicos. Esta solução remove partículas com dimensões inferiores a $30\ \mu\text{m}$, mas requer que o gás seja arrefecido até $200\ ^\circ\text{C}$; além disso, o investimento associado é elevado. Na Figura 2.7 apresenta-se o esquema de um precipitador eletrostático;

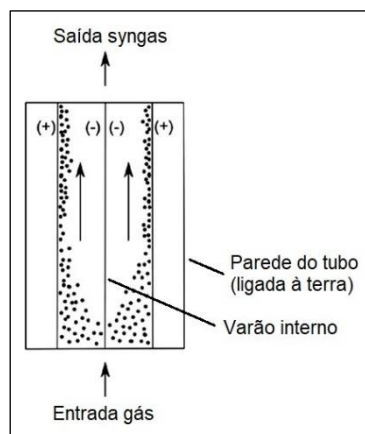


Figura 2.7 - Operação de um precipitador eletrostático (adaptado de [40]).

- barreiras de filtração: um sistema de filtros compostos por malhas em diversos materiais é utilizado para reter as partículas do gás passante, com dimensões mínimas de $0,5\ \mu\text{m}$ e eficiências de remoção até 99 %. O material usado na fabricação das malhas pode ser metálico (e.g. liga de Fe-Al), cerâmico (e.g. fibra de vidro) ou polimérico (e.g. poliéster). Devido ao efeito catalítico potenciado pelo Ni na decomposição dos alcatrões, tem sido sugerida a impregnação desse metal na malha para evitar obstruções no dispositivo. Contudo, estes dispositivos funcionam com o gás previamente arrefecido

a 250-500 °C e são suscetíveis a fenômenos de corrosão e fadiga;

- introdução de adsorventes: a corrente de gás passa por um reator preenchido com materiais adsorventes como a cal, o bicarbonato de sódio, carvão ativado e óxidos metálicos (CuO e ZnO), que captam vários poluentes como o HCl, HF, SO_x, H₂S, dioxinas, HAP's e metais pesados. Existem adsorventes que podem ser regenerados para reutilização em operações futuras, como é o caso do carvão ativado. No entanto, alguns contaminantes como o enxofre podem fixar-se de forma permanente na superfície dos adsorventes, limitando assim a sua função;
- depurador húmido ("*wet scrubber*"): uma nuvem de água formada por aspersão é utilizada para reter vários contaminantes (partículas sólidas >1 µm, metais pesados, HCl e HF) e para destruir as dioxinas e furanos por ação do choque térmico. A natureza ácida dos gases é equilibrada pela adição de compostos alcalinos misturados com a água, podendo ser adicionadas outras substâncias como a metildietanolamina e catalisadores de vanádio para capturar H₂S e CO₂. O efluente pode eventualmente ser tratado para recuperar a água a reutilizar no processo, mas este estágio poderá encarecer a solução. Os *wet scrubbers* demonstraram eficiências de remoção de partículas entre 40-90 %, embora possam ser incrementadas para 60-95 % nos sistemas dinâmicos (e.g. *wet scrubbers* ciclônicos). Na Figura 2.8 apresenta-se um exemplo de configuração;

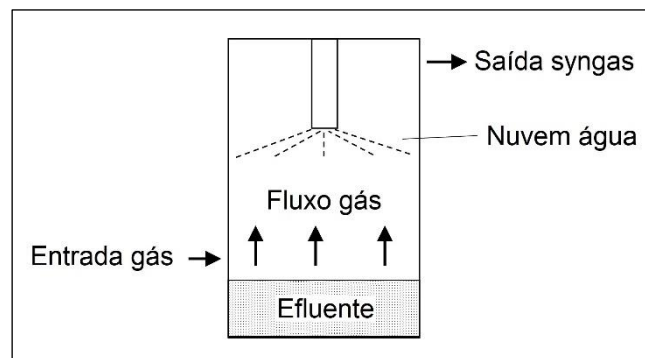


Figura 2.8 - Configuração de um *wet scrubber* (adaptado de [40]).

- introdução de catalisadores: filtros impregnados com Pt e TiO₂ podem ser adicionados para converter contaminantes gasosos como NO_x, HAP's e dioxinas presentes no fluxo de gás;
- dessulfurização: uma solução aquosa com íons Fe³⁺ é misturada com os gases de forma a converter o H₂S em enxofre elementar. Uma outra alternativa consiste em implementar o processo de Claus, no qual se injeta O₂ ao fluxo de gás a temperaturas entre 900-1500 °C, convertendo o H₂S presente em água e enxofre que é recuperado por condensação. Algumas variantes deste processo permitem reter o H₂S com uma eficiência de 99 %, apesar de ocorrer a possibilidade de se formar SO₂ na corrente final de gás;
- decomposição térmica: temperaturas compreendidas entre 1100-1300 °C e longos tempos de residência da matéria-prima são utilizadas para intensificar a conversão dos alcatrões [40,123–130].

A combinação adequada destas tecnologias promoverá a obtenção de um syngas com a qualidade adequada em função da sua utilização final. No entanto, estas tecnologias podem ainda ser complementadas com a integração de outras metodologias de controlo do processo durante a conversão dos resíduos em gás, como o ajuste da temperatura e do ER (para atenuar a formação de alcatrões, NH₃ e HCl), adição de catalisadores no leito do gaseificador (e.g. dolomite, olivina e carvão ativado), cogaseificação com resíduos diferentes e utilização de vapor como agente oxidante (para reduzir a concentração de alcatrão) [127,131–133].

O syngas purificado pode ser queimado numa caldeira para alimentar um ciclo de produção de vapor ou de gás, ou um motor de combustão interna; destes sistemas pode extrair-se energia térmica ou elétrica. Em alternativa, pode também ser direcionado para a produção de combustíveis sintéticos de natureza líquida ou gasosa e produtos químicos, como o hidrogénio, metano e metanol. A título de exemplo, referem-se na Tabela 2.6 os limites para as quantidades de alguns poluentes no syngas de acordo com a sua aplicação final, que podem ser considerados como indicativos para a seleção dos métodos mais adequados de descontaminação.

Tabela 2.6 - Valores limite para a concentração de poluentes no syngas de acordo com a sua utilização final [40,125].

Contaminante	Utilização final do syngas				
	Motor combustão interna	Turbina gás	Síntese metanol	Síntese Fischer-Tropsch	Célula combustível
Partículas	50 mg/m ³ (tamanho <10 µm)	30 mg/m ³ (tamanho <5 µm)	0,02 mg/m ³	N.D.	1 ppmw
Alcatrões	100 mg/m ³	-	0,1 mg/m ³	-	10-100 ppm v/v
Compostos sulfurosos	-	20 µL/L	1 mg/m ³	0,01 µL/L	Vestigial (ppm v/v)
Compostos azotados	-	50 µL/L	0,1 mg/m ³	0,02 µL/L	-
Compostos alcalinos	-	0,024 µL/L	-	0,01 µL/L	1 ppm v/v
HCl	-	1 µL/L	0,1 mg/m ³	0,01 µL/L	Vestigial (ppm v/v)

No global, os requisitos para a qualidade do syngas a ser utilizado em processos de síntese de outros produtos (metanol ou combustíveis sintéticos por Fischer-Tropsch) são mais exigentes do que no caso da produção de energia, através de motores de combustão interna ou de turbinas de gás. Assim, os métodos de descontaminação a empregar no primeiro caso terão de ser igualmente mais exigentes.

Os carvões obtidos no processo de gaseificação exibem potencial de valorização para diversas aplicações, mas por vezes é necessário sujeitá-los a tratamentos adicionais. Entre essas aplicações encontram-se a remediação e a fertilização de solos, captura de carbono atmosférico para contrabalançar as emissões de gases de efeito de estufa, catálise de reações de gaseificação para incrementar a produção de H₂, remediação de efluentes por adsorção de poluentes e fabricação de materiais de construção [44,45,134]. Os alcatrões podem ser sujeitos a tratamentos de descontaminação como extração em solventes orgânicos, oxidação (com H₂O₂ ou O₃) e processos biológicos, semelhante ao que se sucede

nas ETAR's [135]. Encontram-se também reportadas na literatura outras estratégias de tratamento, como as seguintes:

- adsorção de poluentes orgânicos presentes nos alcatrões utilizando os próprios carvões da gaseificação;
- reforma em vapor, transformando os compostos orgânicos em CO e H₂;
- conversão catalítica na presença de carvões (devido aos conteúdos em Fe e Ni que intervêm nas reações) [43].

Por outro lado, os alcatrões podem ser transformados em recursos interessantes e viáveis para valorização, designadamente no que se refere à extração de compostos aromáticos para a indústria química e conversão em novos combustíveis através de operações de melhoria ou de *upgrading* (e.g. reforma e hidrogenação) [42].

Correntemente existem empresas que constroem unidades de gaseificação para o processamento de resíduos a uma escala superior com capacidades que alcançam 250000 t/ano, possibilitando a produção de energia elétrica com potências entre 75 kW_e e 50 MW_e [26,28,109,136]. Algumas características referentes a estas instalações são listadas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Características técnicas de algumas unidades de gaseificação de resíduos [26,136,137].

Empresa	Tipo gaseificador	Resíduo	Capacidade (t/ano)
Hitachi Zosen (Japão)	Leito fluidizado borbulhante	RSU, CDR	10000-100000
JFE (Japão)	Leito fixo <i>downdraft</i>	RSU, CDR, incineração, resíduos industriais	30000-110000
Energos (Noruega)	Grelha móvel	RSU, CDR	10000-80000
Sycon AB (Suécia) /Foster Wheeler Energia OY (Finlândia)	Leito fluidizado circulante pressurizado	Resíduos de madeira, palha e CDR	18 MW*
Valmet (Finlândia)	Leito fluidizado circulante	CSR	250000
Kopf Syngas (Balingen - Alemanha)	Leito fluidizado borbulhante	Lama	2000
Kopf Syngas (Mannheim - Alemanha)	Leito fluidizado borbulhante	Lama	5000

*Fluxo energético do resíduo admitido à entrada.

A cogaseificação de misturas com resíduos diferentes exhibe a vantagem de aproveitar a sinergia existente entre os diversos materiais e de contrabalançar os pontos fracos de cada um, tornando a conversão termoquímica mais eficiente e melhorando as propriedades e os níveis de produção dos produtos finais. Além disso, o impacto ambiental provocado pode ser também inferior, o que torna a cogaseificação numa solução mais atrativa comparativamente à utilização dos resíduos individuais [41]. Vários trabalhos científicos demonstraram estas vantagens, tendo já sido testadas misturas de lamas ou resíduos poliméricos com biomassas lenhocelulósicas ou fósseis [138–140]. Assim, estas constatações

demonstram o benefício potencial que poderá resultar da cogaseificação com misturas de lamas e CSR's para a produção de energia, e que constitui o tema central do presente trabalho.

2.2.2. Segurança e saúde ocupacional em instalações de gaseificação

No interior e nas vizinhanças das instalações de gaseificação de resíduos existem fatores que podem propiciar a ocorrência de riscos para a segurança e saúde dos funcionários presentes e de outras pessoas. Estes fatores integram, por exemplo, a inflamabilidade do gás produto, a existência de compostos nocivos nesse gás e restantes subprodutos (e.g. metais pesados, gases ácidos e compostos fenólicos), a emissão de partículas pulverizadas para a atmosfera e as condições de trabalho que por vezes podem ser exigentes (e.g. elevada temperatura em redor do gaseificador) [141,142]. Estes fenómenos podem assim representar um risco não só para a saúde humana, mas também para o ambiente natural circundante [108,143]. Interessa, portanto, proceder a uma avaliação cuidadosa de todas os objetos e situações potencialmente causadoras de problemas nestas instalações, no sentido de se definir medidas para as minimizar ou eliminar. Os resultados desta avaliação permitirão estabelecer um planeamento adequado da instalação, assim como a estimativa dos investimentos necessários para a sua construção, atendendo às questões de segurança que devem ser enquadradas e muitas vezes impostas por estatutos legais. A apresentação de um breve resumo sobre a avaliação da segurança e saúde ocupacional (SSO) nas instalações de gaseificação consistirá no principal objetivo deste subcapítulo.

A área da SSO relaciona-se com a identificação dos riscos e perigos potencialmente causadores de acidentes e doenças laborais, assim como a determinação das suas frequências e gravidades; estas tarefas auxiliarão na definição das medidas de segurança a implementar [144]. De acordo com a norma portuguesa NP 4397 - "Sistemas de gestão da segurança e saúde do trabalho: Requisitos", existe uma distinção entre os termos "perigo" e "risco" frequentemente utilizados durante os estudos de segurança ocupacional: o primeiro refere-se a qualquer fonte ou situação com potencial para gerar danos no corpo humano (em termos de ferimentos e impacto na saúde), enquanto o segundo resulta da combinação entre a probabilidade de ocorrência e a gravidade de um determinado acontecimento perigoso. A título de exemplo, uma situação de perigo numa unidade de gaseificação pode ser a inalação de um gás tóxico por um operador, enquanto que o risco correspondente dependerá do facto de a instalação ser menos segura (maior risco) ou mais segura (menor risco) relativamente à ocorrência desse perigo. De uma forma resumida, os estudos de SSO desencadeiam-se em quatro etapas essenciais: identificação dos perigos no local, estimativa do risco associado a cada perigo, avaliação do grau de aceitação do risco, e estabelecimento de soluções para o controlo do risco e do perigo em análise [145].

A Organização Internacional do Trabalho (OIT) criou uma classificação para os possíveis danos corporais que advêm dos perigos aos quais as pessoas podem ser sujeitas no meio laboral. Esta classificação divide-se em 10 categorias que incluem incidentes diversos como danos superficiais,

fraturas, queimaduras e infeções, com cada uma a subdividir-se noutras subcategorias para uma especificação mais precisa dos incidentes (e.g. fraturas abertas ou fechadas, no caso da categoria "fraturas"). Atente-se ao facto de apenas serem referenciados acidentes ocupacionais que ocorrem de imediato, e não as designadas doenças ocupacionais provocadas pela exposição do indivíduo a um perigo por um longo período de tempo. Esta classificação permite categorizar as consequências geradas pelos perigos no local e ajudar na definição do risco, designadamente no que respeita à gravidade associada; a classificação encontra-se descrita no anexo E do documento "*Resolution concerning statistics of occupational injuries (resulting from occupational accidents) adopted by the Sixteenth International Conference of Labour Statisticians (October 1998)*" [146].

No que diz respeito às instalações de gaseificação, foram encontrados alguns estudos que avaliaram o nível de segurança ocupacional utilizando metodologias e estratégias diferentes tendo em conta a configuração da unidade e o tipo de matéria-prima admitida. Dado que foram poucos os estudos sobre unidades que admitem lamas e resíduos municipais, a pesquisa foi alargada a outras matérias-primas como o carvão fóssil e a biomassa, na expectativa de que os resultados da análise de segurança não sejam muito diferentes entre as matérias-primas. Na Tabela A. 1 do Anexo A efetua-se uma descrição sucinta desses estudos, com referência às suas tipologias e à classificação dos danos corporais resultantes dos perigos examinados de acordo com a OIT.

Os estudos em análise foram oriundos de 10 países diferentes localizados na Europa, Ásia e América, evidenciando assim a preocupação internacional com as questões de segurança relativas às instalações de gaseificação. Em acréscimo, foram utilizadas diversas metodologias para a identificação dos perigos e dos riscos associados, apesar de algumas resultarem da conjugação de outras técnicas básicas para uma avaliação mais detalhada (por exemplo, os métodos de análise quantitativa de riscos e de operacionalidade recursiva são o resultado da combinação entre os métodos de perigo e operacionalidade (*hazard and operability* - HAZOP) e a árvore de análise de falhas (*fault-tree analysis*-FTA)). Na Figura 2.9 apresenta-se um resumo dos passos de cada método de análise, abordados nos vários estudos.

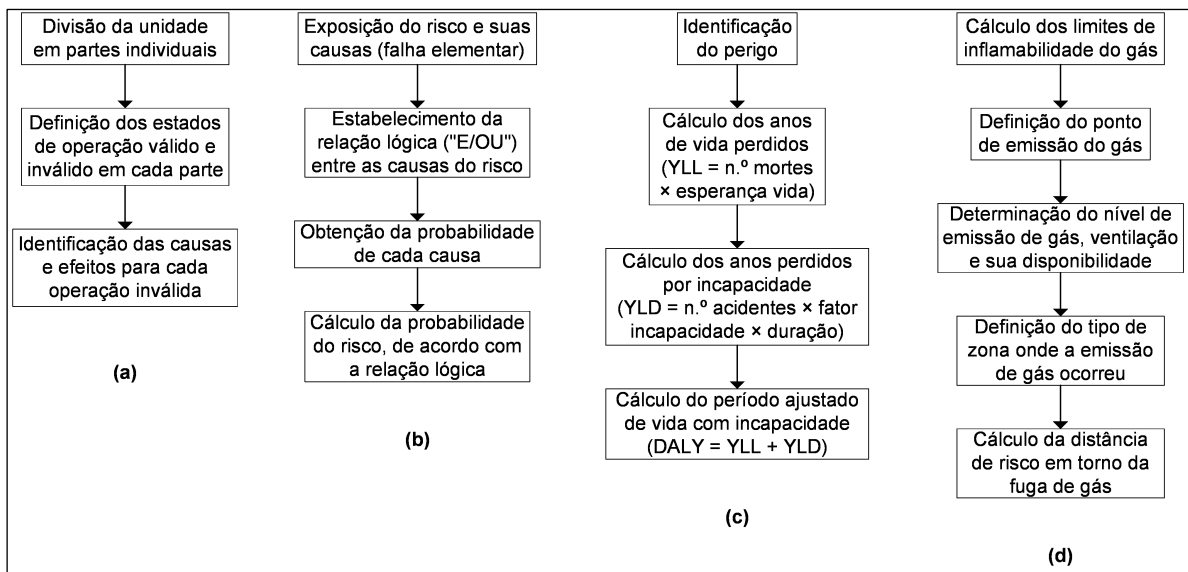


Figura 2.9 - Fluxogramas para os métodos de SSO usados na análise de instalações de gaseificação:(a) HAZOP; (b) FTA; (c) período ajustado de vida com incapacidade (DALY); (d) normas italianas CEI 31-35 e CEI EN 60079-10 (adaptado do texto de [143,147–149]).

Os métodos apresentados podem ser agrupados em duas grandes categorias, de acordo com o tipo de resultados: no primeiro incluem-se os de índole qualitativa e que são usados para avaliar as causas e consequências de eventos anormais (e.g. HAZOP), enquanto no segundo figuram os que providenciam dados quantitativos sobre a severidade e a frequência dos perigos (e.g. FTA, período ajustado de vida com incapacidade (*disability adjusted life year* - DALY) e as normas italianas). Na lista dos estudos analisados constatou-se que os métodos mais utilizados foram os de HAZOP e FTA.

Em geral, muitos dos trabalhos focaram-se nos perigos e riscos associados à explosão de gás e inalação de gases tóxicos, mas existe uma falta de dados quantitativos relacionados com a ocorrência de acidentes [143,150,151]. Outros perigos mencionados referem-se à autoignição da matéria-prima armazenada, rutura do equipamento por sobrepressão, injeção deficiente de ar, incêndio e fugas de gás. Todavia, os estudos relataram que os riscos são mínimos ao se implementar medidas de segurança apropriadas na instalação.

Relativamente a medidas concretas para melhorar o nível de segurança ocupacional em unidades de gaseificação, os estudos examinados propuseram as seguintes:

- ajuste da granulometria das matérias-primas (para evitar o fenómeno da autoignição);
- formação adequada dos funcionários, e em especial para as situações de emergência;
- ventilação adequada dos locais;
- incorporação de equipamentos fiáveis;
- instalação de sensores redundantes;
- válvulas antirretorno instaladas em condutas de gases;
- pressão positiva nas divisões da instalação.

Apesar da variedade dos estudos levantados nesta breve revisão, considera-se importante a definição de novas linhas de investigação em trabalhos futuros relacionados com SSO em unidades de gaseificação, de forma a colmatar algumas lacunas detetadas. Recomenda-se, assim, a exploração das seguintes linhas:

- realização de mais estudos focados no efeito dos gases na saúde;
- análise do tipo, frequência e gravidade dos acidentes ocorridos em unidade de gaseificação existentes;
- recurso a análises de ciclo de vida para a avaliação de riscos;
- criação de uma base de dados com informação referente a SSO nas unidades, que possam facilitar o planeamento de novas instalações.

2.2.3. Revisão da literatura

No que concerne aos estudos sobre a influência da adição de outras matérias-primas a lamas e CSR's em ensaios de cogaseificação, existem várias publicações científicas encontradas que procuraram avaliar o desempenho do processo e as características dos produtos finais.

No trabalho de Peng et al. [152] misturaram-se lamas com diferentes proporções de pinho a usar em testes de cogaseificação entre 700-900 °C durante 45 s, dentro de um reator tubular horizontal. Estes autores concluíram que o excesso de humidade presente intensificou a produção de H₂ e de CO, e que o pinho aumentou o teor de voláteis. O poder calorífico máximo (11,89 MJ/kg) ocorreu a 900 °C com uma fração de pinho de 70 % na mistura.

Pinto et al. [140] realizaram ensaios num reator de leito fluidizado usando carvões fósseis misturados com lamas e alterando as condições de temperatura (750-900 °C) e de ER (0,0-0,3); o agente oxidante consistiu numa mistura de ar e de vapor de água. Observaram que o aumento do teor de lama gerou um syngas com um poder calorífico maior (até 15 MJ/Nm³) mas com uma carga superior de H₂S, HCl e NH₃; por outro lado, temperaturas e ER's mais altos favorecem a produção de mais gás e de menos carvões e alcatrões. A lixiviação de metais pesados e dos aniões SO₄²⁻ e Cl⁻ nos carvões da gaseificação foi muito fraca, o que garante uma maior segurança relativamente à sua deposição em aterro.

Na experiência executada por Hu et al. [153] foram consideradas misturas com lamas e resíduos hortícolas em testes de cogaseificação num reator tubular de quartzo com injeção de vapor de água; os parâmetros modificados foram a temperatura (750-900 °C) e a proporção entre os dois resíduos (0-100 %). O aumento do conteúdo de lama fomentou a produção de mais H₂ (máximo 37,5 % v/v), mas decrementou a produção de gás. Por outro lado, a temperatura deteve um efeito positivo quer na produção de H₂, quer no aumento do PCS (máximo 11 MJ/m³), possivelmente explicado pela redução e oxidação em vapor do elemento Fe presente na lama.

Moghadam et al. [138] utilizaram misturas com casca da semente de palma e resíduos de polietileno num teste de cogaseificação em leito fluidizado de dolomite e injeção de vapor de água; os parâmetros variados foram a temperatura (650-800 °C), a razão de vapor/resíduo (1-3) e de polietileno/resíduo (0,2 a 0,3). No final, constataram que o material polimérico promoveu a produção de mais gás e H₂ que atingiram valores máximos a 800 °C, com razões polietileno/resíduo e vapor/resíduo de 0,3 e 1, respetivamente.

Galvagno et al. [154] combinaram CDR's e refugos de madeira de choupo e de pneus num processo em forno rotativo a 850 °C durante 15 min, com introdução de vapor de água no reator. O poder calorífico do gás foi maior com os resíduos de pneus (25,3 MJ/m³) devido à acentuada presença de compostos combustíveis no gás (H₂, CH₄ e C₂H₆). O carvão proveniente da gaseificação de pneus apresentou uma área superficial significativa (620 m²/g) adequada para utilização como adsorvente de contaminantes em efluentes, enquanto o carvão do choupo exibiu boas propriedades para ser misturado com pós cerâmicos.

No estudo de Alam et al. [52] efetuou-se a cogaseificação de pinho combinado com resíduos da produção de CSR's em leito fluidizado, variando as proporções das misturas e o mineral do leito (dolomite e cal). O teste realizado com dolomite e com a mistura com 25 % m/m de pinho produziu os melhores resultados em termos de fluxo gerado e de poder calorífico do syngas (1,8 m³/kg e 9,6 MJ/m³, respetivamente). Além disso, a eficiência do processo alcançou o melhor resultado (48,6 %), enquanto a produção de contaminantes e de subprodutos foram os mais baixos.

Pio et al. [155] utilizaram misturas com pinho e péletes de CDR's em diferentes proporções para realizar ensaios de cogaseificação num gaseificador piloto de leito fluidizado (80 kW_{th}); os parâmetros de estudo foram a temperatura (785-829 °C), ER (0,21-0,36) e fração de CDR's (0-100 % m/m). No decurso dos ensaios constataram que o leito se manteve estável e não perdeu a sua fluidização, e que o incremento da proporção de CDR conduziu a uma produção superior de metano e eteno no gás, e que por consequência melhorou o poder calorífico (máximo de 6,4 MJ/m³). De uma maneira geral, a eficiência de gás frio (*cold-gas efficiency*, CGE) melhorou ligeiramente com o aumento da fração de CDR's.

Relativamente aos estudos focados na variação dos parâmetros de operação, Andrés et al. [114] comprovaram que, no caso da gaseificação de lamas, a inserção do catalisador alumina no leito do reator com controlo da temperatura (750-850 °C) e do ER (0,2-0,4) intensificou a produção de H₂, aumentou o PCI do syngas (máximo de 4,3 MJ/m³) e reduziu o nível de alcatrão (menos 42 %).

Hernandez et al. [156] executaram um teste de gaseificação com lamas dividido em dois estágios: subida da temperatura de 102 °C para 530 °C a taxas de 2 e 100 °C/s, e manutenção da temperatura a 900 °C. Os ensaios decorreram num reator tubular com fornecimento de vapor de água. No final, verificaram que as concentrações de NH₃ e de COS no syngas diminuiram comparativamente à gaseificação convencional, com especial enfoque no primeiro composto (entre -87 % a -98 %), à custa da redução do poder calorífico.

Recari et al. [19] utilizaram dois tipos de CSR's (um de natureza essencialmente lenhocelulósica e outro polimérica) num reator de leito fluido, e variaram a temperatura (750-850 °C), material do leito (sílica ou dolomite) e o agente oxidante (ar ou mistura de O₂/H₂O). Constataram que temperaturas mais altas, a utilização de dolomite e a injeção de O₂/H₂O favoreceram a produção de um gás com melhor qualidade em termos da razão H₂/CO, menor quantidade de alcatrão, maior poder calorífico e uma melhor eficiência de conversão de carbono. O CSR de base lenhocelulósica contribuiu para um melhor desempenho do processo.

Berrueco et al. [157] analisaram o efeito do ER (0,22-0,35) e da temperatura (700-850 °C) num teste em leito fluido com um CSR, e concluíram que o aumento da temperatura promoveu uma subida dos teores de H₂ e de CH₄; no entanto, o aumento do ER provocou o efeito inverso. Assistiu-se ainda à uma produção superior de gás com menos teores de alcatrão e HCl quando aqueles parâmetros aumentaram em simultâneo.

Também Recari et al. [18] efetuaram um tratamento de torrefação/carbonização de CSR a 290 °C e 320 °C, por um período de 15 min. Posteriormente, realizaram ensaios de gaseificação com amostras dos carvões produzidos num reator de leito fluidizado a 850 °C, ER de 0,3 e utilizando dois agentes oxidantes distintos (ar e O₂/vapor de água). Os resultados evidenciaram um aumento do teor de carbono fixo e uma atenuação das concentrações de oxigénio e de cloro nos carvões, após o pré-tratamento. Apesar de o poder calorífico do carvão ter melhorado a 290 °C (25 MJ/kg), foi detetada uma descida a 320 °C em virtude da perda de matéria volátil e do aumento do teor de cinzas no carvão. De uma maneira geral, a gaseificação com os resíduos torrefeitos/carbonizados geraram melhores níveis de desempenho (i.e. menos alcatrões gerados, melhores razões H₂/CO e de conversão de carbono), com produção de menos HCl no gás para o caso da utilização do carvão torrefeito a 290 °C. Porém, os níveis dos contaminantes gasosos H₂S e HCN aumentaram substancialmente.

Quanto aos estudos de avaliação tecno-económica e de impacto ambiental, Lumley et al. [158] modelaram uma unidade de gaseificação de lamas com produção de energia eléctrica a integrar numa ETAR, e compararam os proveitos obtidos com os de um processo tradicional de secagem seguida da deposição em aterro. Os autores observaram que a gaseificação é viável quando a ETAR admite caudais de águas residuais superiores a 93 dm³/s à entrada. O rendimento de produção de energia eléctrica alcançou 17 %, com um ganho económico de \$US 3,5 milhões num período de 20 anos comparativamente à solução de secagem e aterro das lamas.

Giugliano et al. [159] compararam o desempenho de três tecnologias para produção de energia eléctrica a partir de RSU's: (i) incineração; (ii) compostagem + incineração; (iii) compostagem + gaseificação + cocombustão do syngas com gás natural. Os autores verificaram que a última solução foi a mais eficaz dos pontos de vista energético (818 kWh/t de resíduos) e económico (receitas de 80 a 93 €/t de resíduos), mas ficou aquém ao nível das emissões de poluentes e de gases de efeito de estufa comparativamente às outras alternativas.

Yassin et al. [47] elaboraram uma comparação tecno-económica entre a combustão e a gaseificação de RSU's, em reatores de leito fluidizado para produção de energia elétrica. As conclusões mostraram que a opção de gaseificação foi mais atrativa em termos económicos e de eficiência relativamente à combustão, com resultados de 449-576 €/t para as despesas capitais e de 23-27 % para o rendimento energético. No entanto, são necessários incentivos financeiros governamentais para tornar a gaseificação mais atrativa para os investidores.

No seu trabalho, Luz et al. [39] analisaram a viabilidade económica de unidades de gaseificação de CSR's com produção de energia elétrica em função do número de habitantes a servir (entre 34203 e 259845 habitantes) e da taxa de depreciação económica da instalação (7,5 %, 10,58 % e 15 %). No final, concluíram que os projetos com viabilidade assumindo as taxas de depreciação anteriores foram os que são implementados em locais com mais de 34203, 60714 e 259845 habitantes, respetivamente. As unidades de maior capacidade de processamento apresentaram os melhores resultados em termos de viabilidade económica.

Outros estudos tecno-económicos focaram-se na produção de hidrogénio a partir da gaseificação de matérias-primas diferentes (e.g. resíduos lenhocelulósicos, CDR's e carvões fósseis), e por vezes com algumas variações no esquema de produção (e.g. gaseificação com reforma de sorção melhorada, e produção combinada com energia elétrica e etanol) [11,160–163]. Embora a obtenção de hidrogénio a partir da gaseificação tenha conduzido em alguns casos a rendimentos inferiores de processo relativamente a outras tecnologias como a eletrólise, as despesas de produção foram geralmente mais atrativas com valores na gama entre 0,3-10 €/kg. Estes resultados demonstram, portanto, que a produção de hidrogénio através da gaseificação tem também viabilidade e que poderá satisfazer a forte procura que se avizinha com a implementação das recentes estratégias e políticas governamentais para a descarbonização do ambiente.

Nos estudos tecno-económicos referidos foi necessário determinar os balanços mássicos e energéticos associados aos cenários analisados para apurar as respetivas viabilidades de implementação. Estes balanços foram obtidos por simulação computacional dos processos (e.g. software Aspen Plus), ou por cálculo numérico dos fluxos produzidos e consumidos de massa ou energia admitindo um conjunto de dados de operação pré-estabelecidos (e.g. rendimentos de conversão energética, potências consumidas e conteúdo energético dos resíduos). A viabilidade económica dos cenários foi determinada e comparada recorrendo a um ou mais indicadores em simultâneo como o valor atual líquido (VAL), taxa interna de rendibilidade (TIR), preço mínimo de venda do produto, custo de fabricação do produto, custo capital fixo e receitas produzidas [11,39,47,158–163].

Para providenciar uma ideia relativa aos investimentos aplicáveis em unidades de gaseificação de resíduos urbanos (RSU, CDR ou CSR) com vista à produção de energia ou de hidrogénio, a Tabela 2.8 mostra alguns dados sobre instalações existentes ou projetadas ou, no caso de tal não ser possível, os dados obtidos de estudos tecno-económicos prévios. Deve-se ressaltar que os resultados destes últimos estudos podem estar sujeitos a incertezas e a dependências das suposições iniciais que foram formuladas.

Tabela 2.8 - Valores de investimento para unidades de gaseificação com produção de energia ou de hidrogénio [11,137,164–166].

Localização	Produto final	Caraterísticas	Investimento (M€)
Varnåmo (Suécia)	Calor e energia elétrica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Configuração: gaseificação em leito fluidizado circulante, filtração, combustão e produção combinada de calor e energia elétrica (turbinas a gás e vapor). ▪ Matéria-prima: estilha e péletes de madeira, palha e CDR. ▪ Potência à entrada: 18 MW. ▪ Potência à saída: 9 MW_{th} (para aquecimento doméstico) e 6 MW_e (para rede pública). 	25
Lahti (Finlândia)	Calor e energia elétrica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Configuração: gaseificação em leito fluidizado circulante, filtração, combustão e produção combinada de calor e energia elétrica (turbina a vapor). ▪ Matéria-prima: CSR. ▪ Fluxo mássico e potência à entrada: 250000 t/ano, 160 MW. ▪ Potência à saída: 90 MW_{th} (para aquecimento doméstico) e 50 MW_e (para a rede pública). 	160
Vero Beach (EUA)	Energia elétrica e etanol	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Configuração: gaseificação, limpeza e produção de energia elétrica e etanol (por fermentação e destilação). ▪ Matéria-prima: resíduos vegetais e RSU's. ▪ Fluxo mássico à entrada: 300 t/d. ▪ Potência elétrica à saída: 6 MW_e (para a rede pública). ▪ Produção de etanol: 3,47 m³/h (para transportes). ▪ Estado atual: desativada. 	108
(estudo tecn-económico de Wang et al. [11])	Hidrogénio	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Configuração: pirólise, gaseificação e reação <i>water-gas shift</i>. ▪ Matéria-prima: CDR. ▪ Fluxo mássico à entrada: 1500-2500 t/h. 	220-250
(estudo tecn-económico de Siew e Phan [166])	Hidrogénio	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Configuração: gaseificação a vapor, remoção de gases ácidos, reação <i>water-gas shift</i> e adsorção por oscilação da pressão. ▪ Matéria-prima: refugos do tratamento de resíduos recicláveis. ▪ Fluxo mássico à entrada: 2 t/h. ▪ Fluxo mássico à saída: 0,31 t/h. 	17

No que diz respeito ao impacto ambiental provocado pela gaseificação dos resíduos, diversos trabalhos confirmaram a presença de metais pesados em níveis significativos nas cinzas e carvões oriundos das lamas ou dos CSR's (e.g. Zn, Cr e Ni) [108,109,167]. Estes elementos nocivos constituem uma ameaça para o ambiente e inviabilizam a utilização dos carvões em solos agrícolas por ultrapassarem os limites definidos em legislação, designadamente o Decreto-Lei 103/2015 (>100 mg/kg). Todavia, existem várias possibilidades para a valorização destes carvões, como por exemplo em processos de descontaminação de efluentes ou na conversão catalítica dos alcatrões durante a gaseificação (devido à presença de Fe) [43,108]. Outras alternativas incluem a incorporação dos carvões em materiais para a construção civil, como tijolos, telhas e betões [45,154].

Os alcatrões produzidos a partir da gaseificação de lamas e de CSR's foram também analisados em alguns trabalhos nos quais se demonstrou a existência de compostos nocivos de natureza orgânica (HAP's, fenóis e furanos) e inorgânica (metais pesados como Zn, Cu e Cr) [108–111]. Tal composição representa uma ameaça para o ambiente e para a saúde, sendo necessário proceder-se a tratamentos adequados para a respetiva descontaminação ou valorização; o segundo caminho contribuirá para um processo mais sustentável e, eventualmente, para uma possível redução de recursos e custos do processo.

Heineken et al. [168] propuseram e validaram um modelo para avaliar o efeito da recirculação de alcatrões durante a gaseificação de biomassa em leito fluidizado, no qual o subproduto é recuperado do gás por condensação e injetado no reator. Estes autores concluíram que a medida pode aumentar a eficiência e o poder calorífico do gás, diminuindo o teor de alcatrão e de fuligem gerados; contudo, a temperatura no reator pode baixar. Outras alternativas como a extração de compostos orgânicos por destilação e extração (e.g. naftaleno e fenóis) também foram sugeridas [42].

Em jeito de síntese, a cogaseificação de lamas ou de CSR's com outros resíduos lenhocelulósicos melhora a qualidade do syngas obtido uma vez que este passa a ser produzido em maior quantidade, para além de melhorar os conteúdos de hidrogénio e o poder calorífico. Isto prova a influência benéfica da conjugação de materiais de natureza diferente ao invés de se utilizar resíduos isolados. A utilização de catalisadores como a alumina e a dolomite, a injeção de vapor de água e as temperaturas mais altas são parâmetros que beneficiam a gaseificação em termos da qualidade do syngas gerado, designadamente no que se refere à composição em hidrogénio, poder calorífico, eficiência de conversão e redução dos teores de alcatrões e de HCl. Também se demonstrou que a gaseificação pode registar uma melhor viabilidade económica e energética comparativamente a outros processos tradicionais como a combustão, quando o syngas produzido é utilizado para conversão energética ou até para produzir hidrogénio. Por último, os carvões e alcatrões produzidos podem ser valorizados para outros propósitos em vez de serem eliminados, melhorando globalmente a viabilidade e a sustentabilidade da tecnologia.

Apesar de se ter identificado muitos trabalhos relacionados com a cogaseificação de materiais, ainda não foram encontrados estudos focados na utilização simultânea de lamas e de CSR's oriundos de RSU's e de RCD's. O estado da arte revela, no entanto, que esta solução poderá apresentar benefícios comparativamente à utilização dos resíduos individuais, atribuindo-lhe assim uma dimensão inovadora por duas razões:

- equilibrar os pontos fracos apresentados por cada resíduo (maiores teores de azoto e de cinzas nas lamas, e elevada heterogeneidade e de concentração de cloro nos CSR's);
- atribuir uma solução energética para dois fluxos de resíduos em simultâneo.

2.3. Adsorção de poluentes aquosos com carvões de gaseificação

2.3.1.Princípios básicos

As águas residuais oriundas da atividade urbana e industrial tratadas nas ETAR's constituem uma ameaça para a saúde humana e para os ecossistemas, quer pela quantidade com que são produzidas, quer pela presença de substâncias nocivas. Por observação da Figura 2.10, a produção de águas residuais ao nível nacional assumiu valores significativos entre 2015-2018 (média de $641,2 \times 10^6$ m³/ano, equivalente a uma produção média anual de 62 m³/(ano.capita)) [169].

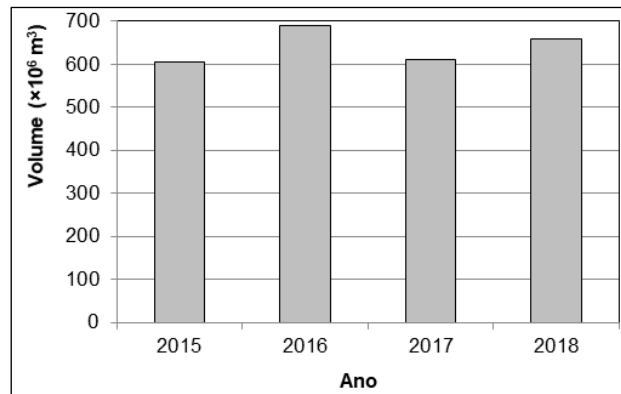


Figura 2.10 - Águas residuais drenadas em Portugal continental, entre 2015-2018 [169].

Subentende-se, assim, a necessidade de uma gestão apropriada destes efluentes nas ETAR's, que devem estar preparadas para admitir quantidades significativas. Estes factos implicam a implementação de processos de descontaminação com menores custos para manter a sustentabilidade tecno-económica das ETAR's.

Do mesmo modo, os lixiviados produzidos nos aterros como resultado da penetração de água através dos resíduos depositados e que arrasta consigo produtos resultantes da decomposição constituem um sério risco para o ambiente circundante e para a saúde pública [170]. Tendo em conta que em Portugal, para o ano de 2018, foram depositados $2,539 \times 10^6$ t de resíduos municipais em aterro e que por cada kg de resíduo são gerados entre 1,9-9,5 kg de lixiviado, estima-se que a massa total deste efluente fixou-se entre $4,8 \times 10^6$ t e $24,1 \times 10^6$ t [171]. A quantidade de lixiviado a tratar é, por isso, significativa.

No caso particular dos efluentes provenientes de indústrias têxteis, de papel e de plástico, existe uma carga relevante de corantes rejeitados como o azul-de-metileno e o laranja de metilo. Estes corantes classificam-se como compostos orgânicos altamente resistentes e nocivos que, mesmo em pequenas quantidades (<1 ppm), degradam a aparência estética da água e propiciam o surgimento de doenças como o cancro [172,173]. A remoção desses compostos para garantir o equilíbrio dos parâmetros químicos e uma descarga segura nos recursos naturais surge assim como uma ação importante a implementar. Atualmente, a descontaminação dos efluentes têxteis pode ser conduzida por métodos químicos (e.g. coagulação, floculação, processos oxidativos e degradação fotoquímica), biológicos (e.g. tratamentos aeróbios, anaeróbios e anóxicos) e físicos (e.g. filtração e adsorção) [174].

Também o lixiviado de aterro possui uma grande carga orgânica biodegradável combinada com teores significativos de compostos inorgânicos tóxicos. Os níveis de carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio a 5 dias (CBO₅), pH e teores de cloro e metais pesados são considerados altos para que possam ser descarregados nos recursos aquáticos, e variam de acordo com a idade do aterro [170]. Na Tabela 2.9 apresentam-se os valores para estes parâmetros químicos associados aos lixiviados de aterro e os respetivos limites legais definidos através do Decreto-Lei n.º 236/98.

Tabela 2.9 - Parâmetros químicos para o lixiviado de aterro e valores limite de emissão definidos em legislação (Decreto-Lei n.º 236/98) [170,175].

Parâmetro	Valor típico para lixiviado	Valor limite legal
pH	6,8-8,5	6,9 - 9,0
CQO (mg/L)	190-7160	150
CBO ₅ (mg/L)	6-984	40
Cor	-	Sem cor numa diluição de 1:20
Cloretos (mg/L)	130-2620	1
Metais pesados (mg/L)	0,07-13,39	0,05-2,00
Azoto total (mg/L)	120-4027	15

De acordo com estes valores, verifica-se que em praticamente todos os parâmetros o lixiviado encontra-se acima dos limites legais, implicando nitidamente a introdução de tratamentos de descontaminação adequados.

A descontaminação dos lixiviados pode efetuar-se através de processos de natureza física, química ou biológica, como a sedimentação, filtração por membranas ou lagoas de depuração, nos quais os contaminantes orgânicos e inorgânicos podem ser degradados por oxidação ou depositados no fundo. Contudo, estes processos apresentam o inconveniente de se desencadarem a um ritmo vagaroso, de emitirem maus odores e de poderem contaminar solos e recursos aquíferos. Além disso, tornam-se menos eficientes para os lixiviados com maior idade [176]. Nestas circunstâncias, torna-se evidente a implementação de novas soluções com vista a tratar esse resíduo de uma forma eficiente e com um menor impacto ambiental.

Uma das possibilidades para a remediação de efluentes consiste na utilização de processos de adsorção, onde um material granulado (adsorvente) é introduzido para capturar os contaminantes presentes (adsorvatos) através do estabelecimento de ligações físicas e químicas ao longo das superfícies das partículas. Este efeito torna-se possível quando o adsorvente satisfaz um conjunto de critérios relativos a propriedades estruturais, designadamente uma porosidade e área superficial elevadas, e uma densidade adequada de grupos funcionais como as aminas, carboxilos e hidroxilos [134,173]. A adsorção tem sido encarada como uma forma interessante para a despoluição de efluentes devido ao baixo custo de implementação e à eficácia de remoção apresentada [174].

Os mecanismos de adsorção envolvidos na retenção dos contaminantes dependem da sua natureza orgânica ou inorgânica. Uma súpula desses mecanismos encontra-se na Figura 2.11.

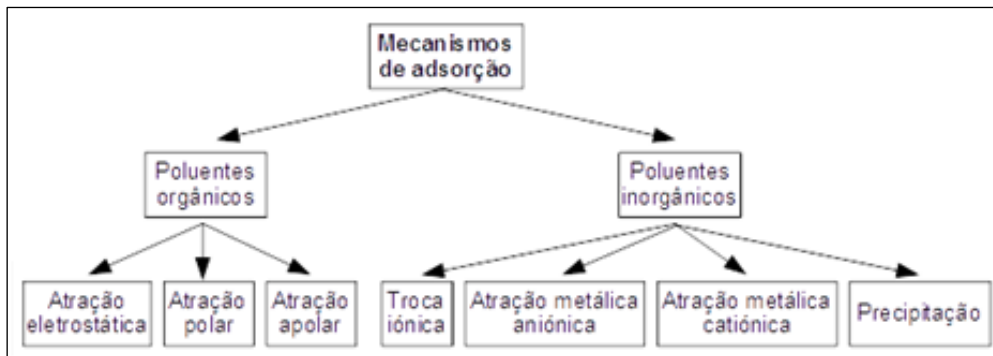


Figura 2.11 - Tipologia dos mecanismos de adsorção de contaminantes (adaptado do texto de [177]).

No caso da adsorção de poluentes orgânicos, a atração eletrostática desenvolve-se devido à predominância de uma carga elétrica no adsorvente que favorece a atração de poluentes com carga positiva. A atração polar ocorre entre grupos funcionais que contenham oxigénio ou hidrogénio nas extremidades, capazes de reter moléculas orgânicas de natureza polar; já na atração apolar, os poluentes fixam-se em pontos hidrofóbicos do adsorvente.

No que concerne aos poluentes inorgânicos, pode suceder que um metal pesado seja substituído por um elemento metálico (K^+ ou Na^+) ligado a um grupo funcional do adsorvente, razão pela qual se designa este mecanismo por troca iônica. Grupos funcionais à superfície que contenham iões H^+ ou O^- apresentam potencial para reter contaminantes metálicos aniônicos ou catiónicos, dando origem a atrações metálicas aniônicas ou catiónicas, respetivamente. No processo de precipitação, os contaminantes metálicos combinam-se com moléculas ou elementos localizados à superfície do adsorvente (por exemplo, os iões Hg^{2+} combinam-se com o OH^- e Cl^- para criar precipitados de $Hg(OH)_2$ ou $HgCl_2$) [177].

O desempenho do processo de adsorção encontra-se condicionado pelos seguintes parâmetros:

- área específica de adsorção: reporta-se à superfície total do adsorvente que efetivamente está disponível para captura dos contaminantes. As superfícies mais porosas e irregulares tendem a promover melhor o processo, assim como uma maior densidade de micróporos (i.e. poros com dimensões <2 nm);
- propriedades físicas e químicas do adsorvato: os contaminantes com maior peso molecular e com mais grupos funcionais com ligações duplas ou elementos halogenados possuem uma maior tendência para serem facilmente capturados. Ademais, a presença de ramificações na estrutura química do adsorvato e de anéis aromáticos facilitam o processo. Se o adsorvato apresentar uma solubilidade elevada no meio aquoso haverá maior dificuldade para que a adsorção decorra, pois as interações entre o adsorvato e as moléculas de água tornam-se mais fortes;
- pH do meio aquoso: este parâmetro detém uma influência que está dependente do tipo de adsorvente utilizado. O carvão ativado, por exemplo, apresenta grupos superficiais com uma carga elétrica predominantemente negativa e que é neutralizada quando o pH é mais baixo, situação em que a

adsorção deixa de se tornar viável. Desta forma, os adsorventes com carga positiva necessitam de meios aquosos com menor pH para apresentarem um melhor rendimento de retenção, e vice-versa;

- temperatura: o efeito deste parâmetro não é fácil de prever, uma vez que está intimamente ligado à natureza do adsorvente e do adsorvato. Se, por um lado, uma temperatura superior favorece a difusão do adsorvato no meio líquido e o conseqüente contacto com o adsorvente (aumentando a probabilidade de ser capturado), por outro lado temperaturas mais baixas promovem as reações químicas de adsorção por serem de natureza exotérmica; assim, o efeito da temperatura deverá ser avaliado caso a caso [178];
- tempo de contacto e agitação do meio aquoso: estes dois parâmetros favorecem a adsorção pois aumentam as hipóteses de se estabelecer o contacto entre o adsorvente e o adsorvato, já comprovado por alguns estudos [179–182].

A massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é definida por capacidade de adsorção, sendo usada para efeitos de comparação entre as eficácias dos vários adsorventes em processos de remediação. A capacidade de adsorção (q_t) pode assim ser expressa na unidade $\text{kg}_{\text{adsorvato}}/\text{kg}_{\text{adsorvente}}$. Existem modelos matemáticos para prever a cinética do processo de adsorção a dois níveis:

- variação instantânea da capacidade de adsorção q_t com o tempo t (i.e. $q_t(t)$);
- variação da capacidade de adsorção q_t com a concentração do adsorvato, em regime de equilíbrio C_e (i.e. $q_t(C_e)$).

No primeiro caso, a capacidade de adsorção instantânea define-se pelas expressões de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem através das Equações (1) e (2), respetivamente.

$$q_t = q_{e\text{ PPO}}(1 - e^{-k_{\text{PPO}} \cdot t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_{e\text{ PSO}}^2 \cdot k_{\text{PSO}} \cdot t}{1 + q_{e\text{ PSO}} \cdot k_{\text{PSO}} \cdot t} \quad (2)$$

Nestas expressões, q_t é a capacidade de adsorção instantânea (em g/kg), $q_{e\text{ PPO}}$ e $q_{e\text{ PSO}}$ são as capacidades de adsorção no estado de equilíbrio para as equações de pseudo-primeira e de segunda ordem, respetivamente (em g/kg), k_{PPO} e k_{PSO} são as constantes de incremento das equações de pseudo-primeira e segunda ordem (em min^{-1} e $\text{kg}/(\text{g} \cdot \text{min})$, respetivamente), e t é o instante de tempo para o cálculo (min) [183,184]. A capacidade de adsorção instantânea evolui até alcançar um valor de equilíbrio (q_e) que indica o ponto de saturação do adsorvente; nestas condições, a área específica de adsorção está completamente preenchida. Um exemplo para as curvas da cinética de adsorção utilizando CDR carbonizado como adsorvente é ilustrado na Figura 2.12.

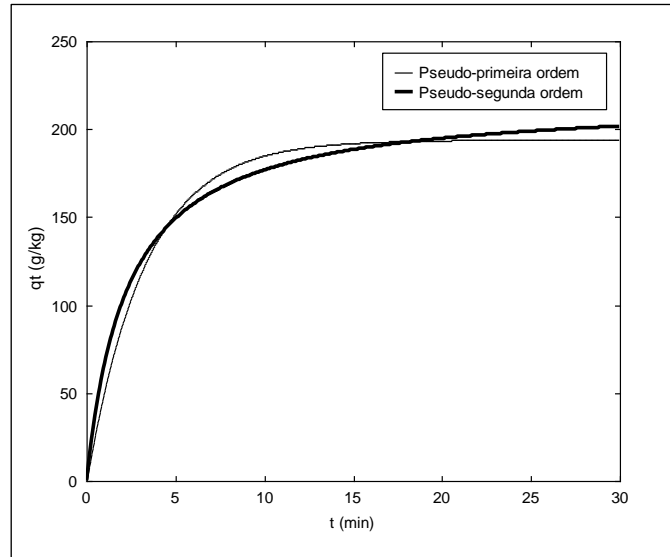


Figura 2.12 - Cinética de adsorção do corante azul-de-metileno utilizando CDR carbonizado como adsorvente, recorrendo aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem ($q_e PPO = 194 \text{ g/kg}$; $q_e PSO = 217 \text{ g/kg}$; $k_{PPO} = 0,308 \text{ min}^{-1}$; $k_{PSO} = 2,03 \times 10^{-3} \text{ kg/(g.min)}$) (adaptado de [183]).

A seleção do modelo que melhor descreve o comportamento de adsorção é realizada a partir da concordância com os dados experimentais, embora se tenha verificado que a equação de pseudo-segunda ordem é a que melhor se ajusta para uma gama superior de adsorventes [184]. Esta equação apresenta ainda a vantagem de dispensar a determinação da capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) por métodos de tentativa e erro, e além disso é válida para tempos de contacto maiores [185].

Para a modelação da capacidade de adsorção em função da concentração de adsorvato no equilíbrio podem ser utilizadas as isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich*. Enquanto na primeira se assume que o adsorvato preenche a superfície do adsorvente numa única camada homogénea, na segunda supõe-se a formação de várias camadas ao longo da superfície aglomeradas por interações entre as moléculas. As expressões que definem as isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* são referidas nas Equações (3) e (4), respetivamente [183].

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_{m,L} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (4)$$

Nestas equações, q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio (em g/kg), C_e é a concentração de contaminante na solução em equilíbrio (em g/m³), K_L e K_F são as constantes de *Langmuir* e de *Freundlich* (em m³/g e $\frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{g}}\right)^{\frac{1}{n_F}}$, respetivamente), $q_{m,L}$ é a massa total de contaminante adsorvida numa única camada (g/kg), e $\frac{1}{n_F}$ é uma constante associada à intensidade de adsorção. Na Figura 2.13 ilustra-

se o aspeto das curvas isotérmicas para o estudo de adsorção do corante azul-de-metileno pelo CDR carbonizado.

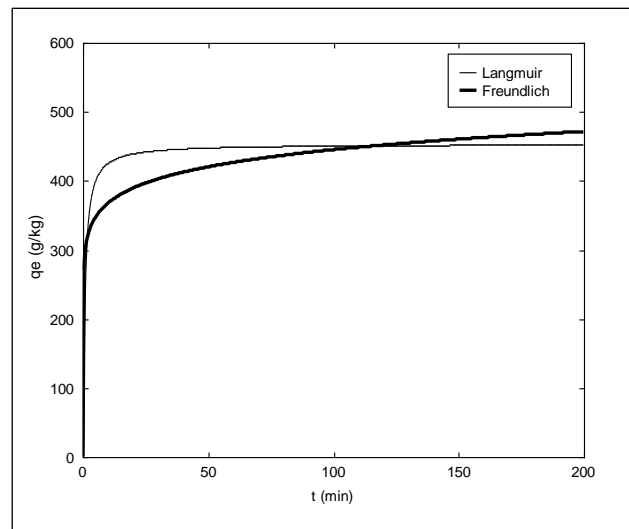


Figura 2.13 - Isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* para a adsorção de azul-de-metileno em CDR carbonizado ($K_L = 1,58$

$$\text{m}^3/\text{g}; q_{m,L} = 454 \text{ g/kg}; K_F = 304 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{g}}\right)^{\frac{1}{n_F}} \text{ e } \frac{1}{n_F} = 0,0829) \text{ (adaptado de [183]).}$$

Habitualmente, os tratamentos de adsorção são classificados como terciários, vindo depois dos de natureza física (primários) e biológica (secundários). O processo de adsorção pode integrar uma sequência de colunas preenchidas com adsorvente ligadas em série e por onde passa o efluente, estando dimensionadas para que a remoção dos poluentes se realize de forma a cumprir os requisitos legais [186].

O carvão ativado em pó ou em grão é preparado a partir do carvão fóssil, madeira, lenhite, casca de coco ou noz e materiais poliméricos sintéticos, constituindo um dos adsorventes com maior utilização devido à elevada porosidade, resistência térmica e área superficial. Esta última propriedade pode superar $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ e atingir capacidades de adsorção até 980 mg/g para o corante azul-de-metileno [173,187]. Estes carvões são produzidos por uma sequência de operações que inclui desidratação, carbonização a $400\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma técnica de ativação suplementar, que pode ser de natureza térmica (submissão a mais de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ numa atmosfera de vapor ou CO_2) ou de natureza química (imersão num banho com H_2PO_4 , KOH ou ZnCl_2). É possível uma reutilização destes carvões até cerca de 30 vezes, bastando introduzi-los num meio com vapor de água a $930 \text{ }^\circ\text{C}$, o que constitui uma vantagem fulcral a favor desses materiais [178,186]. Todavia, a utilização de matérias-primas provenientes de fontes naturais esgotáveis (nomeadamente o carvão fóssil), os requisitos energéticos para a respetiva preparação e os preços altos de comercialização têm fomentado o aparecimento de numerosos estudos onde se consideram matérias-primas alternativas, em particular os que derivam de resíduos lenhocelulósicos, agropecuários e municipais. Estas soluções, além de serem economicamente mais acessíveis, potenciam a valorização

de um recurso residual que de outra forma seria desaproveitado e causador de problemas ambientais [24,173,183].

Os carvões resultantes da carbonização, pirólise e gaseificação podem ser sujeitos a técnicas de ativação com vista a melhorar as propriedades adsorventes. Estas técnicas agrupam-se em quatro categorias:

- ativação química: consiste na impregnação de um agente ativante na superfície do adsorvente que promove a formação de grupos funcionais (aminas, carboxilos e hidroxilos) e o aumento da porosidade superficial. Estes agentes incluem compostos acídicos ou alcalinos como o H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_2O_2 , KOH e metanol acidificado. Outros agentes ativantes foram igualmente avaliados para utilização como os surfatantes (e.g. cloreto de cetilpiridínio, que adsorve contaminantes aniônicos), óxidos metálicos (e.g. Fe_3O_4 , que captura compostos aromáticos) e nanotubos de carbono (o carvão é imerso numa solução com nanotubos carbónicos contendo grupos carboxílicos, seguido de um processo de pirólise);
- ativação física: o material é submetido a um processo de pirólise ou gaseificação entre 400-800 °C, numa atmosfera de vapor de água ou de CO_2 que contribui para o incremento da porosidade;
- introdução de óxidos de minerais: o material é pirolisado juntamente com compostos argilosos, como a caulinita e óxidos de ferro;
- modificação magnética: introduzem-se elementos à base de ferro seguido de um processo de pirólise, que confere propriedades magnéticas ao carvão úteis para o separar do efluente tratado com o auxílio de um campo magnético incidente. No entanto, pode-se correr o risco de reduzir a área superficial [134].

A Tabela 2.10 apresenta uma comparação entre as áreas superficiais e os volumes dos poros de alguns carvões lenhocelulósicos, nos estados bruto e após ativação. A aplicação de processos de ativação permitiu obter melhorias consideráveis em ambos os parâmetros, que podem ultrapassar 200 % e 600 % relativamente aos valores originais, respetivamente.

Tabela 2.10 - Área superficial e volume dos poros de carvões lenhocelulósicos sem e com tratamentos de ativação (adaptado de [134]).

Biocarvão		Casca arroz	Resíduo chá	Caule algodão	Bambu	Pinho
Método ativação		KOH	Vapor água	Vapor CO_2-NH_3	Pirólise com argilas	Impregnação MnO
Área superficial	Original (m^2/g)	34,4	342,2	224,0	375,5	209,6
	Modificada (m^2/g)	117,8	576,1	351,0	408,1	463,1
	Aumento (%)	+242,4	+68,4	+56,7	+8,7	+120,9
Volume poro	Original (mm^3/g)	28	22	70	-	3
	Modificada (mm^3/g)	73	109	130	-	22
	Aumento (%)	160,7	+395,5	+85,7	-	+633,3

Efetivamente, as operações de modificação química dos carvões foram amplamente investigadas na literatura por permitirem a captura de uma faixa superior de contaminantes, mas é importante avaliar o impacto ambiental causado pela utilização de precursores de natureza nociva para a produção desses carvões (e.g. CDR), e que deve ser minimizado [134].

As cinzas resultantes da combustão de biomassa como a casca de arroz, madeira e bagaço apresentam igualmente uma boa capacidade para a adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, tais como os metais pesados, fenóis, HAP's, pesticidas e corantes. As razões por detrás desta capacidade de remediação são as seguintes:

- elevada área superficial das partículas (entre 8-300 m²/g; as cinzas do carvão fóssil possuem um valor médio de apenas 3,1 m²/g);
- menos custos de preparação relativamente ao carvão ativado;
- presença de grupos funcionais na superfície à base de oxigénio (e.g. carboxilos, hidroxilos e fenólicos), que favorecem a captura de metais em meio aquoso por mecanismos de troca iónica;
- presença de minerais como a calcite, o quartzo e a caulinita que detêm uma carga negativa em condições alcalinas, permitindo a retenção de metais pesados;
- a existência de óxidos alcalinos, hidróxidos e carbonatos possibilita a captura de enxofre [188].

Tendo em consideração o exposto, os carvões e as cinzas obtidos de resíduos lenhocelulósicos através da gaseificação e da combustão apresentam um elevado potencial de valorização como adsorventes em operações de remediação de efluentes, como as águas residuais provenientes de indústrias têxteis e os lixiviados de aterro. Esta solução contribui para uma melhor sustentabilidade dos dois processos termoquímicos, para o aproveitamento de recursos residuais e para a minimização do encaminhamento de resíduos para aterro.

Por outro lado, a utilização de recursos fósseis para a produção de carvão ativado entra em competição com a aplicação intensiva dos mesmos para assegurar as necessidades energéticas mundiais, prevendo-se que num futuro próximo se encontrem no limite de exaustão. Assim, a utilização dos carvões e das cinzas provenientes de resíduos biomássicos minimiza o recurso a matérias-primas fósseis para a produção de carvão ativado, sendo também uma solução mais viável ao nível económico.

2.3.2.Revisão da literatura

Diversos estudos focados na utilização de carvões para a remediação de efluentes utilizaram matérias-primas baseadas em frações lenhocelulósicas sujeitas a tratamentos térmicos e de ativação. Entre estes materiais encontram-se a casca de amendoim, pinho, palha de trigo, algodão, espiga de milho e bagaço da cana-de-açúcar [134,187]. Na Tabela 2.11 expõem-se as condições de preparação e os resultados de adsorção de alguns carvões lenhocelulósicos durante os testes de captura de corantes; estão

também incluídos os resultados para o carvão ativado comercial oriundo do carvão fóssil, para uma análise comparativa.

Tabela 2.11 - Condições de preparação e resultados de adsorção para alguns carvões lenhocelulósicos [187,189–194].

Matéria-prima	Método preparação	Corante	pH	Concentração corante	Tempo contacto	Capacidade adsorção
Carvão ativado comercial	-	Azul básico 9	7,4	100 a 400 mg/L	1,5 h	980 mg/g
Carvão ativado comercial	Ativação em vapor.	Vermelho básico 46	-	30 a 250 mg/L	2 h	1026 mg/g
Casca arroz	Carbonização a 500 °C e 2,5 h.	Azul ácido	-	1 a 50 ppm	10 h	50 mg/g
Espiga milho	Carbonização a 450 °C e ativação em vapor a 750-840 °C	Azul ácido 25	4,1	-	-	1060 mg/g
Pinho	Carbonização a 550 °C e ativação a 900 °C, ambos em vapor e por 4 h.	Azul ácido 264	6,4	-	5 d	1176 mg/g
Casca coco	Carbonização a 300 °C e ativação em vapor a 700 °C.	Azul básico 9	7,2	100 a 400 mg/L	1,5 h	278 mg/g
Bagaço cana-de-açúcar	Pirólise a 500 °C por 30 min, e ativação em ZnCl ₂ .	Laranja ácido 10	-	5 a 25 mg/L	20 h	6 mg/g
Casca semente algodão	Ativação em H ₂ SO ₄ e aquecimento a 80 °C por 24 h.	Vermelho ácido 114	-	-	8 h	154 mg/g
Espiga milho	Carbonização a 450 °C por 2 h e ativação em vapor a 750-840 °C	Vermelho básico 22	4,1	-	-	790 mg/g
Caroço ameixa	Carbonização a 450 °C por 2 h e ativação em vapor a 750-840 °C	Vermelho básico 22	4,1	-	-	710 mg/g

A variabilidade das capacidades de adsorção explicou-se pela natureza dos resíduos de origem, condições de execução dos testes e métodos de preparação. Efetivamente, obtiveram-se resultados de adsorção próximos e por vezes até melhores do que os do carvão ativado comercial, como foram os casos da espiga de milho e do pinho. No entanto, é preciso ter em conta que os resultados mostrados foram obtidos em condições distintas de pH do meio, concentração de corante, tempo de contacto e tipo de corante. De um modo genérico, foi possível constatar que a utilização de tratamentos térmicos a altas temperaturas (≥ 700 °C) favorece as capacidades de adsorção dos carvões, o que indicia que os produtos sólidos obtidos da gaseificação e da combustão executados em condições térmicas severas também possam apresentar desempenhos similares.

Relativamente a trabalhos focalizados na remediação de efluentes utilizando cinzas da combustão de biomassa, Chen et al. [195] investigaram o desempenho de adsorção de iões Pb²⁺ recorrendo a um adsorvente preparado com cinzas de biomassa (casca de arroz, estilha de madeira e lamas), carvões da gaseificação de carvão fóssil e lama. Este composto foi sujeito a um tratamento térmico preliminar a 480 °C e a uma sinterização a 1060 °C durante 15 min, de acordo com os resultados providenciados por uma metodologia de superfície de resposta. Os autores constataram que o adsorvente alcançou uma

eficiência de adsorção de 99,9 % e que o mesmo pode ser reutilizado até 6 vezes com uma boa eficiência de descontaminação.

Range e Hawboldt [196] testaram a adsorção de tioissais utilizando cinzas da combustão de resíduos lenhocelulósicos (madeiras, madeiras de RCD's e serradura) combinados com lamas secas e óleo residual. No decorrer dos testes foi avaliado o efeito do pH do meio (2-9), da temperatura (5-35 °C) e da concentração de adsorvente (20-80 g/L). Em termos de resultados, obtiveram-se capacidades de remoção entre 24-48 mg/g de cinza, equivalente a uma eficiência de remoção de 32 %. Os valores de pH ácidos contribuíram para um melhor desempenho de adsorção. O adsorvente testado registou também um bom potencial para a retenção de outros contaminantes como o Se.

Trivedi et al. [197] realizaram testes de adsorção com dois produtos derivados de resíduos de palha de trigo (cinzas de combustão e carvões de pirólise a 650 °C, 2 h), avaliando a retenção de um herbicida (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) com variação dos seguintes parâmetros: dosagens de adsorvente e de adsorvato, tempo de contacto e nível de pH. Os resultados mostraram que os modelos de *Langmuir* e de pseudo-segunda ordem descreveram melhor a concentração de adsorvato em equilíbrio e a capacidade de adsorção instantânea, respetivamente. As cinzas de combustão registaram um desempenho superior face aos carvões de pirólise, com uma capacidade de adsorção de 1,89 mg/g.

No trabalho de Roy et al. [198] estudou-se a adsorção do corante violeta cristal recorrendo a cinzas da combustão de biomassa como adsorvente, e modificando os seguintes parâmetros: concentração de corante (50-200 mg/L), concentração de adsorvente (4-80 g/L), tempo de contacto (2-45 min) e velocidade de agitação do meio aquoso (140-170 rpm). Os resultados ótimos atingiram uma eficiência de remoção de 99,99 % nas condições de 20 min para o tempo de contacto, 160 rpm para a agitação, e 14 g/L para a dose de adsorvente.

Mor et al. [199] ensaiaram o uso de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar num tratamento de adsorção de azoto amoniacal presente num lixiviado de aterro, com variação da dose de adsorvente (2-60 g/L), pH (2-12) e temperatura do meio (20-60 °C). Foi possível obter uma eficiência de remoção e uma capacidade de adsorção do contaminante de 60 % e 0,31 mg/g, respetivamente, para as condições ótimas de teste de 20 g/L para a dose de adsorvente e 180 min para o tempo de contacto. Os modelos de monocamada *Langmuir* e de pseudo-segunda ordem descreveram melhor o processo de adsorção, sendo esta espontânea e endotérmica por natureza.

Passando para publicações sobre ensaios de adsorção com carvões de gaseificação oriundos de resíduos lenhocelulósicos, Kilpimaa et al. [200] avaliaram a remoção de fosfatos e nitratos utilizando dois tipos de materiais: um carvão proveniente da gaseificação de estilha de madeira, e outro com a mesma origem mas sujeito a um pós-tratamento de ativação utilizando diferentes agentes gasosos (CO ou CO₂), temperaturas (600-800 °C) e tempos de tratamento (1-3 h). Nos estudos de adsorção alterou-se o pH do meio aquoso (4-8) e a concentração de adsorvente (10-140 mg/L). Os autores observaram que o carvão sujeito à ativação (com CO₂ a 800 °C durante 3 h) registou uma capacidade de adsorção de fosfatos superior à do carvão ativado comercial, com uma eficiência de remoção de 62 %. Estes

resultados ocorreram a um pH de 6 e com uma concentração de adsorvato de 20 mg/L; contudo, a adsorção de nitratos foi sempre superior com o carvão ativado comercial. Os modelos de pseudo-segunda ordem e de *Langmuir* descreveram melhor a capacidade de adsorção instantânea e a concentração de adsorvato em equilíbrio, respectivamente.

Back et al. [201] recorreram a um carvão oriundo da pirólise de abeto (500 °C, 25 min) seguido de uma gaseificação em duplo estágio (primeiro a 850 °C e depois a 700 °C) para efetuar testes de adsorção de micropoluentes orgânicos. Foram obtidas eficiências de remoção de 90 % com concentrações de adsorvente de 60 mg/L, e concluiu-se que o processo de adsorção ocorreu sobretudo devido a interações hidrofóbicas e do tipo π , assim como através dos poros no adsorvente.

Ravenni et al. [202] testaram a adsorção de corantes catiónicos e aniônicos (azul de metileno e amaranço) utilizando dois tipos de carvões: um primeiro resultante da gaseificação de estilha de madeira, e um segundo produzido pela pirólise de lama (650 °C, 30 min) seguida de uma ativação em vapor de água (650-900 °C). No decurso dos testes, observaram que o carvão da gaseificação apresentou os melhores resultados em termos de eficiência de remoção para os dois tipos de corantes (100 % para o azul de metileno e 90 % para o amaranço).

Embora não tenham sido encontrados trabalhos sobre adsorção de contaminantes usando carvões de gaseificação provenientes de resíduos com frações poliméricas (e.g. CDR's e RSU's), alguns consideraram a utilização desses resíduos na forma carbonizada para serem testados em processos de remediação de efluentes. Nakagawa et al. [64] efetuaram a carbonização de CDR's a 500 °C por 1 h, seguido de um tratamento de ativação em vapor de água a 850 °C e até 4 h. Os carvões foram depois sujeitos a um banho com HNO₃ e HCl. O produto final apresentou uma área superficial de 289 m²/g e uma volumetria dos poros de 646 m³/g, tendo ainda constatado que o aumento da taxa de variação da temperatura contribuiu para a redução da área superficial.

Wu et al. [183] procederam a uma carbonização de CDR's a 450 °C por 1,5 h, seguida de uma ativação química (em banho de NaOH) e térmica (a 780 °C por 1 h). No final, observaram um aumento da área superficial e da porosidade quando as quantidades de NaOH foram maiores. As capacidades de adsorção de corantes oscilaram entre 120-400 mg/g para o azul ácido 74 e entre 200-480 mg/g para o azul-de-metileno.

Ariyadejwanich et al. [203] carbonizaram fragmentos de borracha de pneus a 500 °C, imergindo-os em seguida numa solução de HCl durante um dia e sujeitando-os a uma ativação térmica com vapor de água a 850 °C. Os carvões obtidos registaram uma volumetria de poros e uma área superficial de 1,6 cm³/g e 1119 m²/g, respectivamente. As capacidades de adsorção do corante preto 5 (0,5-1 g/g) foram superiores às do carvão ativado comercial (0,08-0,50 g/g) devido à maior densidade superficial de mesoporos.

Nakagawa et al. [204] utilizaram resíduos de politereftalato de etileno (*polyethylene terephthalate* - PET), borracha de pneus, CDR e resíduos da fermentação de ácido láctico, submetendo-os a um processo combinado de carbonização a 500 °C durante 1 h, tratamento químico com HCl por 1

dia e aquecimento em vapor de água a 850 °C por 30-90 min. Os carvões de PET e de pneus produziram os melhores resultados durante os testes de adsorção do corante preto 5 (0,3-1 g/g) devido à maior concentração de mesoporos, valores esses que são comparáveis aos do carvão ativado comercial. O carvão de CDR produziu resultados um pouco menores ($\approx 0,1$ g/g).

Tanthapanichakoon et al. [205] avaliaram a adsorção dos corantes preto 5 e vermelho 31 utilizando carvões de resíduos de pneus, através de uma carbonização a 500 °C seguida de uma imersão em HCl por 1 dia, e de uma ativação em vapor de água até 850 °C. Os carvões finais exibiram capacidades de adsorção entre 0,2-0,7 g/g para os dois corantes, que foram superiores aos apurados com o carvão ativado comercial. Mesmo após uma dessorção em etanol, verificaram que os carvões de pneus continuaram a registrar os melhores resultados de adsorção ($\approx 0,1$ g/g).

Em suma, os trabalhos descritos mostraram que as cinzas de biomassa e os carvões de gaseificação detêm potencial para adsorver uma variedade de contaminantes aquosos, entre eles os corantes, metais pesados, herbicidas, azoto amoniacal e outros poluentes orgânicos. Alguns destes materiais apresentaram eficiências de remoção superiores a 90 % e comportaram-se melhor do que o carvão ativado comercial [200,201]. Mesmo outras tipologias de resíduos com frações poliméricas apresentaram desempenhos similares, após um pré-tratamento de carbonização [203–205]. Os modelos matemáticos de *Langmuir* e de pseudo-segunda ordem descreveram melhor os processos encontrados nos testes de adsorção, demonstrando que é comum a fixação dos contaminantes numa única camada à superfície dos carvões. Vários trabalhos evidenciaram a importância da ativação térmica dos materiais na melhoria das propriedades adsorventes [195,200,202]. No entanto, as condições do meio em que a adsorção decorre (como é o caso do pH e da concentração de adsorvente) têm influência na eficiência do mesmo, pelo que é importante assegurar-las em aplicações práticas [196,199,200].

A utilização de cinzas de combustão e dos carvões da gaseificação de biomassa em processos de adsorção poderá apresentar uma viabilidade económica superior comparativamente à preparação de carvão ativado comercial, dado que se tratam de materiais residuais provenientes de operações termoquímicas. No entanto, existem alguns materiais como os carvões resultantes da gaseificação de resíduos de acácia e de bagaço de azeitona que ainda não foram apropriadamente testados relativamente ao seu potencial de adsorção. Para além da possibilidade de valorização energética destes resíduos biomássicos através da gaseificação, torna-se relevante estipular soluções sustentáveis para a reutilização dos carvões produzidos em substituição do encaminhamento para tratamentos de eliminação e com pior impacto ambiental. Uma destas soluções poderá passar pela remediação de efluentes corados e lixiviados dos aterros através de mecanismos de adsorção, algo que este trabalho pretende avaliar e explorar.

2.4. Considerações gerais

A valorização sustentável e adequada dos RSU's, RCD's e lamas que são produzidos em quantidades significativas começa a assumir uma dimensão cada vez maior, ao mesmo tempo que pode propiciar o aparecimento de novas oportunidades económicas. Os tratamentos convencionalmente implementados como a deposição em aterro, incineração ou fertilização agrícola apresentam perigos ambientais e sociais reconhecidos, estando por isso a ser desencorajados pelas mais recentes políticas nacionais e europeias. Por outro lado, a utilização de recursos fósseis para a produção de energia começa a fazer sentir os seus efeitos negativos para o ambiente, nomeadamente através do agravamento do efeito de estufa. A gaseificação de resíduos com produção de energia pode representar uma alternativa para consumir esta mudança nos futuros tratamentos a adotar, uma vez que existem diversos estudos que demonstraram a viabilidade do impacto ambiental e económico oferecidos pela tecnologia.

No entanto, a produção de um CSR a partir das frações orgânicas dos mencionados resíduos apresenta características adequadas como combustível para a gaseificação, como por exemplo um bom poder calorífico, boa homogeneidade, baixos teores de cinzas e contaminantes (Cl, S, N e metais pesados) e dimensões adequadas para as partículas que garantem um bom desempenho operacional e baixas emissões ambientais. Parte destas características podem ser asseguradas através da conformidade com requisitos normativos (e.g. EN 15359), contribuindo por isso para o desenvolvimento de novos mercados; no entanto, o estabelecimento destes requisitos parece não estar devidamente implementado no país, que necessita de incentivar a respetiva divulgação e adoção pelos operadores de resíduos. Uma outra opção consiste na implementação de um pré-tratamento de torrefação/carbonização com a missão de melhorar as propriedades combustíveis dos resíduos e de potenciar um processo de gaseificação mais eficiente, com menos subprodutos gerados. Efetivamente, existem testes experimentais que confirmam o benefício obtido a partir da conjugação da torrefação/carbonização com a gaseificação, e bem assim com a utilização de misturas com resíduos diferentes no sentido de criar influências sinérgicas para compensar os pontos fracos de cada um. Todas estas constatações permitem antever que a cogaseificação de resíduos de lamas e CSR's associada a um pré-tratamento de torrefação/carbonização poderá constituir uma solução com potencial para a valorização energética, um tema que aparentemente ainda não foi abordado em trabalhos anteriores.

Por último, os carvões que resultam da gaseificação de resíduos biomássicos como a acácia e o bagaço de azeitona podem constituir um recurso útil com valor, como é o caso particular da remediação de efluentes. Os estudos analisados mostram um interesse crescente na utilização dos carvões provenientes da gaseificação ou da combustão de biomassa para esse fim, devido ao baixo custo e às boas eficiências de remoção que em vários casos superam os resultados do carvão ativado. Assim, interessa analisar a utilização desses novos materiais em processos de adsorção de contaminantes, no sentido de contribuir para um menor impacto ambiental e para uma melhor sustentabilidade do próprio processo de gaseificação.

CAPÍTULO 3 - ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS RESÍDUOS

3.1. Introdução

A gaseificação tem sido vista como uma alternativa viável para a valorização energética de resíduos, substituindo outros tratamentos menos benéficos como a deposição em aterro, incineração ou fertilização agrícola, e auxiliando no cumprimento da política e legislação europeias como as diretivas 2008/98/EC (relativa aos resíduos) e 2018/2001/EU (energias renováveis). Por outro lado, a tecnologia permite reduzir o consumo de fontes fósseis para produção de energia, que constituem um recurso natural finito com potencial para agravar o aquecimento global; além disso, ajuda a atenuar a dependência energética em relação ao exterior [206,207].

A composição dos RSU's, RCD's e lamas inclui frações orgânicas de diversa natureza como plásticos, madeira, papel/cartão e material putrescível, com um conteúdo calorífico apto para a produção de energia. No entanto, torna-se necessário conhecer as propriedades físicas, químicas e energéticas dos resíduos no sentido de se estimar a produção energética expeável e prever possíveis problemas que possam ocorrer durante a conversão termoquímica, incluindo os efeitos nefastos para a saúde e o ambiente. Por exemplo, as concentrações elevadas de cinzas, cloro e de metais alcalinos é suscetível de provocar problemas de corrosão e obstrução no processo, enquanto o azoto e o enxofre têm tendência para originar gases nocivos (e.g. NO_x, SO_x e H₂S) e inibir a ação dos catalisadores utilizados para a limpeza do gás [53,101,208,209]. Assim, a análise das propriedades dos resíduos facilita a seleção dos pré-tratamentos e dos componentes adequados a incorporar na instalação, assim como auxilia no projeto e na modelação numérica de processos [210].

As análises para a caracterização dos resíduos são muito variadas e podem incidir sobre as suas propriedades físicas (e.g. massa volúmica), químicas (e.g. composição elementar e imediata) e energéticas (e.g. PCS). Algumas delas descrevem-se a seguir:

- massa volúmica, calculada através da massa de uma amostra representativa do resíduo dentro de um volume conhecido. O procedimento pode ser consultado em normas como as definidas pela Comissão Europeia de Normalização (e.g. EN 15103);
- análise imediata, onde se determina o teor de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, com o último a ser obtido geralmente por diferença. Estes parâmetros são normalmente determinados com pequenas amostras sujeitas a elevada temperatura (c.a. 105 °C, 900 °C e 550 °C, respetivamente) e em condições específicas de execução, durante períodos pré-determinados ou até obtenção de um produto final sem variação de massa [210]. Existem procedimentos normativos para a medição destas propriedades, como as estabelecidas pela *American Society for Testing and Materials* - ASTM (E949-88, E897-88 e E830-87) e pelas normas europeias EN 14774-3, EN 15148 e EN 14775;
- análise elementar, para apurar as concentrações de azoto, carbono, hidrogénio, oxigénio e enxofre existentes na fração orgânica do resíduo. Nesta determinação, a amostra é completamente oxidada a

elevada temperatura para ser decomposta em gases simples (e.g. H₂O, CO₂ e SO₂) cujas concentrações medidas por cromatografia gasosa são utilizadas para estimar a presença dos elementos de interesse;

- conteúdo energético, definido através do PCS e/ou do PCI. No caso do primeiro é contabilizado o calor latente para evaporar toda a humidade formada durante a combustão do resíduo, enquanto o segundo não contempla essa variável. Em termos práticos, o PCS pode ser medido numa bomba calorimétrica através da combustão completa de uma massa conhecida de amostra no interior de uma câmara isolada, e quantificando a quantidade de calor transferido para uma massa de água envolvente. Conhecendo-se o PCS, o PCI é calculado matematicamente por subtração do calor latente para vaporização da humidade [38];
- perfil termogravimétrico e diferencial térmico; no primeiro, avalia-se o comportamento em termos de perda de massa quando o material é sujeito a um aumento controlado da temperatura e em condições específicas de atmosfera (e.g. oxidativa ou redutora); para o segundo, é avaliada a taxa de variação de temperatura. Estes perfis são utilizados para identificar os vários estágios de degradação do material, os processos que decorrem e os componentes que se desintegram com o calor;
- composição inorgânica das cinzas, onde se identificam os elementos presentes nessa fração e que poderão afetar o comportamento termoquímico do processo (e.g. fusão associada à presença de certos óxidos como o CaO e Fe₂O₃). A técnica de emissão de raios X por fluorescência (*X-ray fluorescence* - XRF) permite detetar e quantificar uma grande gama de elementos através da excitação eletrónica, com emissão de radiações de frequências específicas que são usadas para distinguir os vários átomos [210];
- teor de cloro, um elemento que dificulta a queima do combustível e que pode formar depósitos nos equipamentos ou substâncias acídicas (HCl) no decurso da conversão termoquímica. O cloro pode ser detetado pela técnica XRF ou por digestão acídica (HNO₃ e HF) e medição da concentração em meio aquoso por potenciometria, através das normas EN 15289 e EN 15290.

Existem alguns estudos que se focaram numa caracterização experimental exaustiva e na classificação dos diferentes materiais orgânicos presentes em resíduos heterogêneos como os RSU's, e onde foram analisadas a composição imediata, composição elementar, poder calorífico e teor de cloro. A lista dos materiais examinados engloba uma gama extensa tais como os resíduos alimentares, madeira, papel, têxteis, resíduos vegetais e plásticos (e.g. polietileno, poliestireno, polipropileno e borracha). Os resultados revelaram que o policloreto de vinilo possui um nível alto de cloro (50 %) e um menor poder calorífico médio (21 MJ/kg) em comparação com outros plásticos; por sua vez, o polietileno, poliestireno e polipropileno registam PCS's mais altos (média de 42,8 MJ/kg), e também elevados conteúdos de matéria volátil, carbono e hidrogénio, e um baixo teor de cinzas. Já os resíduos de papel contêm mais oxigénio e um conteúdo energético inferior. Em termos de variação das características entre amostras do mesmo tipo, verificou-se que os resíduos alimentares apresentam maiores desvios enquanto

os de madeira não se alteram significativamente. Finalmente, e tendo como base a caracterização apurada, a gama de resíduos examinados pode ser dividida em quatro categorias fundamentais: lenhocelulósicos (e.g. madeira, folhas e cascas de frutos), com monómeros de glucose (e.g. papel/cartão), com elevados teores de azoto e enxofre (e.g. fibras químicas) e poliolefinas (plásticos) [206,211].

No presente capítulo efetuou-se uma análise às propriedades físicas, químicas e energéticas relativas a 11 frações materiais distintas recolhidas de RSU's, RCD's e lamas, com potencial para produção de energia através da gaseificação. Os resultados desta caracterização poderão servir para definir os tratamentos e as condições de operação a aplicar nos ensaios experimentais de torrefação/carbonização e de cogaseificação, assim como para compreender e discutir os resultados alcançados nesses testes.

3.2. Metodologia

Os resíduos individuais foram inicialmente fornecidos por uma empresa portuguesa dedicada à sua recolha e gestão, sendo oriundos de RSU's, RCD's e lamas. A empresa procede ao tratamento dos resíduos nas formas mista e separada, e à eventual triagem de misturas em fluxos individuais de acordo com a respetiva natureza, atribuindo-lhes um destino apropriado. Em acréscimo, foram providenciados dois tipos de lamas para análise, um proveniente de resíduos de esgoto fornecido pela mesma empresa, e outra de uma ETAR municipal gerida por uma companhia diferente.

Com exceção das lamas, os resíduos sólidos foram selecionados a partir de uma gama alargada de fluxos separados e que apresentaram uma composição adequada para a produção de energia, nomeadamente em termos de conteúdo orgânico e baixo teor de humidade. Estes resíduos incluíram frações de madeira, papel/cartão, plásticos de diversa natureza e origem e resíduos compósitos. Na Tabela 3.1 apresenta-se uma descrição sumária dos resíduos para caracterização e as proporções relativas que foram recebidas pela empresa de gestão em 2015 (o total recebido nesse ano foi 413,7 t).

Tabela 3.1 - Descrição dos resíduos recebidos para a análise e proporções recebidas em 2015.

Código	Classificação LER*	Descrição	Observações	Proporção (% m/m bh)
R1	17 02 01	Madeira de RCD	-	42,19
R2	20 01 38	Madeira de RSU	-	1,44
R3	20 01 01	Papel/cartão RSU	-	6,12
R4	15 01 02	Embalagens de plástico	-	0,45
R5	15 01 05	Embalagens compósitas	99,9 % m/m papel/cartão + 0,1 % m/m plásticos	3,22
R6	15 01 06	Misturas de embalagens	65 % m/m papel/cartão + 35 % m/m plásticos	2,80
R7	17 02 03	Plásticos de RCD	-	6,55
R8	20 01 39	Plásticos de RSU	-	1,87
R9	17 06 04	Isolamentos poliméricos de RCD	Maioritariamente poliestireno e poliuretano	1,59
L1	20 03 06	Lamas de limpeza de esgotos	-	33,77
L2	19 08 05	Lamas de ETAR	-	-

* Lista europeia de resíduos (decisão 2014/955/UE da Comissão Europeia).

No caso dos resíduos sólidos (R1-R9) procedeu-se a uma etapa de redução do tamanho das partículas por trituração (moinho de martelos com capacidade de 1 t/h e triturador de resíduos de jardinagem Viking GE 103, potência 1,8 kW), moagem (picadora Grimi) e crivagem, até à obtenção de três frações com granulometrias distintas: uma com c.a. 12 mm, outra com <0,425 mm e uma terceira com <0,250 mm. As frações R4, R6 e R8 com plásticos muito maleáveis (e.g. polietileno) que não puderam ser devidamente trituradas foram sujeitas a um corte manual até à obtenção de partículas tão pequenas quanto possível. Para todos os resíduos R1-R9 determinou-se a massa volúmica através da norma EN 15103 (fração com c.a. 12 mm), teor de humidade pela ASTM E949-88 (frações <0,425 mm) e perfil termogravimétrico e diferencial térmico num analisador PerkinElmer STA 6000 (fração <0,250 mm), com as seguintes condições: injeção de N₂ a 20 mL/min, intervalo para variação de temperatura entre 30-900 °C, e taxa de incremento de 20 °C/min. Estas condições simulam uma atmosfera mais redutora próxima da torrefação/carbonização e da gaseificação, cujos processos serão explorados e estudados mais tarde.

As amostras de lama L1 e L2 foram caracterizadas ao nível do teor de humidade e do perfil termogravimétrico e diferencial térmico de acordo com as abordagens anteriores; no entanto, a massa volúmica foi apurada por um método diferente (2710F da *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [212]). Em seguida, as duas amostras foram secas numa mufla a 105 °C até à remoção completa da humidade, sendo depois moídas (picadora Grimi) e crivadas a <0,425 mm.

As frações dos resíduos sólidos R1-R9 e das lamas L1 e L2 com <0,425 mm foram secas a 105 °C para apurar o PCS (bomba calorimétrica IKA C200), análise elementar (analisador ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O) e teores de matéria volátil e de cinzas (ASTM E897-88 e E830-87, respetivamente), com as concentrações de oxigénio e de carbono fixo apuradas por diferença. Foram

também calculadas as razões mássicas H/C e O/C para comparação com outras fontes fósseis de alto valor energético, como os carvões vegetais. Por último, a concentração de cloro e a composição inorgânica das cinzas foi determinada num analisador XRF (Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+), adotando uma metodologia de preparação semelhante à da norma USEPA 6200.

As medições da massa volúmica, análise imediata, PCS e massa volúmica foram efetuadas em duplicado, sendo os resultados finais apurados pela média dos valores. O teor de cloro e a composição das cinzas foram apurados através da média de três leituras seguidas.

Para complementar o estudo elaborado para a caracterização, os resultados obtidos foram também utilizados para desenvolver uma correlação matemática que permite estimar o PCS dos resíduos individuais com base na análise elementar e no teor de cinzas de cada um. Esta correlação pretende ser uma ferramenta útil para se obter uma ideia quantitativa dessa propriedade de um modo expedito e menos oneroso. A metodologia e os resultados para este estudo complementar encontram-se no Anexo B do presente trabalho.

3.3. Resultados e discussão

De acordo com a informação sobre as proporções dos resíduos rececionados pela empresa (ver a Tabela 3.1), os resíduos de madeira de RCD (R1) e a lama de limpezas de esgotos (L1) assumiram os valores mais representativos no total apurado (ambos com parcelas >30 % m/m bh); por seu turno, a fração de embalagens de plástico (R4) foi praticamente negligenciável (0,45 % m/m bh).

Na Tabela 3.2 apresentam-se os resultados experimentais da caracterização para as diferentes frações, enquanto na Figura 3.1 se mostra o diagrama de van Krevelen para as razões H/C e O/C, com inclusão de dois combustíveis fósseis adicionais (lenhite e carvão betuminoso) para efeitos de comparação [213].

Tabela 3.2 - Resultados para a massa volúmica, análises imediata e elemental, PCS e teor de cloro dos resíduos individuais.

Resíduo	Massa volúmica (kg/m ³ bh)	PCS (MJ/kg bs)	Cloro (% m/m bs)	Análise imediata				Análise elemental (% m/m bslc)					Razão mássica atómica	
				Humidade (% m/m bh)	Matéria volátil (% m/m bs)	Carbono fixo (% m/m bs)*	Cinzas (% m/m bs)	N	C	H	S	O**	O/C	H/C
R1	253 ± 6	18,9 ± 0,1	0,3 ± 0,0	10,9 ± 0,1	88,0 ± 3,0	9,3 ± 3,1	2,7 ± 0,1	2,1	47,1	6,0	0,0	44,9	0,95	0,13
R2	286 ± 2	19,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0	12,7 ± 0,2	89,3 ± 0,7	9,4 ± 0,7	1,3 ± 0,0	0,1	48,4	6,1	0,0	45,4	0,94	0,13
R3	37 ± 1	14,9 ± 0,1	0,3 ± 0,0	6,2 ± 0,2	82,0 ± 1,5	0,0 ± 1,5	18,0 ± 0,0	0,4	47,2	6,4	0,1	45,9	0,97	0,13
R4	26 ± 0	44,9 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	98,0 ± 0,1	0,0 ± 0,2	2,0 ± 0,1	0,0	86,1	14,4	0,0	0,0	0,00	0,17
R5	25 ± 2	17,0 ± 0,1	0,2 ± 0,0	6,1 ± 0,0	94,0 ± 0,6	0,0 ± 0,8	6,0 ± 0,2	0,2	42,8	5,8	0,1	51,1	1,19	0,13
R6	43 ± 3	26,5 ± 2,3	0,1 ± 0,0	4,3 ± 0,1	85,7 ± 0,4	5,2 ± 0,5	9,1 ± 0,1	0,0	46,0	6,5	0,0	47,5	1,03	0,14
R7	543 ± 11	25,0 ± 0,5	7,3 ± 0,0	0,4 ± 0,1	81,8 ± 0,5	7,3 ± 0,9	10,9 ± 0,4	0,3	57,1	7,4	0,1	35,0	0,61	0,13
R8	69 ± 17	38,2 ± 3,3	0,1 ± 0,0	0,7 ± 0,2	98,1 ± 0,1	0,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,8	73,6	13,1	0,0	12,5	0,17	0,18
R9	19 ± 2	30,3 ± 0,1	44,1 ± 0,3	1,0 ± 0,0	93,6 ± 0,2	4,5 ± 0,3	1,9 ± 0,1	3,4	72,3	7,5	0,0	16,8	0,23	0,10
L1	1070 ± 28	24,6 ± 0,4	0,6 ± 0,0	89,2 ± 1,6	47,9 ± 0,1	2,3 ± 0,2	49,8 ± 0,1	0,2	66,5	9,2	0,8	23,3	0,35	0,14
L2	1048 ± 21	18,7 ± 0,1	0,2 ± 0,0	86,7 ± 0,1	69,1 ± 0,3	7,9 ± 0,4	23,0 ± 0,1	11,6	55,3	8,4	0,0	24,7	0,45	0,15

*Determinado por diferença (CF (%) = 100 % - MV (%) - Cinzas (%)).

**Determinado por diferença (O (%) = 100 % - C (%) - H (%) - N(%) - S(%)).

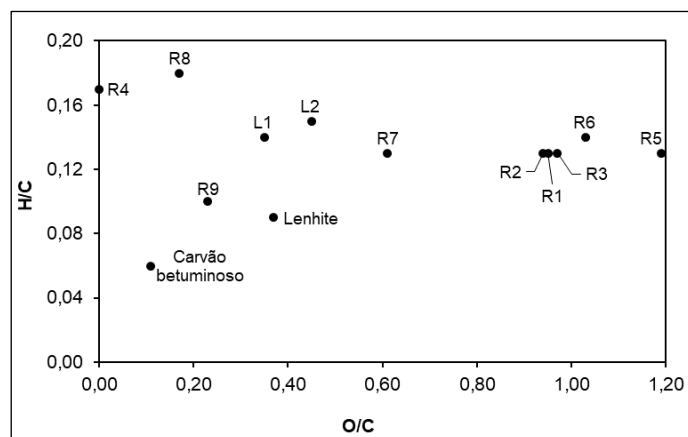


Figura 3.1 - Diagrama de van Krevelen para os resíduos individuais e dois combustíveis fósseis (lenhite e carvão betuminoso) [213].

Os resultados para o PCS foram maiores para os resíduos poliméricos R4, R7, R8 e R9, e também para a mistura com papel/cartão + plástico R6, com valores entre 25-45 MJ/kg bs; isto permite deduzir que todos possuem maior capacidade energética num processo de conversão como o da gaseificação. Contudo, esses resíduos exibem em geral massas volúmicas mais baixas ($\leq 69 \text{ kg/m}^3 \text{ bh}$) com implicações nos custos de transporte e armazenamento desde os locais de recolha até à unidade de gaseificação. O resíduo R7 (plásticos de RCD) possui resultados mais balanceados de PCS e massa volúmica (25 MJ/kg bs e 543 kg/m^3 , respetivamente). A massa volúmica apreciável deste resíduo (543 kg/m^3) em comparação com a de outros de caráter polimérico é justificada pela maior densidade das partículas individuais. As restantes frações plásticas poderão ser misturadas com outros materiais mais densos para diluir as características indesejadas de baixa massa volúmica.

Assumindo que a gaseificação admite resíduos com teores de humidade $\leq 15 \text{ \% m/m bh}$, todos os resíduos em análise são tolerados com exceção das lamas L1 e L2, que possuem uma quantidade de água muito elevada ($\geq 86 \text{ \% m/m bh}$); por essa razão, é essencial a inclusão de um pré-tratamento de remoção da água em excesso (e.g. prensagem e centrifugação) ou de secagem. Não foi encontrada uma correspondência entre o PCS e o teor de matéria volátil; por exemplo, os resíduos plásticos R4, R8 e R9 possuem valores altos para os dois parâmetros ($\geq 30 \text{ MJ/kg bs}$ e $\geq 93 \text{ \% m/m bs}$, respetivamente), enquanto o resíduo compósito R5 detém um PCS baixo (17 MJ/kg bs) mas um conteúdo volátil elevado (94 % m/m bs).

Os teores de cinzas nas lamas L1 e L2 são significativamente elevados ($> 20 \text{ \% m/m bs}$), algo que pode constituir um problema durante a gaseificação uma vez que a quantidade de subproduto sólido gerado após o processo torna-se alta. Esta questão implica a adoção de pós-tratamentos adequados e uma possível redução na eficiência de conversão, contribuindo para aumentar os custos operacionais subjacentes. Além disso, a presença de elementos como o Fe e o Ca nas cinzas pode causar aglomerações no reator, dificultando o fluxo de material [214]. Assim, e na situação particular das lamas, é importante estabelecer caminhos para a valorização de tais subprodutos através de estudos da viabilidade em outras

aplicações, com melhores impactos económicos e ambientais.

O resíduo composto por papel/cartão e plásticos (R6) parece ser mais vantajoso para a gaseificação em comparação com o resíduo de papel/cartão isolado (R3), por possuir um teor de cinzas mais baixo (9 % m/m bs) e um melhor PCS (27 MJ/kg bs).

Os combustíveis fósseis como o carvão vegetal e a antracite exibem habitualmente razões atómicas H/C e O/C baixas, o que indicia que os materiais com baixas razões possuam à partida valores de PCS mais altos [21]. Todas as amostras caracterizadas apresentam razões H/C semelhantes, mas com algumas variações nas razões O/C, o que significa que este último exercerá um maior impacto no PCS final. Efetivamente, os resíduos poliméricos R4, R8 e R9 possuem as menores razões O/C ($<0,3$) e, por consequência, os maiores conteúdos energéticos. Por outro lado, os resíduos de madeira (R1 e R2), papel/cartão (R3) e o composto R5 exibem razões maiores ($>0,9$) que reduzem o PCS apurado. O resíduo misto R6 está fora desta regra, possivelmente devido a problemas de homogeneização durante as análises que foram causados pela dificuldade de se obter grãos finos; aqui, a razão O/C obtida (1,03) não está em concordância com a informação da literatura (0,7, segundo Kobayashi et al. [215]). O diagrama de van Krevelen demonstra nitidamente que os resíduos de natureza essencialmente biomássica (R1-R3, R5 e R6) localizam-se mais longe dos combustíveis fósseis de referência (lenhite e carvão betuminoso), enquanto os de composição polimérica (R4, R7, R8 e R9) e as lamas (L1 e L2) estão mais perto.

Foram detetadas concentrações vestigiais de enxofre em todas as frações ($\leq 0,1$ m/m bs) que conduzem a uma menor formação de compostos nocivos como o H_2S e SO_2 na gaseificação. Pelo contrário, os teores de azoto nos resíduos R1 e R9 (≥ 2 % m/m bs) e, muito em particular, na lama L2 (12 % m/m bs), foram muito relevantes e por essa razão irão contribuir para a formação de NO_x . As principais fontes de azoto encontradas nas lamas estão associadas às cadeias proteicas e peptídicas, que acentuam a concentração desse elemento [17]. Por este motivo, deve-se proceder a uma regulação controlada do fluxo de O_2 injetado durante a gaseificação ou a uma mistura adequada de resíduos ricos e pobres em azoto, no sentido de reduzir essas emissões.

A composição elementar, teor de cinzas e PCS dos diversos resíduos detêm em geral uma boa concordância com os dados providenciados por outra literatura [48,206,211,216,217].

Os teores de cloro foram mais altos nos resíduos R7 (plásticos de RCD) e R9 (isolamentos poliméricos de RCD), com concentrações respetivamente de 7 % m/m bs e 44 % m/m bs. Estes valores podem justificar-se pela presença de frações plásticas ricas em cloro como o policloreto de vinilo, ou de aditivos clorados usados na fabricação destes materiais [218]. Assim, é essencial diluir pequenas quantidades destes resíduos em misturas para que possuam aptidão para conversão através da combustão ou da gaseificação, com a missão de reduzir os danos causados pelo excesso de cloro [53].

Apesar da natureza similar, os dois tipos de lama L1 e L2 apresentam variações relevantes em alguns parâmetros como no PCS e nos teores de matéria volátil, carbono fixo, cinzas, azoto e carbono. Além disso, o conteúdo calorífico maior da lama L1 (25 MJ/kg bs) parece não estar em boa concordância

com os teores de matéria volátil e de carbono fixo mais baixos, bem como com as razões H/C e O/C que são maiores. Possíveis explicações para estas discrepâncias poderão residir nas amostragens para análise ou então na composição química diferente para essas duas variantes de lama.

A composição das cinzas dos resíduos em termos de óxidos inorgânicos relevantes encontra-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição inorgânica das cinzas de cada resíduo individual.

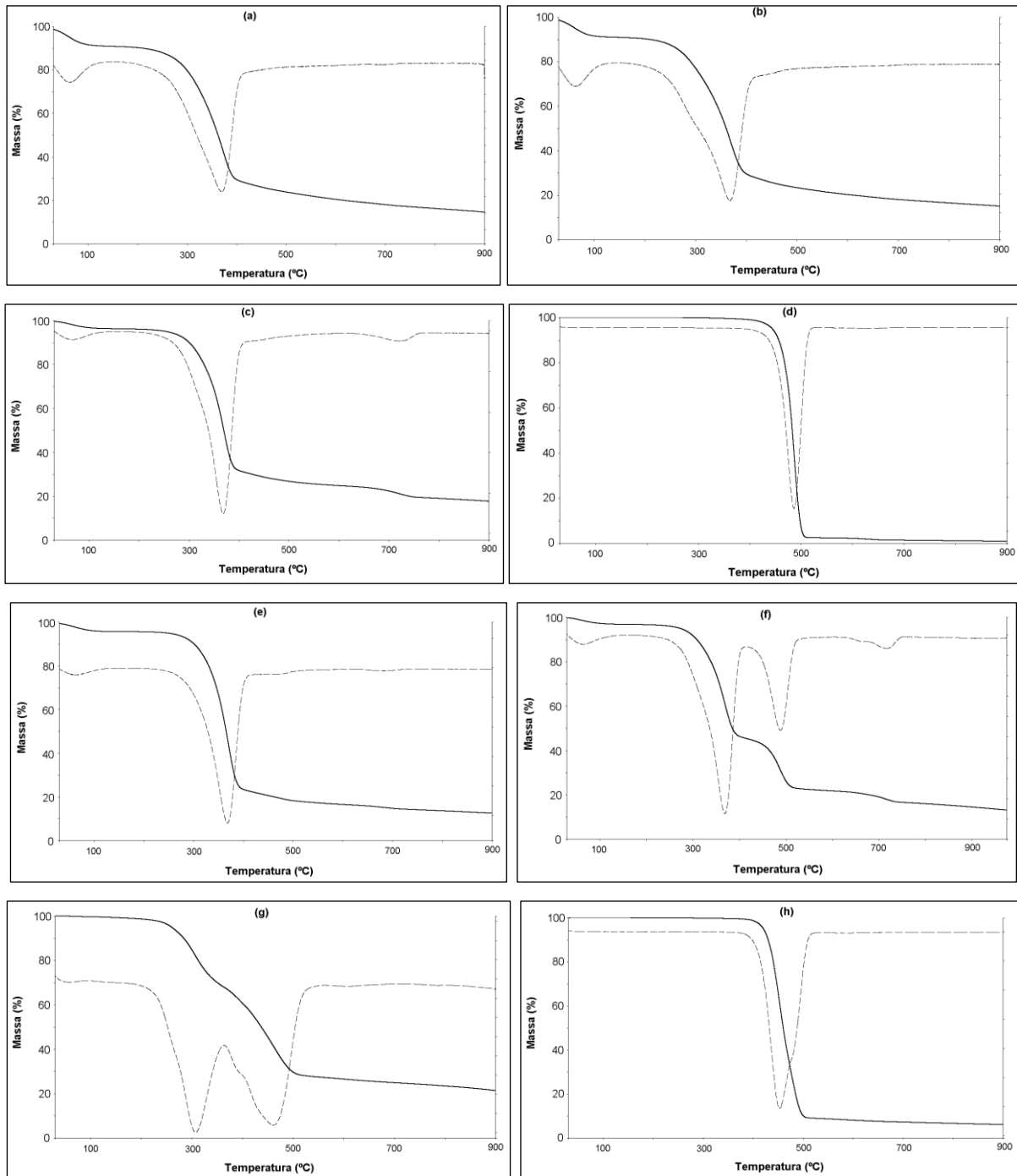
Resíduo	Concentração de óxido (% m/m bs)									
	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZnO
R1	2,9±1,0	27,6±0,1	0,8±0,0	4,7±0,0	3,9±0,0	1,7±0,1	3,7±0,1	12,2±0,4	1,7±0,0	0,4±0,0
R2	0,0±1,1	27,3±0,0	0,3±0,0	3,2±0,1	6,2±0,0	3,3±0,2	2,3±0,1	6,0±0,4	0,6±0,0	0,2±0,0
R3	8,2±1,1	42,2±0,1	0,0±0,0	1,4±0,0	0,1±0,0	0,0±0,2	1,8±0,1	16,3±0,4	0,4±0,0	0,0±0,0
R4	4,7±2,3	23,7±0,0	0,3±0,0	4,6±0,7	1,4±0,0	0,3±0,2	2,6±0,1	18,0±0,4	3,3±0,0	0,5±0,1
R5	8,4±1,3	54,7±0,1	0,0±0,0	2,7±0,0	0,6±0,0	0,0±0,2	3,0±0,1	18,0±0,4	1,0±0,0	0,6±0,0
R6	8,2±1,3	36,7±0,1	0,1±0,0	1,5±0,0	0,3±0,0	0,0±0,2	1,3±0,1	16,2±0,4	0,6±0,0	0,1±0,0
R7	0,0±0,9	22,7±0,0	0,0±0,0	1,4±0,0	0,1±0,0	1,1±0,1	5,2±0,1	6,7±0,2	6,6±0,0	0,0±0,0
R8	3,6±1,3	36,2±0,1	0,2±0,0	4,7±0,1	0,6±0,0	0,0	0,7±0,1	18,5±0,4	5,7±0,0	0,6±0,0
R9	2,5±1,0	17,6±0,0	0,2±0,0	6,1±0,1	0,5±0,0	3,4±0,2	0,8±0,1	57,7±0,4	0,9±0,0	1,0±0,0
L1	7,6±0,6	9,0±0,0	0,0±0,0	6,2±0,0	2,5±0,0	1,8±0,1	4,1±0,1	35,7±0,4	0,7±0,0	0,2±0,0
L2	5,5±0,6	10,0±0,0	0,1±0,0	25,1±0,1	2,1±0,0	23,2±0,2	1,9±0,1	16,8±0,2	0,7±0,0	0,3±0,0

Em geral, os óxidos CaO e SiO₂ assumiram as proporções mais representativas com valores médios de 28 % m/m bs e 20 % m/m bs, respetivamente. As composições foram similares para os resíduos de madeira (R1 e R2) e para os baseados em papel/cartão (R3 e R5), variando consideravelmente no caso dos materiais de natureza polimérica (R4, R7, R8 e R9). As concentrações médias relevantes de CaO (28 % m/m bs), P₂O₅ (3 % m/m bs), Fe₂O₃ (4 % m/m bs) e K₂O (5 % m/m bs) encontradas nas cinzas de madeira R1 e R2 tornam-nas viáveis para fertilização e correção da acidez em solos agrícolas; contudo, é imperativo garantir que os limites legais para os metais pesados sejam respeitados, aplicando possíveis pós-tratamentos de descontaminação. Nos casos de R5 e de R9 foi identificada uma elevada concentração de CaO no primeiro (55 % m/m bs) e de SiO₂ no segundo (58 % m/m bs), com origem provável no cimento e na areia de RCD's que se encontravam agregados. Aparentemente, a presença de papel/cartão em R3, R5 e R6 contribuiu para aumentar os teores de CaO e Al₂O₃.

As lamas L1 e L2 apresentam cinzas ricas em Ca e Fe que podem originar fusão e formação de aglomerados no gaseificador, originando problemas de obstrução e de redução de eficiência [214]. O mesmo problema pode também suceder com R3 e R5 onde, para além do Ca e Fe, foram verificados teores relativamente altos de K [219]. Assim, a proporção destes resíduos numa eventual mistura deverá ser reduzida para diluir o problema de aglomeração, e muito em especial no caso das lamas devido às

quantidades apreciáveis de cinzas presentes.

Na Figura 3.2 apresentam-se os perfis termogravimétricos e diferenciais térmicos para cada um dos resíduos individuais.



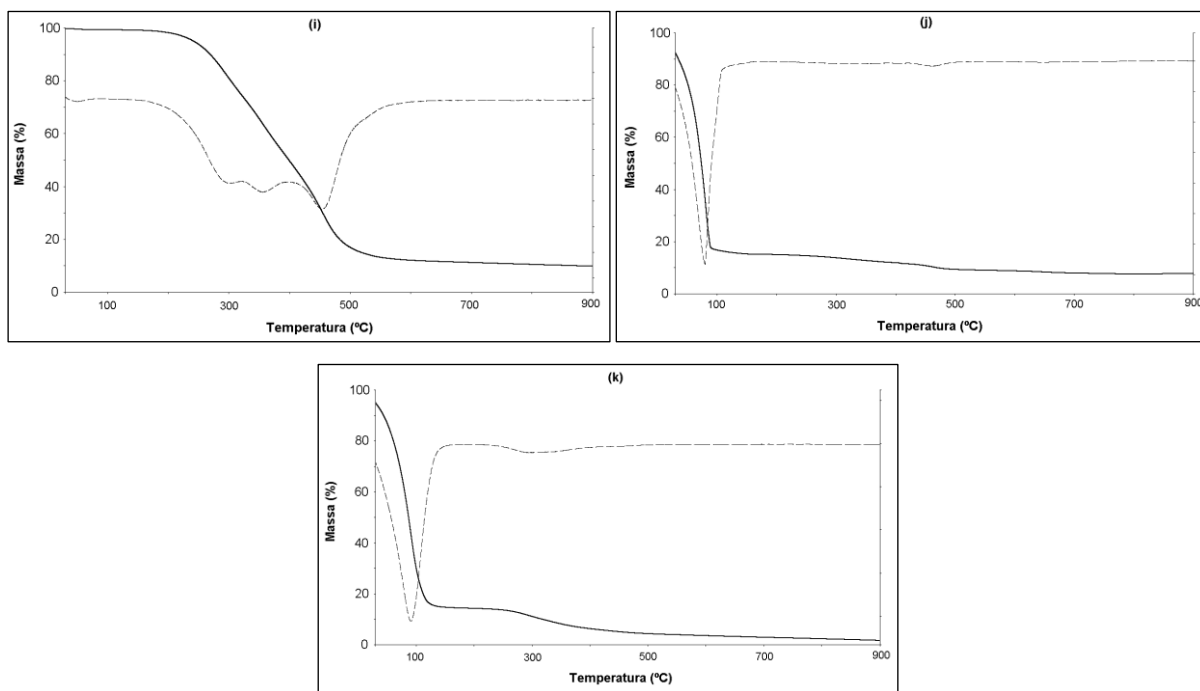


Figura 3.2 - Perfis termogravimétricos e diferenciais térmicos referentes aos resíduos em estudo: (a) R1; (b) R2; (c) R3; (d) R4; (e) R5; (f) R6; (g) R7; (h) R8; (i) R9; (j) L1; (k) L2. A linha contínua corresponde à perda de massa, enquanto que a de traço interrompido refere-se à curva diferencial térmica.

Através da análise dos perfis anteriores e das semelhanças identificadas foi possível categorizar os vários resíduos nos seguintes grupos, em função da sua natureza material:

- resíduos de base essencialmente lenhocelulósica: R1, R2, R3 e R5;
- resíduos de base polimérica, com uma única fração plástica predominante: R4 e R8;
- resíduos de base polimérica, com várias frações plásticas predominantes: R7 e R9;
- resíduos mistos (papel e cartão): R6;
- lamas: L1 e L2.

A primeira concavidade encontrada na maioria das curvas diferenciais térmicas (até 100 °C) correspondeu à perda de humidade no decurso da análise, que foi mais notável nas lamas L1 e L2 e pouco pronunciada nas frações plásticas R4, R7, R8 e R9. Nos resíduos com composição essencialmente lenhocelulósica (R1, R2, R3 e R5), a concavidade registou um tamanho intermédio associada à libertação da humidade tipicamente absorvida pela estrutura destes materiais.

As rápidas perdas de massa observada entre 300-400 °C correspondem à degradação das estruturas de celulose e hemicelulose presentes nos materiais lenhocelulósicos. No caso dos resíduos R7 e R9 detetou-se uma decomposição progressiva num intervalo mais largo (300-500 °C), que se pode explicar por um estágio de degradação pirolítica entre 300-400 °C seguida de reações de volatilização dos carvões e de oxidação entre 400-500 °C. Este comportamento é comum em materiais poliméricos, mas pode também estar relacionado com a multiplicidade de frações plásticas encontradas nos resíduos

em causa (por exemplo, em R9 identificaram-se dois plásticos diferentes à base de poliestireno e de poliuretano) [220,221]. Para R4 e R8 observou-se uma decomposição abrupta entre 450-500 °C, associada à desintegração do polietileno que foi o composto predominante nessas amostras.

O resíduo R6 (mistura de papel/cartão e plástico) apresentou duas concavidades principais: a primeira (300-400 °C) ligada à decomposição das estruturas lenhocelulósicas, enquanto a segunda (450-550 °C) está associada à degradação da fração plástica. A curva diferencial térmica deste resíduo traduziu-se num misto entre as de R3 e R4/R8.

De acordo com estas análises, a aplicação de um pré-tratamento de torrefação/carbonização para melhorar as propriedades combustíveis dos resíduos deverá ser efetuado até 300 °C, para evitar uma perda de massa acentuada nos produtos finais.

Um problema comum dos resíduos ricos em polímeros é a formação de níveis altos de alcatrões durante a gaseificação, responsáveis por problemas de obstrução em motores e turbinas [48,222]. Apesar do conteúdo calorífico elevado, é importante ajustar as proporções dessas frações em eventuais misturas e implementar soluções para a limpeza do gás produto, para diminuir a quantidade de alcatrões no final.

Tendo em conta o exposto, uma combinação adequada de todos os resíduos analisados pode ser mais viável para se gaseificar em vez da sua admissão individual. Os benefícios apresentados pelos materiais plásticos (maior poder calorífico) e lenhocelulósicos (diluição dos níveis de cloro, produção de menos alcatrões e aumento da massa volúmica global) podem contrabalançar os pontos fracos de cada um, se combinados de um modo adequado.

A produção de um CSR composto por todos os resíduos R1-R9 e L1 (no estado seco) identificados na Tabela 3.1 e com as proporções mencionadas possuirá um PCS estimado de 21,8 MJ/kg bs e um teor de cinzas de 20 % m/m bs, através do cálculo da média ponderada. Para uma unidade de gaseificação que processa este CSR com uma capacidade de 50 kg/h, produção de syngas de 0,916 m³/kg e que possua um PCI de 8,62 MJ/m³, irá produzir um total de 82,7 t/ano de cinzas e 109,7 kW de potência térmica [223]. Nestas condições, o tempo de operação em contínuo da unidade seria equivalente a 345 dia/ano.

3.4. Conclusões do capítulo

Neste capítulo procedeu-se a uma caracterização das propriedades físicas, químicas e energéticas de 11 fluxos residuais distintos obtidos a partir de RSU's, RCD's e lamas, no sentido de avaliar a sua utilização para produção de energia através da gaseificação.

O estudo da caracterização revelou que as frações poliméricas e as misturas com plásticos e papel/cartão detiveram os maiores valores de poder calorífico, exibindo um potencial superior para conversão energética. Contudo, a presença excessiva de cloro nos resíduos plásticos e isolamentos poliméricos oriundos de RCD's poderá limitar a sua admissão devido a potenciais problemas de corrosão e de formação de depósitos nos equipamentos. Determinados resíduos plásticos (e.g. à base de

polietileno) apresentaram uma baixa friabilidade, o que pode ocasionar problemas num pré-tratamento de trituração. Foi também identificada uma elevada concentração de cinzas nas lamas com capacidade para formar muito subproduto sólido após a gaseificação, que requer pós-tratamentos ou vias de valorização adequadas e que pode conduzir a maiores custos nas operações. Para estes materiais altamente clorados e ricos em cinzas, sugere-se uma diluição em pequenas quantidades com outros resíduos que apresentam propriedades opostas, como os de origem lenhocelulósica.

A adoção de um possível pré-tratamento de torrefação/carbonização com o objetivo de melhorar as propriedades combustíveis das misturas deverá ser realizada a temperaturas inferiores a 300 °C, de modo a evitar uma perda significativa de massa.

Relativamente à correlação deduzida para estimar o PCS dos resíduos individuais, verificou-se que apresenta um grau de precisão superior em comparação com outras fórmulas da literatura, e para a gama de materiais onde é válida. Espera-se, assim, que a correlação seja uma ferramenta expedita e menos onerosa para avaliar o potencial energético dos resíduos.

Os resultados alcançados providenciaram informações de base a respeito das propriedades dos resíduos com utilidade para as atividades relacionadas com os pré-tratamentos e ensaios piloto de torrefação/carbonização, gaseificação e dimensionamento de instalações, que serão abordados nos próximos capítulos.

CAPÍTULO 4 - ENSAIOS PILOTO DE TORREFACÇÃO/CARBONIZAÇÃO

4.1. Introdução

Os RSU's e RCD's são misturas heterogêneas de materiais diversos que incluem frações orgânicas como papel/cartão, compostos biodegradáveis, plásticos e madeira, os quais reúnem propriedades adequadas para a produção de energia. Estas frações ocupam uma parcela de cerca de 65 % m/m nos RSU's e de 7 % m/m nos RCD's, podendo ser separadas para compor um CSR com poder calorífico entre 13-24 MJ/kg apto para geração de energia, recorrendo a processos termoquímicos como a combustão, pirólise e gaseificação [8,9,12,15,16,39,49]. A conversão energética de resíduos permite atenuar a dependência nos recursos fósseis e as emissões de gases de efeito de estufa, contribuindo ainda para valorizar recursos residuais com um forte impacto ambiental [33,224].

Por seu turno, o OAU é considerado um fluxo específico residual e rico em ácidos gordos como o linoleico (55 % m/m), oleico (21 % m/m) e palmírico (9 % m/m), com um teor de humidade baixo (1-2 % m/m) e um poder calorífico significativo (40,6 MJ/kg) [225]. No panorama nacional, a gestão deste resíduo produzido pelos setores industrial, doméstico, da hotelaria e da restauração é regulada e monitorizada pelo Decreto-Lei n.º 106/2005, o qual estabelece diretrizes para a criação de circuitos de recolha seletiva e para os procedimentos de transporte, tratamento e valorização, executados por operadores habilitados para o efeito [4]. A produção de OAU atingiu 74352 t em 2018, com a maioria a provir do setor da hotelaria e restauração (79 %) e a fração remanescente (21 %) de atividades domésticas, industriais, do comércio e outras. De acordo com os dados dos operadores de gestão de resíduos, grande parte da quantidade de OAU recebida (98 %) foi submetida a operações de valorização, nomeadamente para recuperação de substâncias orgânicas (58 %), refinação/outras reutilizações (19 %), e armazenamento para futura recuperação (17 %) [226].

A composição e as propriedades energéticas do OAU permitem a sua conversão em combustíveis líquidos renováveis como o biodiesel, tipicamente através de uma sequência de processos que inclui um pré-tratamento (e.g. secagem e filtração), transesterificação (transformação dos óleos e ácidos gordos em ésteres) e purificação (e.g. separação do glicerol e metanol por decantação e destilação). Este resíduo oferece a vantagem de ser rico em ácidos gordos e de não entrar em competição com outras culturas energéticas usadas para a mesma finalidade [225]. Em Portugal e para o ano de 2018, foi reportada a utilização de cerca de 179500 t de OAU para a produção de biodiesel, efetuada por produtores gerais e pequenos dedicados [226]. No entanto, a qualidade do OAU deve obedecer a especificações mínimas para a produção massiva de biodiesel com valor, fazendo com que as frações inviáveis desse resíduo (incluindo outros óleos e gorduras) possam ser encaminhadas para destinos menos sustentáveis como o aterro [227]. Existem outros trabalhos que referenciam o uso de OAU's para gerar outros combustíveis gasosos e bio-óleos através de técnicas avançadas de digestão anaeróbia, gaseificação hidrotérmica e pirólise, o que demonstra a existência de novas alternativas para valorização energética [225,228–230].

Dado o potencial energético, a composição rica em carbono e as características hidrofóbicas apresentadas, o OAU pode também apresentar viabilidade para aplicação como aditivo ao CSR de forma a produzir um combustível sólido melhorado através de métodos apropriados e com uma menor tendência de degradação no tempo por ação biológica e da humidade.

Apesar de o CSR obedecer a requisitos de qualidade próprios para ser usado como combustível (e.g. norma EN 15359), a admissão direta em sistemas de conversão energética pode provocar problemas de operação devido aos teores elevados de humidade, maleabilidade de certas frações plásticas e poder calorífico relativamente baixo [87]. Além disso, as misturas heterogéneas que incorporam materiais poliméricos podem conter maiores teores de cloro e de elementos alcalinos capazes de provocar fenómenos de corrosão ou de fusão dos sólidos [214,224]. Estes problemas tornam-se notáveis especialmente quando o CSR não cumpre determinados critérios estabelecidos para a sua qualidade. Uma possível resposta para mitigar estes problemas consiste na aplicação de um pré-tratamento de torrefação/carbonização tradicional (ou seca), ou em alternativa a carbonização hidrotérmica. Estes processos termoquímicos ocorrem por norma a temperaturas mais moderadas (200-500 °C) e na ausência de uma atmosfera oxidativa, podendo ser executados em ambiente seco (processo tradicional) ou em água (processo hidrotérmico). O carvão resultante (ou hidrocarvão, no caso da variante hidrotérmica) possui um poder calorífico melhorado (14-30 MJ/kg), menores conteúdos de cloro, enxofre e azoto, e maior concentração de carbono. Além disso, as propriedades hidrofóbicas, de homogeneidade e de friabilidade vêm melhoradas, sendo que em alguns casos podem tornar-se viáveis para processos de remediação de efluentes e como corretor de solos [38,56-58,72,87,224,231].

Para o processamento de resíduos húmidos, a carbonização hidrotérmica oferece a vantagem de requerer menos energia comparativamente ao processo seco uma vez que dispensa um pré-tratamento de secagem do material [57]. Além disso, as propriedades hidrolíticas e pirolíticas da água no estado subcrítico contribuem para uma conversão dos materiais tão eficiente quanto o processo a seco, recorrendo a temperaturas de processamento mais baixas. Para o caso particular de resíduos mais secos como o CSR, a carbonização hidrotérmica pode ser utilizada para reduzir a temperatura de conversão e o teor de cinzas no hidrocarvão gerado, limitando os efeitos corrosivos que podem surgir em processos posteriores de obtenção de energia. Este hidrocarvão apresenta partículas de tamanho mais pequeno e regular em comparação com o carvão da torrefação/carbonização tradicional, o que facilita as operações de trituração [98]. Apesar de todos estes benefícios, é necessário implementar uma solução para a recuperação ou mitigação das águas de processo, dado que são altamente nocivas devido à natureza ácida e níveis de CQO comparáveis aos do lixiviado de aterro [55]. Possíveis respostas para gerir adequadamente este efluente incluem o tratamento biológico ou mesmo a recirculação no próprio processo de carbonização hidrotérmica [57,232,233].

Para os resíduos de natureza lenhocelulósica, o tamanho das partículas iniciais detém influência no processo de conversão: partículas maiores têm tendência para produzir carvões mais friáveis e finos no caso da torrefação/carbonização seca, e para aumentar os rendimentos mássico e energético no caso

da carbonização hidrotérmica (devido a uma menor intensidade das reações). No entanto, e para este último caso, o efeito da temperatura no rendimento mássico e no PCS dos hidrocarvões é superior em comparação com o da dimensão das partículas ou do tempo de residência [234,235].

Existem trabalhos experimentais focados na torrefação/carbonização seca e hidrotérmica de resíduos urbanos, assim como de CSR's e CDR's resultantes do respetivo tratamento mecânico e biológico. A maioria dos estudos analisou a influência de diversos parâmetros operacionais no desempenho do processo e nas características dos carvões, tais como a temperatura, tempo de residência e taxa de incremento da temperatura. Em geral, os estudos de torrefação/carbonização seca evidenciaram uma melhoria na densidade, teor de carbono e poder calorífico dos carvões, mas por vezes tornou-se necessário limitar a temperatura aplicada (400 °C) para se alcançar os resultados ótimos de modo a não ocorrer uma perda significativa de fração orgânica [54,68]. Estes carvões apresentam qualidade suficiente para substituir parcialmente a quantidade de carvão fóssil introduzida em unidades de produção de calor [236]. Valores superiores de temperatura e de taxa de incremento propiciam uma melhor reatividade dos carvões durante a combustão [237].

Quanto aos estudos sobre carbonização hidrotérmica, também se observou um aumento do poder calorífico dos hidrocarvões e que estes promovem uma melhor eficiência em processos subsequentes de combustão e pirólise, especialmente quando as temperaturas de tratamento são mais baixas. No caso da gaseificação com injeção de CO₂, os hidrocarvões exibem uma melhor reatividade que atenua os requisitos energéticos do processo. Além disso, constatou-se que a temperatura detém uma influência superior em comparação com o tempo de residência [57,58]. O cloro presente nos carvões pode ser removido através de uma lavagem por ser solúvel em água, independentemente do tipo de tratamento abordado (seco ou hidrotérmico) [58,68,236].

Todos estes trabalhos demonstraram que a torrefação/carbonização seca e hidrotérmica melhoram as propriedades das frações/misturas preparadas a partir de RSU's ou RCD's, mas não discutem de forma conveniente qual das duas variantes é mais apropriada para o tratamento desses resíduos ou dos CSR's. De facto, muitos estudos apenas se focaram num único processo, desenvolvendo a partir daí toda a sua análise. Em acréscimo, a adição de OAU em CSR's parece ainda não ter sido explorada, apesar do potencial energético que este fluxo residual apresenta. Estas constatações poderão traçar um caminho inovador a investigar no contexto da valorização de resíduos com composição heterogénea.

Assim, neste capítulo pretende-se analisar o efeito dos tratamentos de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica nas propriedades de um CSR sintetizado a partir de frações lenhocelulósicas e poliméricas de RSU's e RCD's, com a expectativa de obter carvões/hidrocarvões de qualidade combustível adequada para admissão num processo de gaseificação subsequente. Os parâmetros operacionais avaliados foram a temperatura, proporção mássica entre CSR/água, e proporção de OAU incorporada. A composição dos produtos finais e os rendimentos mássico e energético foram examinados e comparados entre os dois tratamentos e as demais condições. Por fim, procedeu-se a uma

caraterização das águas de processo da carbonização hidrotérmica para avaliar o impacto ambiental induzido.

4.2. Metodologia

Esta secção estrutura-se em cinco partes distintas para descrever e clarificar a metodologia adotada de forma sequencial:

- preparação das misturas para os testes;
- ensaios experimentais de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica, com identificação dos equipamentos e das condições operacionais;
- avaliação do desempenho dos processos;
- caraterização das frações sólidas de entrada (mistura bruta) e de saída (carvões/hidrocarvões);
- caraterização das águas de processo resultantes dos testes de carbonização hidrotérmica.

4.2.1. Preparação das misturas para os testes

A mistura de CSR foi inicialmente preparada a partir dos nove resíduos sólidos extraídos a partir de RSU's e RCD's, que foram caraterizados no Capítulo 3 (R1-R9). Na Tabela 4.1 faz-se uma descrição resumida desses resíduos e as proporções mássicas recebidas pela empresa de gestão que os tratou, durante o ano de 2017.

Tabela 4.1 - Resíduos individuais para composição do CSR e proporções recebidas pela empresa de gestão, em 2017.

Resíduo	Código LER	Descrição	Fração mássica (% m/m bh)
R1	17 02 01	Madeira (RCD)	63,7
R2	20 01 38	Madeira (RSU)	2,17
R3	20 01 01 + 15 01 01	Papel/cartão (RSU)	9,24
R4	15 01 02	Embalagens de plástico	0,68
R5	15 01 05	Embalagens compósitas (99,9 % m/m papel/cartão + 0,1 % m/m plástico)	4,86
R6	15 01 06	Mistura de embalagens (65 % m/m papel/cartão + 35 % m/m plástico)	4,23
R7	17 02 03	Plásticos (RCD)	9,89
R8	20 01 39	Plásticos (RSU)	2,82
R9	17 06 04	Isolamentos poliméricos (RCD)	2,4

Os resíduos foram triturados e cortados em pedaços com cerca de 1-2 cm, recorrendo a um moinho de martelos de maior capacidade (1 t/h) para processar os fragmentos maiores, e também a outro do tipo

doméstico (DeLonghi) para tratar os fragmentos menores. A mistura de CSR foi preparada a partir da homogeneização dos resíduos anteriores, tendo em conta as proporções definidas na Tabela 4.1. A fração biogénica composta por madeira e papel/cartão foi de 75 % em relação à massa total do CSR, um valor que se encontra dentro dos valores típicos entre 40-80 % m/m [39]. Na Figura 4.1 apresenta-se o aspeto do CSR sintetizado.



Figura 4.1 - Amostra de CSR preparada para os ensaios de torrefação/carbonização.

O OAU previamente filtrado foi fornecido por uma outra empresa portuguesa, dedicada à respetiva recolha. O resíduo proveio de habitações domésticas e atividades de restauração.

4.2.2. Ensaios de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica

Os testes de torrefação/carbonização seca foram executados de acordo com as metodologias descritas por Correia et al. [238] e Nobre et al. [54]. Os cadinhos e as respetivas tampas que conterão as amostras foram inicialmente submetidos às mesmas condições dos ensaios (250-350 °C, 30 min) numa mufla laboratorial (Nabertherm L3/1106), para garantir um bom condicionamento dos materiais; estas condições serão apresentadas com detalhe mais adiante. Os cadinhos e as tampas foram depois arrefecidos até à temperatura ambiente dentro de um exsiccador, sendo em seguida pesados para apurar a massa em vazio.

Numa etapa posterior, introduziu-se uma massa de 5 g de CSR no cadinho tapado para simular as condições de ausência de oxigénio; o cadinho foi depois introduzido na mufla nas condições de temperatura e tempo de residência que foram projetados para o ensaio. De modo a produzir uma massa de carvão suficiente para as análises de caracterização, foram criadas quatro réplicas da mistura original introduzidas em simultâneo na mufla. Na Tabela 4.2 exibem-se as condições para os vários testes de torrefação/carbonização seca, identificados pelo prefixo "DC" (de *dry carbonisation*) seguido da temperatura do ensaio. O tempo de residência dos testes foi mantido fixo a 30 min, tal como considerado em outros trabalhos que utilizaram resíduos similares [72,224].

Tabela 4.2 - Condições de realização dos ensaios de torrefação/carbonização seca (DC).

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo residência (min)
DC-250	250	30
DC-300	300	
DC-350	350	

Após os testes, as amostras foram retiradas da mufla e arrefecidas em exsiccador para uma pesagem final. As quatro réplicas amostrais foram aproveitadas para comparar possíveis variabilidades nos resultados (designadamente ao nível dos rendimentos mássico e energético) e também para melhorar as precisões médias.

Os ensaios de carbonização hidrotérmica decorreram num reator autoclave de pirólise em aço inoxidável, com capacidade de 1 L (Parr Instruments). O desenho esquemático do sistema é apresentado na Figura 4.2.

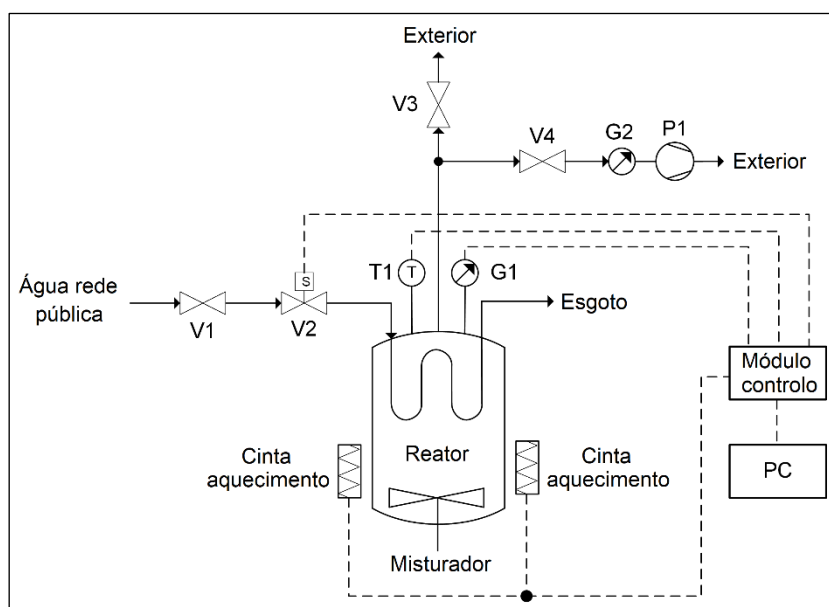


Figura 4.2 - Diagrama esquemático do reator utilizado nos testes de carbonização hidrotérmica.

A amostra de CSR com uma massa inicial de 25 g foi introduzida no reator e imersa em água, de acordo com as proporções entre resíduo e água estabelecidas para os testes e que serão mostradas adiante. O reator foi selado e o ar nele existente foi removido para assegurar a atmosfera inerte através do fecho da válvula V3, e acionando a bomba de vácuo até a pressão final absoluta atingir 0,3 bar. Em seguida, a válvula V4 foi fechada para isolar o sistema e a válvula V1 aberta para entrada da água de refrigeração do reator. O teste foi iniciado com a ligação da cinta de aquecimento que envolve o reator, bem como do misturador para homogeneizar a mistura (100 rpm) até que a temperatura final do ensaio fosse alcançada. A partir deste momento, a temperatura manteve-se constante por atuação simultânea da válvula solenoide V2 que refrigera o reator e da cinta de aquecimento, cujo controlo foi executado

automaticamente pelo módulo de comando do sistema (Parr Instruments 4848). A duração dos ensaios (30 min) teve início no instante em que a temperatura final foi alcançada. Os valores das temperaturas e pressões ao longo do tempo foram medidos através dos sensores T1 e G1, sendo registados pelo computador ligado ao módulo de comando.

Os ensaios foram executados variando os seguintes parâmetros com a missão de estudar a sua influência nas propriedades dos hidrocarvões finais: temperatura, razão mássica entre CSR/água, e fração mássica de OAU incorporado no CSR. O efeito do tempo de residência não foi analisado uma vez que não detém uma influência significativa em comparação com a temperatura [57]. Do mesmo modo, a variação do tamanho das partículas também não foi considerada nos ensaios por dois motivos: (i) dificuldade na obtenção de partículas muito pequenas (especialmente para as frações plásticas mais maleáveis); (ii) é expeável que o efeito da temperatura se sobreponha ao da dimensão das partículas, uma vez que a mistura preparada possui uma natureza essencialmente lenhocelulósica [235]. A Tabela 4.3 resume as condições dos ensaios identificados pelo prefixo "HTC" (de *hydrothermal carbonisation*) seguido da temperatura do processo, do inverso da razão mássica CSR/água e da fração mássica de OAU (todos separados por hífen).

Tabela 4.3 - Condições de realização dos ensaios de carbonização hidrotérmica (HTC).

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão mássica CSR:água	Fração mássica OAU (% m/m)	Tempo residência (min)
HTC-275-10-0	275	1:10	0	30
HTC-300-10-0	300	1:10	0	
HTC-325-10-0	325	1:10	0	
HTC-300-5-0	300	1:5	0	
HTC-300-2.5-0	300	1:2.5	0	
HTC-300-5-10	300	1:5	10	
HTC-300-5-20	300	1:5	20	

No final dos ensaios, a temperatura foi diminuída para 25 °C de modo a arrefecer o reator. A válvula V3 foi aberta para expelir os gases produzidos, e o reator foi aberto para recolher as amostras de hidrocarvão e da água de processo. Os gases gerados não foram quantificados e recolhidos para análise uma vez que as suas quantidades foram irrelevantes. Os hidrocarvões foram lavados em 1 L de água, sendo posteriormente filtrados e secos ao ar durante uma noite. A secagem prosseguiu numa estufa a 105 °C durante mais uma noite para a remoção da humidade impregnada, sendo no final anotadas as respetivas massas.

Todas as amostras de carvões e hidrocarvões foram armazenadas em local seco, enquanto as águas de processo recuperadas da carbonização hidrotérmica foram guardadas a 4 °C para análises posteriores.

4.2.3. Análise de desempenho dos processos

A determinação dos rendimentos mássico e energético ($Y_{mássico}$ e $Y_{energético}$, em %) para cada teste foi efetuada pelas Equações (5) e (6), respetivamente, com o objetivo de avaliar as frações dos resíduos iniciais disponíveis para conversão em energia.

$$Y_{mássico} = 100 \frac{m_f}{m_i} \quad (5)$$

$$Y_{energético} = Y_{mássico} \frac{PCS_f}{PCS_i} \quad (6)$$

Aqui, m_i e m_f correspondem às massas no início e no fim dos testes (g), enquanto PCS_i e PCS_f são os poderes caloríficos superiores no início e no fim dos testes (MJ/kg bs). Ambos os rendimentos foram determinados através do resultado médio de quatro réplicas no caso dos ensaios de torrefação/carbonização seca, e através de uma réplica no caso da carbonização hidrotérmica.

O índice de recuperação da fase líquida (RFL , em %) foi determinado através da razão entre os volumes final e inicial da água de processo recolhida nos testes de carbonização hidrotérmica, tal como descrito pela Equação (7).

$$RFL = 100 \frac{V_{ap, f}}{V_{ap, i}} \quad (7)$$

As variáveis $V_{ap, i}$ e $V_{ap, f}$ são os volumes inicial e final da água de processo, respetivamente (mL).

4.2.4. Caraterização das frações sólidas e do óleo alimentar usado

As amostras de CSR bruto sintetizado e dos carvões/hidrocarvões foram previamente moídas numa picadora (Grimi) e crivadas a $<425 \mu\text{m}$, antes de se proceder à caraterização. Os teores de humidade, matéria volátil e cinzas foram determinados em duplicado segundo as normas ASTM E949-88, E897-88 e E830-87, respetivamente, com o conteúdo de carbono fixo apurado por diferença. As análises termogravimétrica e diferencial térmica foram realizadas num analisador PerkinElmer STA 6000 com injeção de N_2 a 20 mL/min, para simular condições semelhantes às da torrefação/carbonização e gaseificação; a taxa de incremento de temperatura foi de 20 °C/min, com a temperatura a variar entre 30-900 °C. O estudo dos grupos funcionais à superfície foi efetuado através de uma análise de espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), recorrendo a um analisador Thermo Scientific Nicolet iS10 na gama de comprimentos de onda entre 650-4000 cm^{-1} . A composição mineral das cinzas e o teor de cloro foram determinados num analisador XRF (Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+) com três leituras em sequência, segundo um

método semelhante ao da norma USEPA 6200. O PCS e a composição elementar das amostras sólidas e do OAU foram determinados, respetivamente, numa bomba calorimétrica IKA C200 e num analisador ThermoFischer Scientific Flash 2000 CHNS-O, com o teor de oxigénio estimado por diferença. O PCI foi calculado por subtração do calor de vaporização da água ao PCS, resultante da combustão das amostras [38].

Para avaliar o efeito da lavagem dos carvões/hidrocarvões em água para a remoção do cloro presente, diluiu-se 1 g de amostra em 50 mL de água destilada e aqueceu-se a solução até ao ponto de ebulição; nesse instante, procedeu-se a uma agitação da mesma por mais 5 min. As amostras lavadas foram filtradas e secas a 105 °C durante uma noite, sendo novamente analisadas recorrendo à técnica XRF descrita anteriormente.

4.2.5. Caraterização das águas de processo

As águas de processo foram analisadas ao nível do pH (medidor PHScan 30) e condutividade elétrica (Mettler Toledo MC 226). Os níveis de CQO, teor de cloretos e sólidos totais, fixos e voláteis foram medidos em triplicado através dos métodos 5220C, 4500B, 2540B e 2540E da *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [212]. As concentrações de açúcares redutores e de compostos fenólicos totais foram determinadas em triplicado pelos procedimentos com ácido dinitrossalicílico estabelecido por Miller [239] e de Folin-Ciocalteau (tendo em conta a adaptação estabelecida no trabalho de Singleton et al. [240]).

Os compostos orgânicos existentes nas águas foram identificados através de cromatografia gasosa com espetrometria de massa (*Gas Chromatography - Mass Spectrometry* (GC-MS), modelo Focus GC, Polaris Q - Thermo), após as etapas de extração em clorofórmio, secagem, acidificação até um nível de pH=2 e derivatização com Bis(trimetilsilil)acetamida [68]. O equipamento GC-MS possui uma coluna capilar DB-5 (comprimento 30 m; diâmetro interno 250 µm e espessura do filme 250 nm). As amostras foram analisadas por injeção a 260 °C, recorrendo ao programa de aquecimento constituído pelos seguintes estágios: (i) temperatura de 35 °C mantida por 5 min; (ii) aumento até 260 °C a uma taxa de 5 °C/min; (iii) manutenção da temperatura final de 260 °C por 1 min. As temperaturas para a linha de transferência e fonte iónica foram fixadas a 260 °C e 200 °C, respetivamente. A tentativa para a identificação dos compostos foi realizada por comparação dos espetros de massa e dos tempos de retenção com os das bibliotecas da *National Institute of Standards and Technology* e Wiley.

4.3. Resultados e discussão

Nas secções que se seguem efetua-se a exposição dos resultados alcançados e da respetiva discussão ao longo dos ensaios de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica, com foco nos seguintes conteúdos:

- caraterização das propriedades dos resíduos brutos (CSR e OAU);
- ensaios de torrefação/carbonização seca com o CSR, avaliando o efeito da temperatura no processo e nas caraterísticas dos carvões;
- ensaios de carbonização hidrotérmica com o CSR, analisando a influência da temperatura, proporção mássica CSR:água e teor de OAU incorporado no processo e nas propriedades dos hidrocarvões;
- análise das propriedades das águas de processo geradas pelos ensaios anteriores, com avaliação do efeito causado pelos mesmos parâmetros.

4.3.1. Caraterização dos resíduos brutos

Na Tabela 4.4 apresentam-se os resultados para a caraterização dos resíduos brutos de CSR e de OAU.

Tabela 4.4 - Resultados de caracterização para os resíduos brutos de CSR e de OAU.

Propriedade		CSR	OAU
Análise imediata	Humidade (% m/m bh)	7,9 ± 0,3	-
	Matéria volátil (% m/m bs)	78,5 ± 0,6	-
	Carbono fixo (% m/m bs)*	15,5 ± 0,8	-
	Cinzas (% m/m bs)	6,0 ± 0,2	-
Análise elementar (% m/m bslc)	C	51,9	81,9***
	H	6,4	11,7***
	N	0,9	0,0***
	S	0,0	0,0***
	O**	40,8	6,4***
Composição cinzas (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	13,1 ± 2,0	-
	CaO	21,9 ± 0,0	-
	SiO ₂	27,0 ± 0,6	-
	Fe ₂ O ₃	6,8 ± 0,7	-
	K ₂ O	1,0 ± 0,0	-
	TiO ₂	0,7 ± 0,0	-
PCS (MJ/kg bs)		19,9	39,2
PCI (MJ/kg bs)		18,9	-
Cloro (% m/m bs)		2,3 ± 0,0	-

*Determinado por diferença (CF (%)) = 100 % - MV (%) - Cinzas (%).

**Determinado por diferença (O (%)) = 100 % - C (%) - H (%) - N(%) - S(%).

***Em % m/m bs.

O CSR possui baixos conteúdos de humidade e de cinzas (<8 % m/m), assim como um alto teor de matéria volátil (79 % m/m bs) que justifica o bom PCS apresentado (19,9 MJ/kg bs) e uma forte reatividade durante a combustão. O teor menor de cinzas (6 % m/m bs) é explicado pela presença de uma elevada fração de madeira na mistura (65,9 % m/m), que tipicamente apresenta baixas concentrações daquele componente [217,241]; assim, o teor de cinzas do CSR é inferior relativamente ao dos CDR's com valores na ordem de 14 % m/m [154,223].

A análise elementar revelou que a amostra é particularmente rica em carbono (52 % m/m bslc) e abstinentemente em enxofre, conduzindo à formação de menos compostos tóxicos SO_x ou H₂S após conversão energética. As razões atómicas H/C e O/C são relativamente elevadas (0,15 e 0,79, respetivamente), podendo ser atenuadas através de um tratamento de carbonização capaz de aumentar a fração de carbono e o PCS. Estes resultados encontram-se em algum acordo com os observados na literatura [67,71].

As cinzas são especialmente ricas em óxidos de Si, Ca, Al e Fe. No entanto, altos teores de Ca e Fe potenciam a fusão das cinzas a baixas temperaturas, tendo por consequência a formação de depósitos sólidos nos equipamentos e a redução da eficiência dos processos termoquímicos [214]. A presença de metais pesados como Cu, Zn, Cr e Pb é relativamente baixa, com concentrações abaixo de 1 % m/m bs.

O PCS obtido (19,9 MJ/kg bs) foi similar a alguns valores da literatura e de biomassas à base de madeira, demonstrando a sua aplicação em sistemas de conversão energética [87,224,242]. O conteúdo de cloro (2,3 % m/m bs) é alto em comparação com a literatura, podendo encontrar-se numa quantidade suficiente para causar problemas de corrosão (após transformação em HCl gasoso) e de formação de cinzas [53,217,243].

Na Figura 4.3 mostra-se o gráfico com o estudo termogravimétrico efetuado ao CSR bruto.

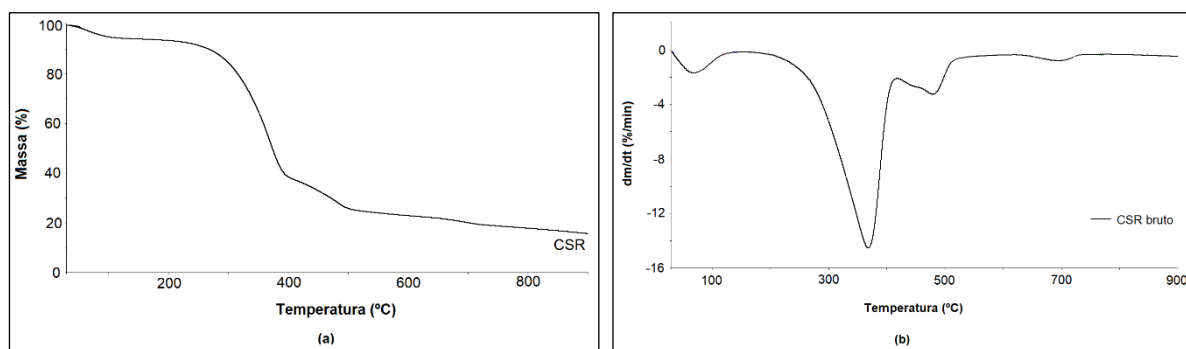


Figura 4.3 - Estudo termogravimétrico e diferencial térmico para o resíduo bruto de CSR: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico.

Os perfis registaram uma queda acentuada de massa entre 300-400 °C devido à decomposição das estruturas lenhocelulósicas das frações de madeira (presente em larga maioria na mistura), evidenciada pelo maior pico na curva diferencial. Um novo estágio de notável perda de massa é observável entre 400-500 °C, provavelmente associada à decomposição das frações poliméricas [71]. A queda menos pronunciada a menos de 100 °C (correspondente ao primeiro pico no gráfico diferencial) deve-se à evaporação da humidade presente. Estes resultados sugerem que nos ensaios de torrefação/carbonização a perda de massa será pouco pronunciada, tendo em conta que ocorrerão na zona de arranque da decomposição das cadeias lenhocelulósicas (300-350 °C). No trabalho de Lin et al. [57] foram obtidos perfis termogravimétricos semelhantes aos do CSR deste estudo.

O espectro FT-IR obtido para o CSR é apresentado na Figura 4.4.

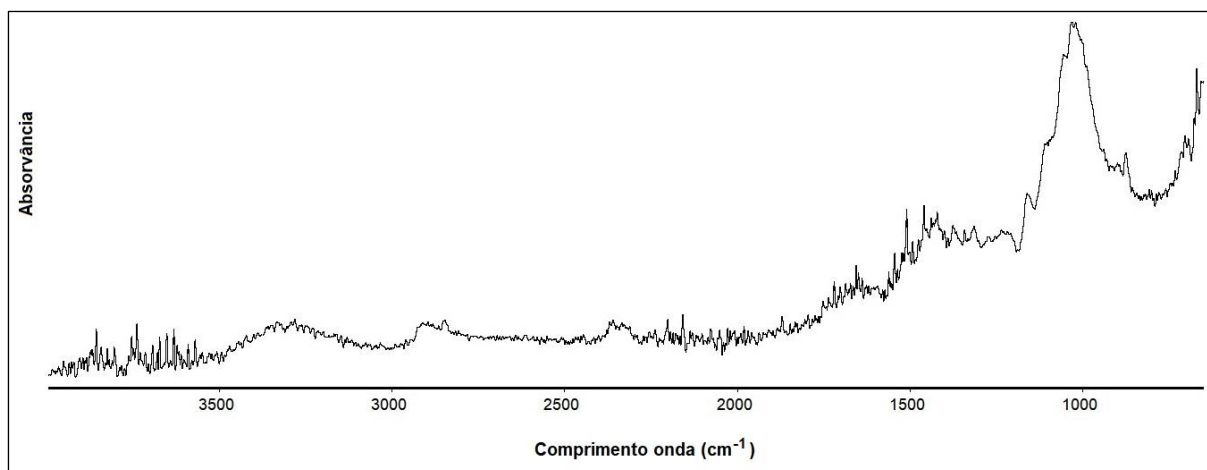


Figura 4.4 - Espectro FT-IR para o resíduo bruto de CSR.

De acordo com o perfil, o CSR apresentou grupos funcionais constituídos por cadeias duplas de carbono (C=C) devido aos picos de absorvância entre 1400-1700 cm^{-1} , e ainda ligações C-O no pico a 1000 cm^{-1} semelhante aos encontrados nos álcoois, ácidos, éteres ou ésteres [80,224].

A amostra de OAU é rica em carbono (81,9 m/m bs) e pobre em oxigênio (6,4 m/m bs), em comparação com o CSR (ver a Tabela 4.4). A razão atômica H/C (0,14) foi semelhante à do CSR, mas a de O/C foi muito inferior (0,08) e pode estar na base de um PCS muito alto (39,2 MJ/kg bs) [21]. Uma vez que o teor de cinzas é muito baixo para amostras típicas de OAU's (<1 % m/m bs), é praticamente irrelevante utilizar-se diferentes bases para a composição elementar (bs ou bslc) quando se procede à comparação com o CSR [244,245]. Os resultados apresentados estão em acordo com outros trabalhos publicados e permitem concluir que o OAU pode beneficiar a melhoria das propriedades combustíveis do CSR, quando adicionado em proporções adequadas [229,230].

4.3.2. Efeito do tratamento de torrefação/carbonização seca nos carvões finais

Os aspetos dos carvões produzidos a partir dos testes de torrefação/carbonização seca a diferentes temperaturas estão ilustrados na Figura 4.5.

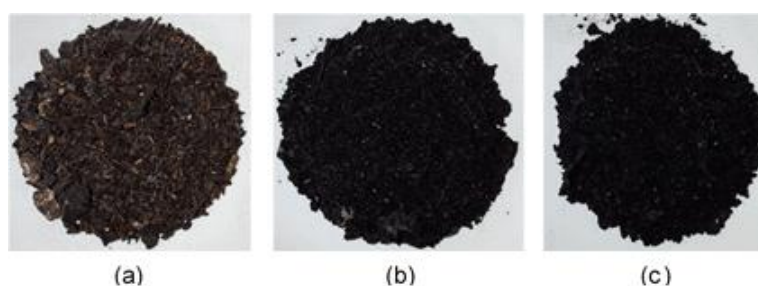


Figura 4.5 - Aspeto visual dos carvões obtidos nos testes de torrefação/carbonização seca: (a) DC-250; (b) DC-300; (c) DC-350.

O tratamento gerou carvões com aspeto mais homogêneo e também com características mecânicas mais quebradiças, dado que as partículas obtidas apresentavam um tamanho médio inferior e sem qualquer moagem prévia, para além de se partirem facilmente por fricção manual. Estas características facilitam outras operações como a trituração ou a conversão energética por processos termoquímicos subsequentes. A degradação térmica parcial das cadeias lenhocelulósicas e poliméricas pode explicar a melhoria das propriedades mecânicas dos carvões. O aumento da temperatura melhorou essas propriedades de acordo com uma análise rápida visual e de manuseamento, transformando o CSR num carvão mais escuro; porém, não foi detetada uma grande diferença visual entre as amostras a 300 °C e 350 °C. Esta observação sugere que a fração lenhocelulósica começou a decompor severamente a essas temperaturas.

Na Tabela 4.5 exibem-se os resultados determinados para a caracterização dos carvões e para o desempenho dos testes de torrefação/carbonização seca.

Tabela 4.5 - Resultados de caracterização e de desempenho para os carvões da torrefação/carbonização seca.

Propriedade		Amostra			
		CSR	DC-250	DC-300	DC-350
Rendimento mássico (%)		-	78,2 ± 10,5	61,5 ± 1,6	53,9 ± 1,6
Análise imediata	Humidade (% m/m bh)	7,9 ± 0,3	4,3 ± 0,1	4,8 ± 0,1	5,2 ± 0,0
	Matéria volátil (% m/m bs)	78,5 ± 0,6	68,1 ± 0,1	58,0 ± 1,0	51,2 ± 0,5
	Carbono fixo (% m/m bs)*	15,5 ± 0,8	28,5 ± 0,2	35,9 ± 1,1	42,2 ± 0,6
	Cinzas (% m/m bs)	6,0 ± 0,2	3,4 ± 0,1	6,1 ± 0,1	6,6 ± 0,1
Análise elementar (% m/m bslc)	C	51,9	58,4	70,2	71,3
	H	6,4	5,5	5,5	4,9
	N	0,9	0,7	0,8	1,7
	S	0,0	0,0	0,0	0,0
	O**	40,8	35,4	23,5	22,1
Composição cinzas (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	13,1 ± 2,0	0,0	6,1 ± 2,0	6,1 ± 2,0
	CaO	21,9 ± 0,0	13,9 ± 0,0	32,4 ± 0,1	28,8 ± 0,1
	SiO ₂	27,0 ± 0,6	11,6 ± 0,4	11,4 ± 0,4	11,4 ± 0,4
	Fe ₂ O ₃	6,8 ± 0,7	3,5 ± 0,4	2,6 ± 0,0	3,2 ± 0,0
	K ₂ O	1,0 ± 0,0	0,9 ± 0,0	1,5 ± 0,0	1,4 ± 0,0
	TiO ₂	0,7 ± 0,0	1,3 ± 0,0	2,4 ± 0,0	2,6 ± 0,0
PCS (MJ/kg bs)		19,9	22,7	26,6	27,0
PCI (MJ/kg bs)		18,9	21,7	25,7	26,2
Rendimento energético (%)		-	89,2 ± 11,9	82,2 ± 2,1	73,2 ± 2,2
Cloro (% m/m bs)		2,3 ± 0,0	4,1 ± 0,0	4,2 ± 0,0	3,3 ± 0,0

*Determinado por diferença (CF (%) = 100 % - MV (%) - Cinzas (%)).

**Determinado por diferença (O (%) = 100 % - C (%) - H (%) - N(%) - S(%)).

A caracterização dos carvões mostrou que o aumento da temperatura reduz os rendimentos mássico e energético (-24 % e -16 %, respetivamente). De facto, a temperatura exerceu uma influência positiva no conteúdo energético dos carvões em comparação com a mistura original. Estas tendências são também corroboradas pela literatura [18,72,87]. O desvio-padrão significativo que foi observado no rendimento mássico do teste DC-250 ($\pm 10,5$ %) pode ser uma consequência do maior grau de heterogeneidade das réplicas obtidas, em termos de dimensão e do aspeto dos grãos (ver a Figura 4.5).

Como expetável, a torrefação/carbonização contribuiu para baixar o nível de humidade desde 7,9 % m/m bh no CSR para um mínimo de 4,3 % m/m bh em DC-250 [18,87]. Este parâmetro aumentou ligeiramente nos carvões com a temperatura, o que sugere uma modificação da estrutura superficial que auxiliou na retenção de mais água. O baixo teor de humidade tornou os carvões mais resistentes à degradação biológica, beneficiando um armazenamento mais duradouro.

A temperatura promoveu um abaixamento da concentração de matéria volátil nos carvões (-17 %) e um aumento dos teores de cinzas e de carbono fixo (+3,2 % e +14 %, respetivamente), tendências já identificadas por Yuan et al. [72]. A melhoria do PCS com a temperatura pode ser explicada pelo aumento do teor de carbono fixo até um certo limite, porque os conteúdos de cinzas e de matéria volátil podem originar efeitos limitativos na densidade energética; estes dois parâmetros variaram menos entre os testes a 300 °C e 350 °C, podendo justificar a pequena mudança do PCS (c.a. 27 MJ/kg bs) [18,72,87]. Mesmo assim, o tratamento possibilitou a melhoria do PCS em cerca de 36 % comparativamente ao CSR inicial.

A análise elementar revelou um aumento do teor de carbono (+13 %) quando a temperatura subiu de 250 °C para 350 °C, enquanto que o de hidrogénio baixou (-1 %) como reportado por Yuan et al. [72]. O teor de enxofre manteve-se sempre negligenciável, como já acontecia com o resíduo bruto; a formação de SO_x após outros processos de conversão termoquímica como a gaseificação não será por isso uma preocupação séria. Já o teor de azoto alcançou quase o dobro do valor inicial no caso do carvão DC-350 (1,7 % m/m bs), provavelmente devido ao menor rendimento mássico. O nível de oxigénio reduziu com a severidade do tratamento devido à libertação de compostos voláteis oxigenados resultante da degradação das cadeias lenhocelulósicas, ajudando no aumento da concentração carbónica nos carvões [68].

O diagrama de van Krevelen para o CSR bruto e os carvões resultantes dos ensaios em meio seco é ilustrado na Figura 4.6, onde foi incluído o carvão fóssil para comparação.

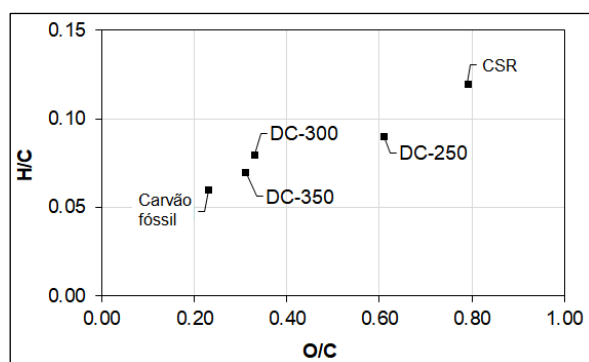


Figura 4.6 - Diagrama de van Krevelen para os carvões de torrefação/carbonização seca.

Neste diagrama, as razões atômicas H/C e O/C baixaram com a temperatura e aproximaram-se dos resultados para os carvões fósseis, mas com uma diferença evidente entre a amostra DC-250 e os restantes dois carvões [242]. A literatura confirma a existência de uma correspondência entre o aumento do PCS e o abaixamento das razões atômicas, algo que foi também confirmado no presente estudo [21]. Além disso, o abaixamento da razão O/C pode estar associada a uma melhoria das propriedades hidrofóbicas do material, tornando possível a sua conservação por mais tempo. Este benefício é reforçado pela redução dos valores H/C, indicando um aumento da aromatização que também justifica a melhoria das propriedades hidrofóbicas dos carvões [246,247]. Os carvões exibiram um melhor PCS com o aumento da temperatura, mas não se registou um ganho apreciável acima de 300 °C. Outros trabalhos já demonstraram que a temperatura pode criar uma limitação no PCS a partir de um certo valor: por exemplo, Buah et al. [71] verificaram uma depreciação nos seus carvões quando a temperatura subiu acima de 300 °C.

Os teores de cloro foram sempre superiores aos do CSR bruto (3,3-4,2 % m/m bs), indiciando uma recondensação e adsorção desse elemento na superfície dos carvões durante os testes [68]. Outros trabalhos, pelo contrário, confirmaram o abaixamento da concentração de cloro após a torrefação/carbonização, mas é possível baixar esses valores através de uma lavagem dos carvões [18,54,68,72]. Após a realização dos testes de ressuspensão dos carvões em água verificou-se uma redução das concentrações para c.a. 0,7 % m/m bs (amostra DC-350), sendo inferiores aos do CSR original (2,3 % m/m bs).

A composição das cinzas revelou que os óxidos CaO e SiO₂ foram os predominantes em todos os carvões (11-32 % m/m bs). É possível deduzir uma diminuição da fusibilidade das cinzas de DC-250 em processos de gaseificação devido às menores concentrações de CaO e Fe₂O₃ [214]. Foram ainda detetados vestígios de K₂O e TiO₂ (<3 % m/m bs). À exceção destes dois últimos, o tratamento de torrefação/carbonização baixou as concentrações de todos os óxidos analisados relativamente aos valores do CSR bruto, com a temperatura a causar variações significativas nas concentrações de CaO ao longo das amostras.

A análise termogravimétrica e diferencial térmica dos carvões é apresentada na Figura 4.7, com indicação das curvas do CSR bruto para efeitos de comparação.

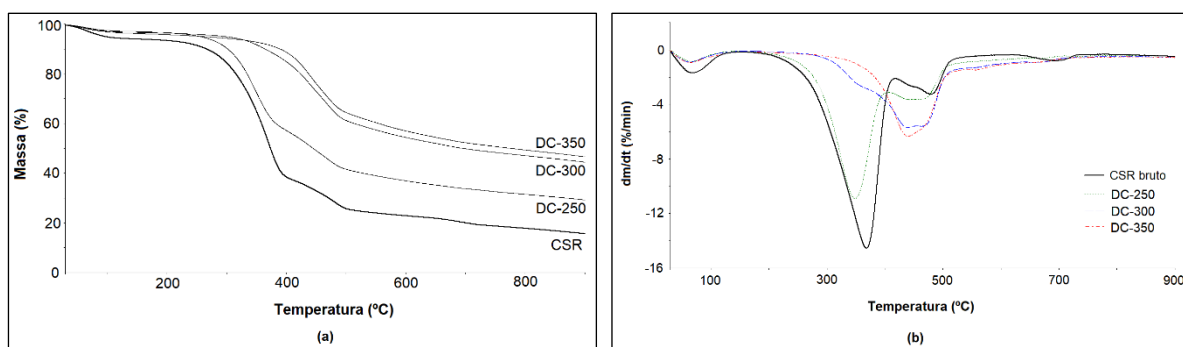


Figura 4.7 - Estudo termogravimétrico para os carvões de torrefação/carbonização seca: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico.

Os perfis termogravimétricos mostraram tendências similares em todos os carvões, com perdas significativas de massa entre 300-500 °C associadas à degradação das frações lenhocelulósicas e poliméricas como se sucedeu no CSR original [71,72]. Foram identificados dois picos pronunciáveis na curva diferencial para a amostra DC-250, correspondentes à desintegração das estruturas lenhocelulósicas (300-400 °C) e poliméricas (400-500 °C), tal como já observado no CSR bruto (Figura 4.3); por seu turno, apenas um pico foi visível nas amostras DC-300 e DC-350 entre 400-500 °C, demonstrando que a degradação das frações poliméricas foi maioritariamente responsável pelo decaimento de massa. Isto significa que temperaturas de carbonização mais altas (≥ 300 °C) conduzem a uma decomposição mais severa da fração lenhocelulósica. O aumento da temperatura contribuiu para a redução da perda de massa como descrito por Haykiri-Acma et al. [224], mas a diferença entre os testes DC-300 e DC-350 não foi muito notável porque a decomposição do material já se tinha iniciado nos testes de carbonização.

Os espectros FT-IR para o CSR e todos os carvões são mostrados na Figura 4.8.

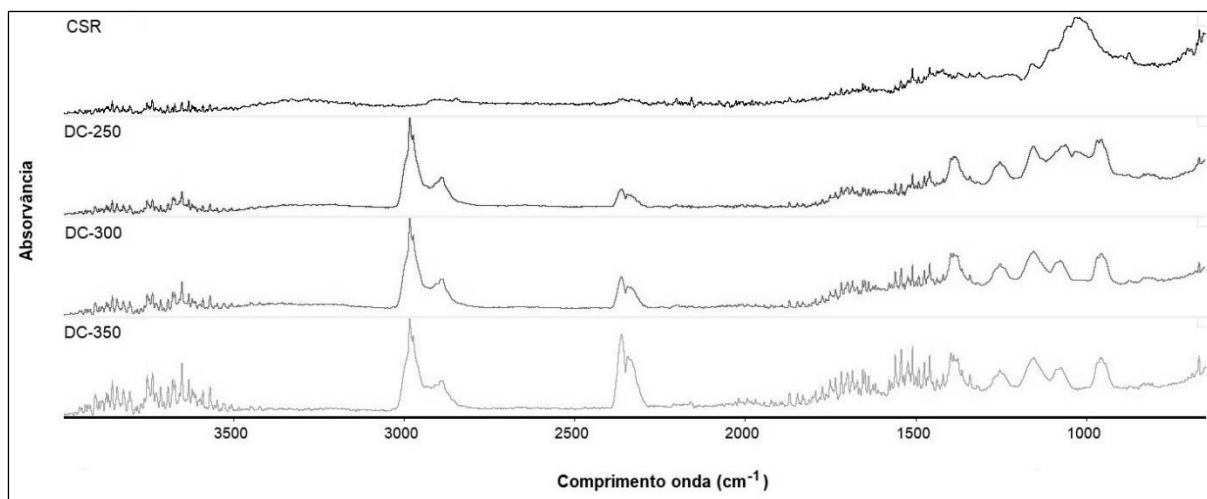


Figura 4.8 - Espectro FT-IR para os carvões da torrefação/carbonização seca.

A análise dos espectros revelou a formação de novas ligações alifáticas C-H à superfície, na banda 2800-3000 cm^{-1} ; Haykiri-Acma et al. [224] também obtiveram estas ligações nas análises dos seus carvões. Os picos localizados a 2300 cm^{-1} indiciam a presença de ligações triplas $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$, cuja intensidade aumentou com a temperatura. As ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ identificadas no CSR bruto entre 1400-1700 cm^{-1} permaneceram em todos os carvões sem diferenças apreciáveis nas intensidades, qualquer que seja a temperatura do tratamento [224]. O pico a 1400 cm^{-1} pode ser atribuído a grupos OH presentes em fenóis ou ramificações de metilo, enquanto o de 1100 cm^{-1} pode estar associado a ligações C-O existentes em álcoois, fenóis e ácidos. Estes grupos podem facilitar a captura de contaminantes catiónicos em meios líquidos, viabilizando a utilização dos carvões para a remediação de efluentes [80].

De acordo com os resultados apresentados nesta secção, o carvão DC-350 é o que aparenta registar os resultados ótimos como combustível devido à boa homogeneidade e friabilidade, ao maior PCS (27 MJ/kg bs) e à menor concentração de cloro de entre os restantes carvões (3,3 % m/m bs).

4.3.3. Efeito do tratamento de carbonização hidrotérmica nos hidrocarvões finais

A aparência visual de todos os hidrocarvões produzidos é apresentada na Figura 4.9.

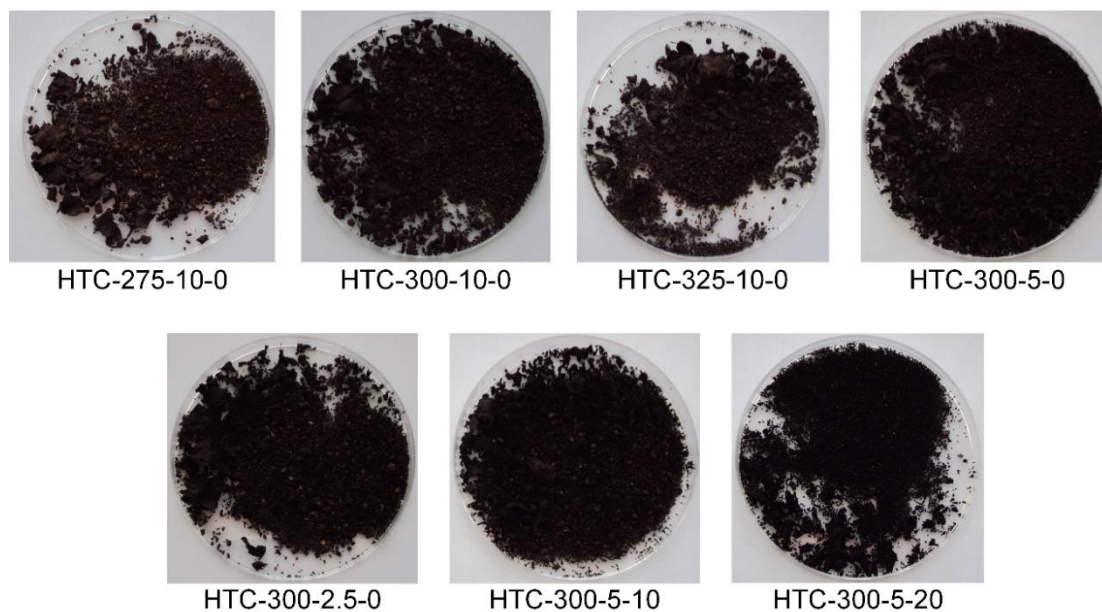


Figura 4.9 - Imagens dos hidrocarvões obtidos após os testes de carbonização hidrotérmica.

Apesar das diferentes condições de processo, não foram identificadas distinções significativas entre as amostras. Foram encontradas partículas de dimensões diferentes, com as maiores a pertencerem a frações plásticas que não se decompuseram na totalidade e que se agregaram no misturador do reator. Este problema também ocorreu em outros trabalhos e pode estar associado à formação de estruturas amorfas de carbono [58,248]. Além disso, a natureza oleosa dos hidrocarvões HTC-300-5-10 e HTC-300-5-20 sentida por manipulação manual e a redução das razões H/C e O/C (ver o diagrama de van Krevelen, Figura 4.10) confirmaram o respetivo caráter hidrofóbico, que melhora a resistência à decomposição biológica [246–248].

A análise das propriedades dos hidrocarvões em comparação com as do CSR bruto encontra-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resultados da caracterização e do desempenho do processo para os hidrocarvões da carbonização hidrotérmica.

Propriedade		Amostra							
		CSR	HTC-275-10-0	HTC-300-10-0	HTC-325-10-0	HTC-300-5-0	HTC-300-2.5-0	HTC-300-5-10	HTC-300-5-20
Rendimento mássico (%)		-	40,6	43,5	38,6	45,6	46,0	49,2	51,8
Recuperação fase líquida (%)		-	80	84	82	56	56	72	76
Pressão máxima (MPa)		-	6,3	8,9	12,8	9,1	8,0	9,2	9,3
Análise imediata	Humidade (% m/m bh)	7,9 ±0,3	3,3 ±0,1	3,3 ±0,1	2,9 ±0,0	3,0 ±0,0	3,2 ±0,1	2,5 ±0,0	1,5 ±0,1
	Matéria volátil (% m/m bs)*	78,5 ±0,6	46,7 ±0,1	52,1 ±1,8	43,8 ±0,1	48,7 ±0,6	40,1 ±0,1	55,8 ±0,4	63,2 ±0,3
	Carbono fixo (% m/m bs)	15,5 ±0,8	51,0 ±0,2	44,5 ±3,6	53,5 ±0,2	48,4 ±1,2	56,5 ±0,2	41,3 ±0,8	34,9 ±0,6
	Cinzas (% m/m bs)	6,0 ±0,2	2,3 ±0,1	3,4 ±1,8	2,8 ±0,1	3,0 ±0,6	3,4 ±0,1	2,9 ±0,4	1,8 ±0,3
Análise elementar (% m/m bslc)	C	51,9	71,4	72,1	74,3	73,0	76,6	75,1	75,1
	H	6,4	4,4	4,8	4,5	4,6	5,0	5,7	5,7
	N	0,9	1,1	0,7	0,9	0,8	0,9	0,7	0,7
	S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	O**	40,8	23,2	22,4	20,3	21,6	17,5	18,5	18,5
Composição cinzas (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	13,1 ±2,0	34,7 ±4,0	36,1 ±4,0	50,3 ±6,1	39,0 ±3,8	13,1 ±1,9	16,4 ±1,7	34,9 ±4,6
	CaO	21,9 ±0,0	6,4 ±0,0	7,7 ±0,0	2,7 ±0,0	7,6 ±0,0	11,8 ±0,1	5,4 ±0,0	4,2 ±0,0
	SiO ₂	27,0 ±0,6	37,1 ±4,8	41,3 ±5,2	55,0 ±8,6	42,5 ±4,8	23,0 ±2,3	33,6 ±3,1	43,4 ±6,5
	Fe ₂ O ₃	6,8 ±0,7	2,4 ±0,4	4,3 ±0,7	4,2 ±0,7	3,4 ±0,4	3,5 ±0,1	2,1 ±0,1	2,2 ±0,4
	K ₂ O	1,0 ±0,0	0,5 ±0,0	0,6 ±0,0	0,7 ±0,0	0,6 ±0,0	0,5 ±0,1	0,6 ±0,0	0,4 ±0,0
	TiO ₂	0,7 ±0,0	16,5 ±0,1	17,6 ±0,1	9,9 ±0,0	13,1 ±0,0	7,1 ±0,0	9,1 ±0,0	10,0 ±0,0
PCS (MJ/kg bs)		19,9	27,7	28,8	28,9	28,4	29,4	30,4	32,5
PCI (MJ/kg bs)		18,9	26,9	27,9	28,1	27,6	28,5	29,3	31,2
Rendimento energético (%)		-	56,5	62,9	56,1	65,1	67,9	75,1	84,6
Cloro (% m/m bs)		2,3 ±0,0	4,9 ±0,0	5,3 ±0,1	1,8 ±0,0	2,4 ±0,0	3,1 ±0,0	2,1 ±0,0	1,8 ±0,0

*Determinado por diferença (CF (%) = 100 % - MV (%) - Cinzas (%)).

**Determinado por diferença (O (%) = 100 % - C (%) - H (%) - N(%) - S(%)).

De acordo com os resultados, o PCS médio aumentou substancialmente para um valor final de 29,4 MJ/kg bs (+48 %), em consequência do aumento das concentrações de carbono elementar e de carbono fixo (+22 % e +32 % em média, respetivamente). Tais ocorrências foram demonstradas em trabalhos anteriores com utilização de materiais semelhantes aos de partida [56]. Os teores reduzidos de humidade ($\leq 3,3$ % m/m bh) em comparação com o CSR original (7,9 % m/m bh) ajudam a melhorar a conservação dos carvões contra a deterioração biológica.

Por outro lado, os teores de oxigénio baixaram para quase metade devido às reações de desoxigenação. O teor de cinzas também diminuiu em média 2,8 %, indicando uma possível migração de elementos minerais para a fase líquida; deste modo, a produção de cinzas residuais é menor após um processo de gaseificação posterior. Os níveis de azoto mostraram-se quase invariáveis em todos os

ensaios (0,5-1,1 % m/m bslc) e próximos do CSR original (0,9 % m/m bslc), evidenciando a dificuldade na quebra das ligações C-N e em criar novos arranjos nas estruturas com azoto [98]. A decomposição térmica do resíduo original provocou uma grande perda de matéria volátil (-28 % m/m bs) resultante das reações de desidratação e descarboxilação; esta perda, em combinação com as reações de aromatização e repolimerização, contribuíram para aumentar o teor de carbono fixo [98,248]. As cinzas são particularmente ricas em Al, Si e Ti (7-55 % m/m bs), com níveis de Fe e Ca menores do que no CSR bruto; estes factos sugerem uma menor fusibilidade das cinzas que podem melhorar a eficiência dos processos termoquímicos posteriores [214]. Muitos hidrocarvões exibiram teores de cloro mais baixos, com o mínimo (1,8 % m/m bs) a ser observado nas amostras HTC-325-10-0 e HTC-30-5-20; tais resultados demonstraram o efeito positivo da adição de um solvente no processo que ajudou na dissolução do elemento e, como consequência, no efeito de descloração [98].

O diagrama de van Krevelen para os hidrocarvões é apresentado na Figura 4.10, com inclusão dos dados do carvão fóssil para referência.

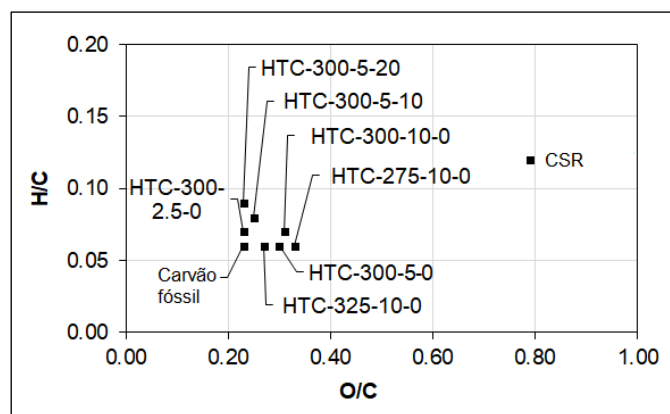


Figura 4.10 - Diagrama de van Krevelen para os hidrocarvões dos testes de carbonização hidrotérmica.

As razões atómicas H/C e O/C variaram entre 0,06-0,09 e 0,23-0,33, respetivamente, tendo sido muito mais baixas do que as registadas no CSR bruto (H/C = 0,12; O/C = 0,79). Este efeito de coalificação resultou na melhoria das propriedades caloríficas dos hidrocarvões que se aproximaram dos carvões de origem fóssil, como se pôde confirmar pelo aumento do PCS [21,242]. Tal efeito se deveu às reações de desidratação e de descarboxilação que ocorreram nos ensaios [249].

Nos perfis de termogravimetria (ver a Figura 4.11, Figura 4.13 e Figura 4.15) assistiu-se a um abaixamento significativo da massa do CSR original em comparação com a dos hidrocarvões, uma vez que já tinha ocorrido uma degradação térmica nos últimos durante a carbonização hidrotérmica, tal como expetável. Os espetros FT-IR (ver a Figura 4.12, Figura 4.14 e Figura 4.16) evidenciaram a presença de grupos funcionais diferentes na superfície dos hidrocarvões, em virtude da forte influência das condições de operação. Os grupos funcionais mais relevantes foram identificados entre 2800-3000 cm^{-1} (ligações

alifáticas C-H), a 2300 cm^{-1} (ligações triplas $\text{C}\equiv\text{C}$ and $\text{C}\equiv\text{N}$), e entre $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (ligações duplas $\text{C}=\text{C}$).

Os resultados obtidos permitiram inferir que a carbonização hidrotérmica pode ser uma potencial solução para a melhoria das propriedades combustíveis do CSR. Nos subcapítulos a seguir descreve-se de um modo mais detalhado o efeito dos parâmetros de processo no desempenho e nas características dos hidrocarbões obtidos (temperatura, razão mássica CSR:água e fração mássica de OAU).

4.3.3.1. Efeito da temperatura

Por observação da Tabela 4.6, o aumento da temperatura entre os testes HTC-275-10-0, HTC-300-10-0 e HTC-325-10-0 aumentou a concentração de carbono de 71,4 % m/m bslc para 74,3 % m/m bslc, estando na base da melhoria do PCS para um valor final de 28,9 MJ/kg bs. Estes dados mostraram uma boa concordância entre o teor de carbono e o PCS, como já reportado na literatura [55,56].

Os rendimentos mássico e energético atingiram os valores máximos à temperatura intermédia de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (43,5 % e 62,9 %, respetivamente). O rendimento energético apresentou uma dependência mais intensa do rendimento mássico em comparação com o PCS, por observação da Equação (6). No entanto, Lin et al. [57] obtiveram uma redução contínua do rendimento mássico com o incremento da temperatura, que não foi identificado no presente estudo; uma possível justificação pode estar enraizada na heterogeneidade das amostras de CSR usadas nos testes, assim como na variação da severidade das reações de decomposição (hidrólise, descarbonilação e despolimerização) e de ligação (polimerização, rearranjo e condensação) [248].

O índice *RFL* assumiu valores em torno de 82 % para todas as temperaturas, sugerindo que este parâmetro não influencia apreciavelmente a quantidade de efluente produzido no final. A pressão no reator mostrou uma tendência crescente entre 6,3-12,8 MPa.

O teor de cloro foi máximo a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5,3 % m/m bs), tendo diminuído consideravelmente para 1,8 % m/m bs a $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ (um valor inferior ao do CSR bruto). Nos testes de ressuspensão dos hidrocarbões em água, as concentrações iniciais de cloro baixaram para valores entre 0,8-2,3 % m/m bs, com o menor valor a ser observado no teste executado a $325\text{ }^{\circ}\text{C}$. No que concerne ao teor de cinzas, a temperatura mostrou um efeito negligenciável. O diagrama de van Krevelen (Figura 4.10) mostrou uma descida das razões O/C com o aumento da temperatura (de 0,33 para 0,27), evidenciando o efeito benéfico resultante das reações de desoxigenação na coalificação dos hidrocarbões [248]. Contudo, as razões H/C mantiveram-se praticamente inalteradas (0,06-0,07).

Os perfis termogravimétricos e diferenciais térmicos dos hidrocarbões em estudo são exibidos na Figura 4.11.

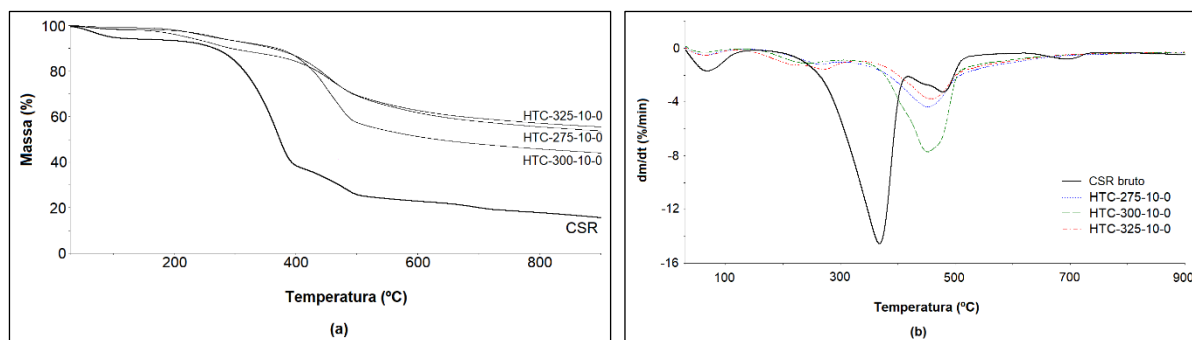


Figura 4.11 - Estudo termogravimétrico para os hidrocarbões HTC-275-10-0, HTC-300-10-0 e HTC-325-10-0: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico.

Os perfis mostraram perdas de massa menores nos hidrocarbões em comparação com o resíduo original, que alcançaram um valor máximo de 60 % na situação da amostra HTC-300-10-0. As perdas menores nos hidrocarbões explicam-se pela degradação térmica parcial do material durante o tratamento de carbonização hidrotérmica. Para a amostra obtida a 300 °C, a perda de massa acima de 450 °C no teste termogravimétrico foi maior por causa do rendimento mássico que foi superior (43,5 %), uma vez que houve pouco material que se decompôs na carbonização hidrotérmica a 300 °C. O estudo termogravimétrico executado a temperaturas maiores do que 300 °C contribuiu para a degradação do material restante. Enquanto o CSR original mostrou uma quebra acentuada de massa entre 300-400 °C devido à desintegração das moléculas de celulose e hemicelulose, no caso dos hidrocarbões essa descida foi visível a temperaturas mais altas (400-500 °C) associada à decomposição da lenhina [57] ou das cadeias poliméricas. Efetivamente, este resultado é confirmado pelo pico de grande intensidade detetado entre 400-500 °C na curva diferencial térmica, e em especial para a amostra HTC-300-10-0.

Na Figura 4.12 apresentam-se os espectros FT-IR para os hidrocarbões em análise.

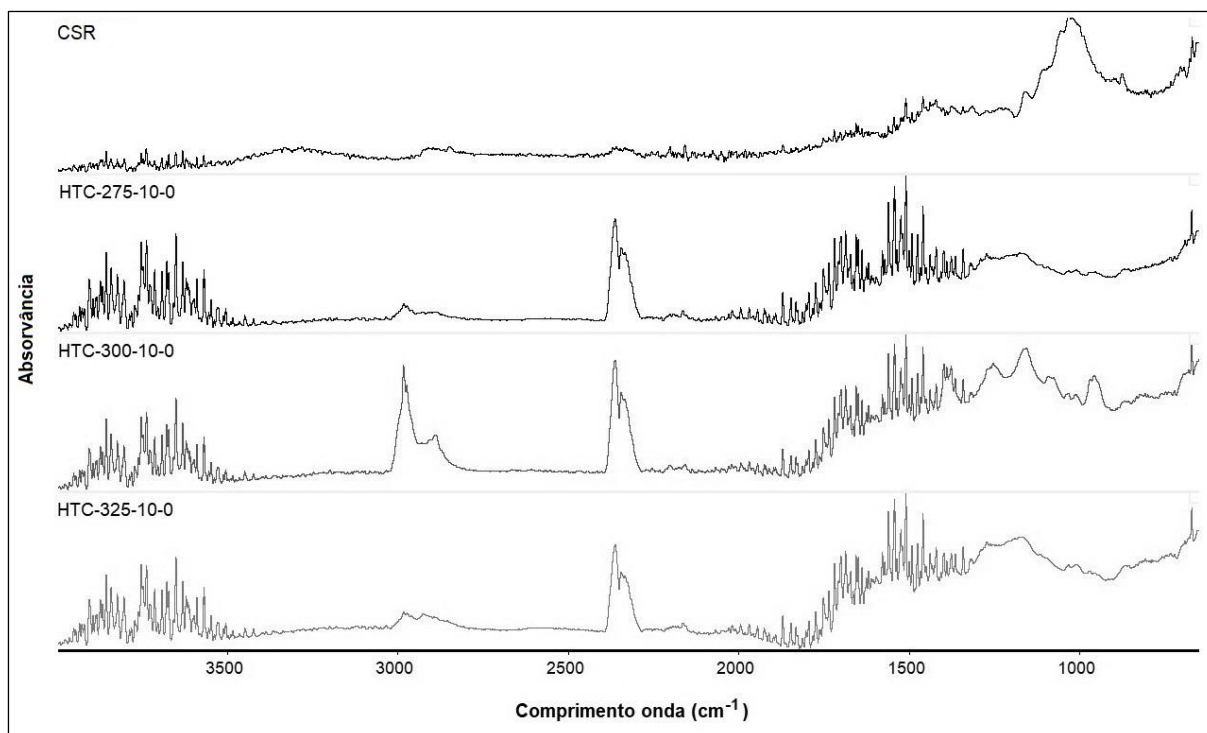


Figura 4.12 - Espectros FT-IR para os hidrocarvões HTC-275-10-0, HTC-300-10-0 e HTC-325-10-0.

Os espectros exibiram picos localizados entre $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ e a 2300 cm^{-1} , que podem corresponder à presença de grupos com ligações C=C no primeiro caso, e a ligações C≡C e C≡N no segundo. Estes grupos foram também detetados nos carvões da torrefação/carbonização tradicional. O hidrocarvão HTC-300-10-0 exibiu ainda um pico entre $2800-2950\text{ cm}^{-1}$, associado a ligações C-H [224].

Em jeito de síntese, o aumento da temperatura promoveu uma melhoria nos PCS's dos hidrocarvões, como consequência do efeito positivo induzido nas variações dos teores de carbono e de oxigénio. O teor de cloro atingiu o mínimo à temperatura mais elevada ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$), mas os rendimentos mássico e energético não mostraram uma correlação linear com a temperatura. O hidrocarvão HTC-325-10-0 foi o que apresentou os resultados ótimos com o maior PCS ($28,9\text{ MJ/kg bs}$) e a menor concentração de cloro ($1,8\text{ \% m/m bs}$).

4.3.3.2. Efeito da razão mássica CSR:água

De acordo com a Tabela 4.6, o aumento da razão mássica CSR:água à temperatura constante nos testes HTC-300-10-0, HTC-300-5-0 e HTC-300-2.5-0 contribuiu para subir o rendimento mássico desde $43,5\text{ \%}$ até $46,0\text{ \%}$, provavelmente devido à redução da fase líquida disponível para a dissolução das amostras. Os níveis de azoto aumentaram ligeiramente (de $0,7\text{ \% m/m bs}$ para $0,9\text{ \% m/m bs}$) devido aos mecanismos de polimerização e de adsorção que decorreram no processo [98]. O teor de cloro alcançou um máximo de $5,3\text{ \% m/m bs}$ na razão mais pequena de 1:10, pelo que a presença de mais

água não ajudou a dissolver o cloro da amostra; possivelmente, este elemento agregou-se à superfície do hidrocarvão por mecanismos de adsorção e de ligações químicas [68]. Por outro lado, a baixa quantidade de água adicionada no teste HTC-300-2.5-0 e a sua saturação podem ter contribuído para a adsorção de cloro na superfície dos hidrocarvões, resultando num aumento da concentração medida (3,1 % m/m bs) em relação ao teste HTC-300-5-0. Os testes de ressuspensão demonstraram a diminuição do teor de cloro para 0,8 % m/m bs no caso da amostra HTC-300-10-0, evidenciando a eficácia da lavagem dos hidrocarvões em água.

Os teores de matéria volátil e de oxigénio diminuíram entre os carvões (-12 % m/m bs e -4,9 % m/m bslc, respetivamente), em virtude das reações de desidratação, descarboxilação e de desoxigenação [98]. Por seu turno, as concentrações de carbono elementar e fixo aumentaram (+4,5 % m/m bslc e +12,0 % m/m bs). A redução da quantidade de água limitou a libertação do carbono para formar compostos orgânicos na fase aquosa, promovendo um aumento da sua fixação no hidrocarvão. Estes factos podem estar na base do ligeiro aumento do PCS registado no hidrocarvão HTC-300-2.5-0 (29,4 MJ/kg bs). O teor de cinzas permaneceu praticamente inalterado em todos os testes (c.a. 3 % m/m bs).

Os resultados para o índice *RFL* reduziram muito de 84 % para 56 % admitindo razões mássicas CSR:água de 1:5 e 1:2,5, um fenómeno explicado pela rápida evaporação do líquido especialmente nos testes executados com menos água.

De acordo com o diagrama de van Krevelen (Figura 4.10), as razões H/C e O/C evoluíram favoravelmente no sentido dos valores dos carvões fósseis (0,06 e 0,23, respetivamente), quando a quantidade de água nos testes é diminuída. Este efeito justificou-se pela influência das reações de desidratação e de descarboxilação. Desta maneira, o hidrocarvão HTC-300-2.5-0 apresentou os resultados mais baixos para essas razões (H/C = 0,07; O/C = 0,23) [249].

A análise termogravimétrica e diferencial térmica realizada aos três hidrocarvões em análise é apresentada na Figura 4.13.

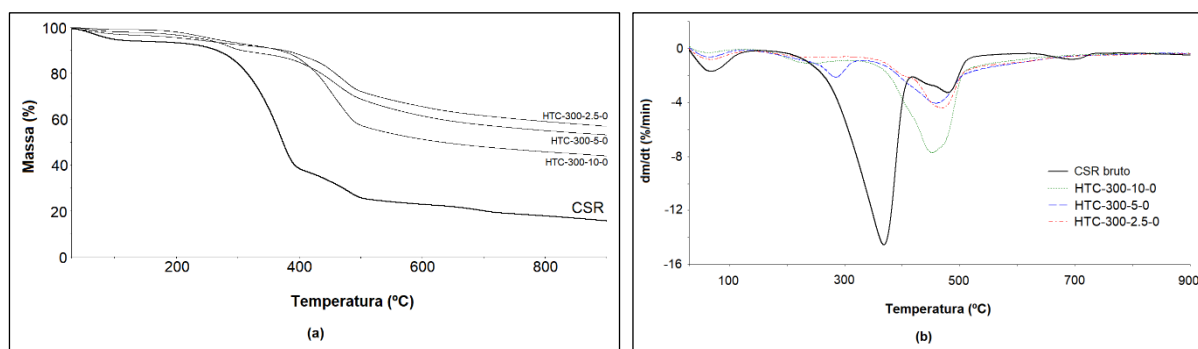


Figura 4.13 - Estudo termogravimétrico para os hidrocarvões HTC-300-10-0, HTC-300-5-0 e HTC-300-2.5-0: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico.

Os perfis termogravimétricos mostraram que as perdas de massa nos hidrocarvões foram mais uma vez menores do que a do CSR original, havendo uma relação consistente entre o aumento da razão

mássica e a atenuação da perda de massa. Com a redução da quantidade de água adicionada nos testes, os hidrocarvões tornaram-se ligeiramente mais resistentes à decomposição térmica devido às perdas de massa menores no final da análise termogravimétrica. Este comportamento pode também ser inferido através do aumento do rendimento mássico que foi verificado quando se baixou a razão CSR:água (ver a Tabela 4.6), o que significa que existiu mais fração sólida no final que não foi convertida pelo processo. As curvas diferenciais térmicas revelaram picos grandes entre 400-500 °C que podem ser o resultado da desintegração das moléculas de lenhina ou de base polimérica, como referido anteriormente.

A Figura 4.14 apresenta os espetros FT-IR obtidos para os hidrocarvões.

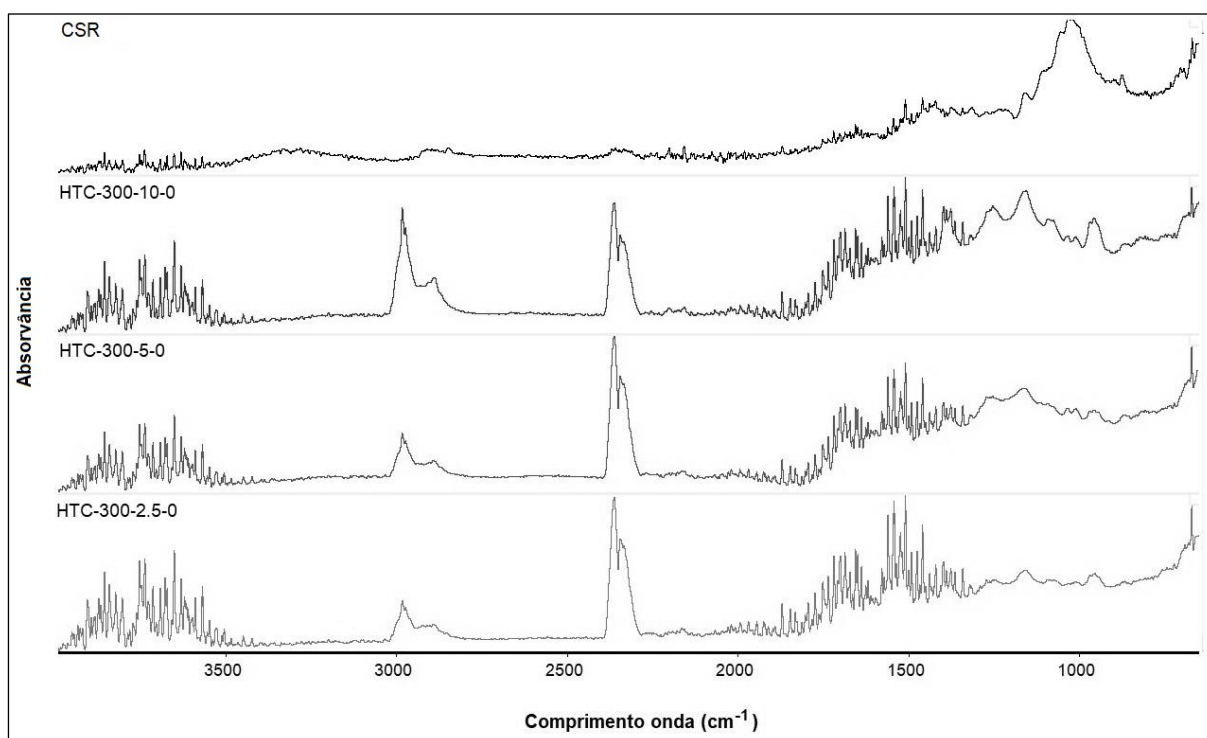


Figura 4.14 - Espetros FT-IR para os hidrocarvões HTC-300-10-0, HTC-300-5-0 e HTC-300-2.5-0.

Aqui, a intensidade do pico na banda 2800-2950 cm⁻¹ diminuiu com o aumento da razão mássica, demonstrando que as ligações C-H à superfície desaparecem com a diminuição da proporção de água [224]. Os restantes picos não sofreram alterações com a variação da razão.

Em síntese, a redução da quantidade de água nos ensaios de carbonização hidrotérmica contribuiu para melhorar os rendimentos mássico e energético, assim como para aumentar os teores de carbono fixo e elementar; por outro lado, os teores de matéria volátil e de oxigénio baixaram. A partir dos resultados alcançados pode-se deduzir que uma proporção mássica CSR:água de 1:2,5 constitui o valor ótimo para o tratamento devido ao maior PCS do hidrocarvão (29,4 MJ/kg bs), e maiores rendimentos mássico (46 %) e energético (67,9 %). Por outro lado, o parâmetro *RFL* foi menor (56 %), sendo possível minimizar a quantidade de efluente a tratar depois do processo.

4.3.3.3. Efeito da incorporação de OAU

O aumento da proporção de OAU nas amostras HTC-300-5-0, HTC-300-5-10 e HTC-300-5-20 (ver na Tabela 4.6) contribuiu para incrementar o rendimento mássico (de 46,0 % para 51,8 %) e o teor de matéria volátil (de 48,7 % para 63,2 %). O rendimento energético e o PCS melhoraram consideravelmente para valores finais de 84,6 % e 32,5 MJ/kg bs, respetivamente, evidenciando uma melhoria nas propriedades caloríficas do CSR original. Na análise elementar verificou-se uma subida dos teores de carbono e hidrogénio (+2,5 % m/m bslc e +2,2 % m/m bslc) e uma descida no de oxigénio (-4,4 % m/m bslc), seguindo a tendência observada na composição do OAU original. Já o teor de azoto decresceu ligeiramente (-0,3 % m/m bslc), devido às ligações C-N mais resistentes [98]. O teor de cinzas baixou para valores insignificantes (1,8 % m/m bs). O efeito combinado dos teores de carbono, hidrogénio, matéria volátil e cinzas justificou a melhoria excecional observada nas caraterísticas caloríficas dos hidrocarvões, com particular incidência na amostra HTC-300-5-20.

Outra vantagem do OAU traduziu-se no abaixamento do teor de cloro para valores inferiores aos do CSR bruto (mínimo de 1,8 % m/m bs), como resultado da dificuldade estabelecida na adsorção desse elemento; este facto contribui para reduzir o potencial corrosivo dos hidrocarvões. Em acréscimo, as propriedades hidrofóbicas do OAU auxiliaram na repulsão da humidade eventualmente absorvida pelos hidrocarvões, o que contribui para uma conservação mais duradoura. A produção da fase líquida também aumentou para um valor final de $RFL = 76\%$, algo que se pode explicar pela dificuldade criada pelo OAU durante a transição da água para o estado gasoso.

No diagrama de van Krevelen (Figura 4.10) é possível confirmar um abaixamento das razões O/C (de 0,30 para 0,23), acompanhado por uma ligeira subida nas razões H/C (de 0,06 para 0,09); estas variações justificaram-se pelas reações de desoxigenação e pelos altos teores de carbono e hidrogénio detetados no OAU [248]. Ainda assim, a incorporação deste aditivo no CSR original ajudou a manter tais razões próximas dos valores encontrados em carvões fósseis ($H/C = 0,06$; $O/C = 0,23$).

As curvas de termogravimetria e diferencial térmica dos hidrocarvões são exibidas na Figura 4.15.

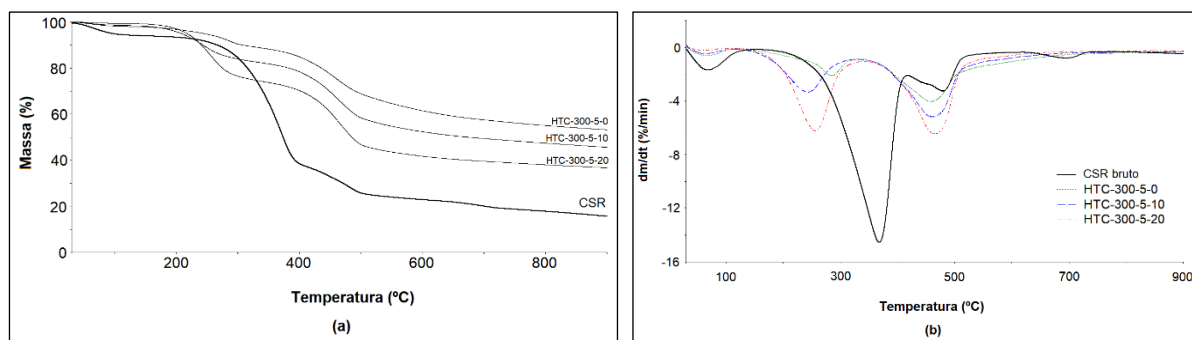


Figura 4.15 - Estudo termogravimétrico para os hidrocarvões HTC-300-5-0, HTC-300-5-10 e HTC-300-5-20: (a) perfil termogravimétrico; (b) perfil diferencial térmico.

A análise revelou uma maior decomposição do material sólido com o aumento da quantidade de OAU, sendo visível dois estágios de perda de massa mais intensa através dos picos identificados nas curvas diferenciais térmicas: o primeiro localizado entre 200-300 °C (quebra dos ésteres existentes no OAU) e o segundo entre 400-500 °C (quebra das cadeias poliméricas ou de lenhina). A decomposição mássica observada deveu-se à desvolatilização causada pela decomposição e libertação do OAU que foi adicionado.

Na Figura 4.16 apresentam-se os espectros FT-IR associados aos hidrocarbões.

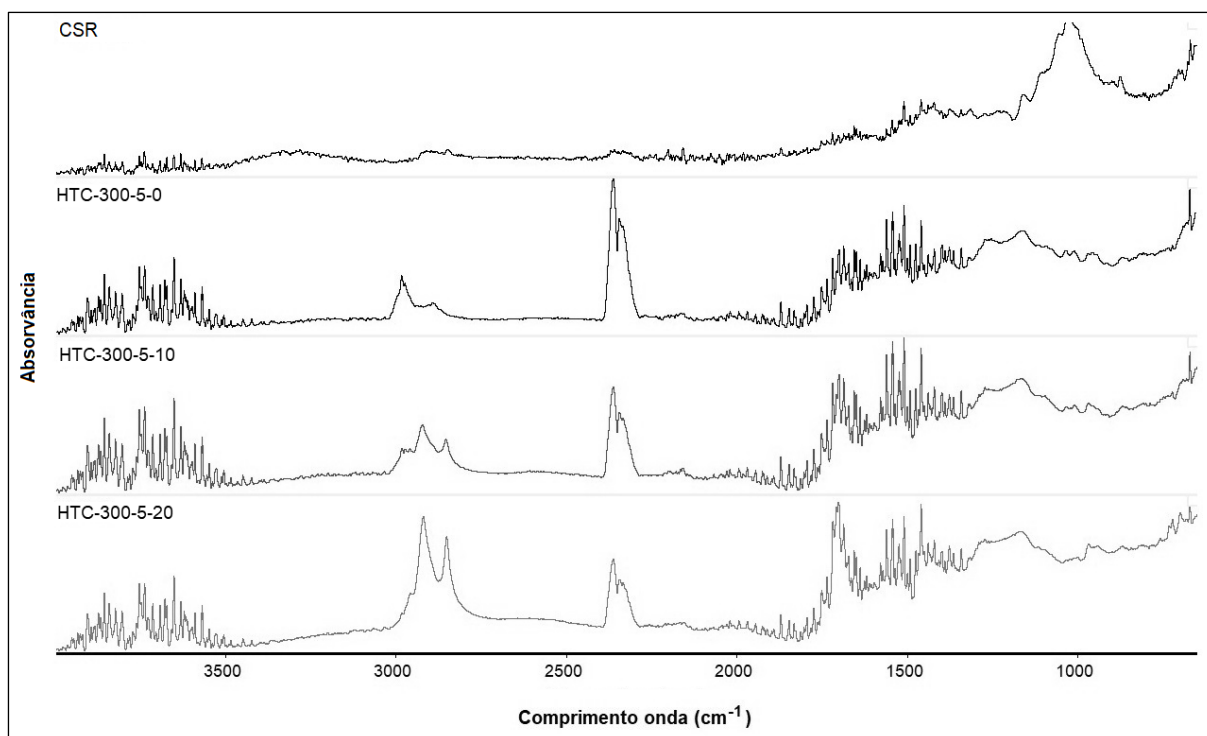


Figura 4.16 - Espectros FT-IR para os hidrocarbões HTC-300-5-0, HTC-300-5-10 e HTC-300-5-20.

No estudo de FT-IR encontrou-se uma faixa com picos intensos entre 2800-2950 cm^{-1} na amostra HTC-300-5-20, definido por um aumento de grupos funcionais C-H. A adição de OAU promoveu ainda a redução das ligações $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2300 cm^{-1} , e o aumento das ligações $\text{C}=\text{C}$ a 1600 cm^{-1} associado à presença de anéis aromáticos [80]. Este comportamento pode ter correspondência com a intensificação das reações de condensação e de polimerização [98].

Assim, a incorporação de OAU no CSR ajudou a melhorar as propriedades combustíveis dos hidrocarbões devido ao aumento dos níveis de carbono elementar, carbono fixo e matéria volátil, assim como ao abaixamento dos teores de oxigénio e cinzas. Além disso, os rendimentos mássico e energético subiram, enquanto os teores de cloro baixaram. Os resultados alcançados permitiram concluir que o hidrocarbão HTC-300-5-20 foi o que exibiu as melhores características combustíveis devido às boas propriedades hidrofóbicas e de homogeneidade, ao maior PCS (32,5 MJ/kg bs), aos maiores rendimentos mássico e energético (51,8 % e 84,6 %), e ao teor de cloro mínimo (1,8 % m/m bs).

4.3.4. Caracterização das águas de processo

Na Figura 4.17 apresenta-se o aspeto visual das águas de processo produzidas após cada ensaio de carbonização hidrotérmica.

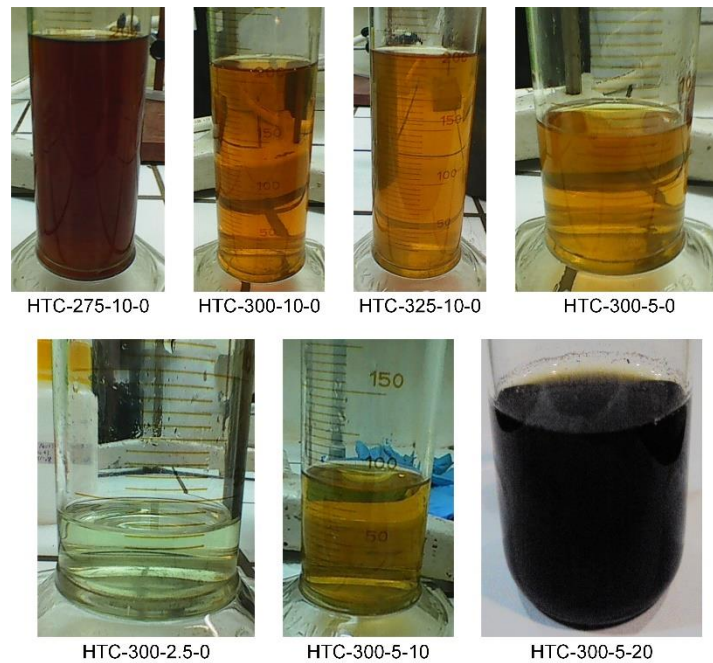


Figura 4.17 - Aspeto das águas de processo recuperadas dos ensaios de carbonização hidrotérmica.

De uma maneira geral, as águas exibiram uma coloração mais escura com exceção da que resultou do ensaio HTC-300-2.5-0, com uma tonalidade quase transparente. A olho nu, não foi visível uma relação direta entre as colorações e as condições em que os testes decorreram.

Os valores de todos os parâmetros químicos que foram medidos em cada água de processo podem ser visualizados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros químicos obtidos para as águas de processo dos testes de carbonização hidrotérmica.

Propriedade	Água de processo						
	HTC-275-10-0	HTC-300-10-0	HTC-325-10-0	HTC-300-5-0	HTC-300-2.5-0	HTC-300-5-10	HTC-300-5-20
pH	1,6	2,3	2,7	2,6	2,2	2,3	1,9
Condutividade elétrica (mS/cm)	13,8	7,5	5,7	10,1	15,8	11,7	13,7
CQO (g/L)	19,7±0,6	19,5±0,8	21,5±0,8	29,2±1,3	19,5±2,6	25,0±2,6	22,3±0,6
Cloro (g/L)	3,8±0,0	2,4±0,0	1,5±0,1	3,8±0,4	7,4±0,2	5,0±0,1	4,9±0,1
Sólidos voláteis (g/L)	11,7±0,8	11,7±1,6	11,0±0,9	13,9±1,1	8,5±0,6	16,9±2,8	13,2±0,7
Sólidos fixos (g/L)	3,2±0,3	3,4±0,4	2,2±0,1	7,8±0,4	12,5±3,7	5,4±1,1	5,2±0,7
Total sólidos (g/L)	14,9±0,9	15,2±1,9	13,2±0,9	21,7±1,3	21,0±4,3	22,3±1,7	18,4±0,2
Total fenólicos (g/L)	3,0±0,0	3,3±0,1	4,5±0,0	4,0±0,0	1,2±0,0	3,3±0,0	2,8±0,0
Açúcares redutores (g/L)	5,5±0,3	9,3±0,3	7,4±0,3	10,8±0,4	5,3±0,7	12,1±0,2	10,6±0,7

As amostras apresentaram uma natureza essencialmente acídica ($\text{pH} < 3$) devido à existência de compostos como o ácido acético, que puderam resultar da decomposição de cadeias de monossacarídeos [55,56]. Foram também determinados altos valores para o CQO (19-30 g/L) que confirmam a existência de elevadas quantidades de substâncias orgânicas dissolvidas.

À luz da legislação nacional (Decreto-Lei n.º 236/98), os níveis de pH e de CQO não se enquadram nos limites para a descarga destas águas em recursos naturais, que se fixam entre 6-9 e em $< 0,15$ g/L, respetivamente. Portanto, é importante estabelecer tratamentos de descontaminação adequados que podem incluir a decomposição biológica, em função das razões CBO/CQO [56].

Os teores de açúcares redutores e de compostos fenólicos também foram relevantes (5-11 g/L e 1-5 g/L, respetivamente), em quantidades semelhantes às reportadas por outros trabalhos [80]. Os açúcares redutores podem ser originados a partir da hidrólise das frações lenhocelulósicas presentes no CSR, podendo contribuir para a poluição orgânica e providenciar nutrientes para o desenvolvimento de microrganismos [250]. Este facto pode validar a utilização destas águas de processo na digestão anaeróbia ou na fermentação, sendo necessários estudos adicionais para confirmar esta solução. No que diz respeito à matéria sólida, esta apresentou uma natureza essencialmente volátil em grande parte das amostras.

Os compostos orgânicos identificados nas águas de processo através da técnica GC-MS e as proporções relativas dos que foram mais relevantes encontram-se na Tabela 4.8 e na Figura 4.18, respetivamente.

Tabela 4.8 - Compostos orgânicos identificados nas águas de processo dos testes de carbonização hidrotérmica.

Composto	Água processo						
	HTC-275-10-0	HTC-300-10-0	HTC-325-10-0	HTC-300-5-0	HTC-300-2.5-0	HTC-300-5-10	HTC-300-5-20
Ácido acético	X	X	X	X	X	X	X
Ácido propiônico	X	X	X	X	X	X	X
3-metilfurano	X		X		X	X	X
Fenol	X	X	X	X	X	X	X
2-etenil-2-butenal	X	X	X			X	X
Hydroquinona			X				
Resorcinol			X	X		X	
Catecol		X	X			X	X
Ácido sórbico	X						
Ácido levulínico	X	X				X	X
Guaiacol		X	X	X		X	
1-(1-ciclohexeno-1-il)-etanona			X				
Pirogalol			X				X
2-etil-4-metilpentano-1-ol	X			X	X	X	
4-metoxi-2,3,6-trimetilfenol				X	X		
2-hidroxi-4-metoxi-3,6-dimethyl-benzaldeído			X			X	X
1,4-dimetoxi-2,3,5,6-tetrametil-benzeno			X			X	X
2-(fenilmetil)-benzenometanol			X				X

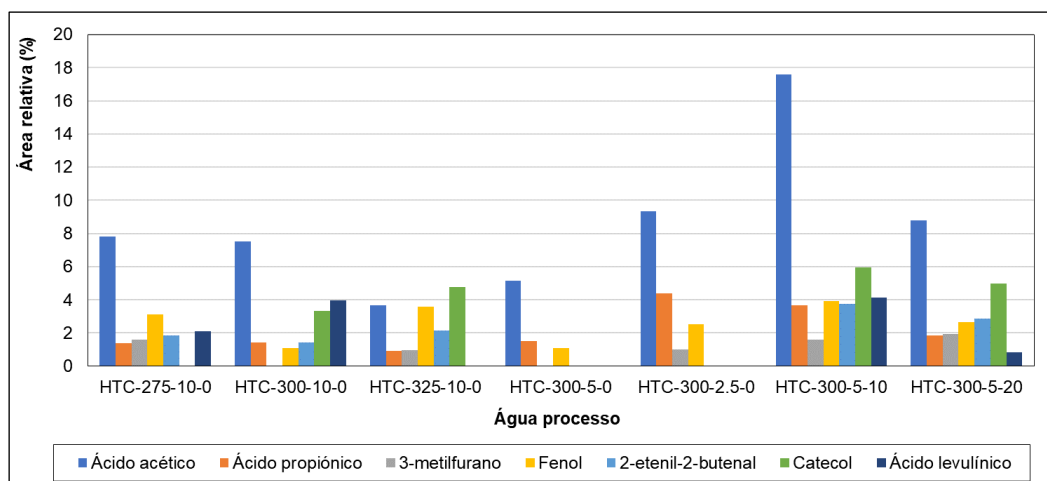


Figura 4.18 - Proporções dos compostos orgânicos mais relevantes nas águas de processo dos testes de carbonização hidrotérmica.

A análise GC-MS revelou a presença de diversos compostos orgânicos como ácidos, fenóis e furanos, sendo que os primeiros (nomeadamente os ácidos acético, propiônico, sórbico e levulínico) justificaram a natureza acídica dos efluentes. O ácido acético foi o composto mais dominante nas

amostras (4-18 %), tal como reportado na literatura [232,251]. A degradação das cadeias celulósicas do CSR pode explicar a deteção do ácido levulínico [232]. Para a classe dos compostos fenólicos, foram identificados o fenol, guaiacol e 4-metoxi-2,3,6-trimetilfenol com proporções relevantes, mas com especial destaque para o primeiro (média de 2,6 %); estes compostos resultaram da decomposição da lenhina [232,251,252]. Em muitas amostras foram também encontrados o catecol, 2-etenil-2-butenal e 3-metilfurano, com o primeiro a ser referido em outros trabalhos [56].

4.3.4.1. Efeito da temperatura

O aumento da temperatura entre as amostras HTC-275-10-0, HTC-300-10-0 e HTC-325-10-0 reduziu a condutividade elétrica e o teor de cloretos, que registaram valores finais de 5,7 mS/cm e 1,5 g/L a 325 °C, respetivamente (ver a Tabela 4.7). Existe uma relação lógica entre estes dois parâmetros uma vez que valores altos de condutividade elétrica estão associados a uma maior carga iónica dissolvida. Portanto, o aumento da concentração de cloro (possivelmente resultante da degradação de compostos clorados como o PVC) pode ter incentivado o aumento da carga iónica.

A fase líquida tornou-se mais alcalina com a temperatura, apesar de não ter exercido um efeito significativo. Parte desta ocorrência justificou-se pelo abaixamento das concentrações de ácido acético e propiónico. Os níveis de CQO permaneceram quase inalterados a 275 °C e 300 °C, subindo ligeiramente para 21,5 g/L a 325 °C, algo que é atribuído à degradação superior da fração orgânica do CSR a temperaturas mais altas [80]. A concentração de compostos fenólicos também aumentou para um valor final de 4,5 g/L como possível consequência da decomposição de frações poliméricas (designadamente o PVC) e da lenhina [253,254]. Já o teor total de sólidos não sofreu grandes alterações, mantendo-se dentro da gama entre 13-15 g/L.

A concentração de açúcares redutores evoluiu para um máximo de 9,3 g/L na temperatura intermédia (300 °C), baixando em seguida para 7,4 g/L a 325 °C. Para este caso em particular, o aumento da temperatura pode ter favorecido as reações de descarboxilação e desidratação que promoveram a conversão dos açúcares, ou até a sua intervenção em reações de condensação com grupos amina [80].

Do mesmo modo, as temperaturas mais altas promoveram uma decomposição mais severa do CSR resultando no aparecimento de novos compostos orgânicos a 325 °C, como o pirogalol, 2-hidroxi-4-metoxi-3,6-dimetil-benzaldeído e 1,4-dimetoxi-2,3,5,6-tetrametil-benzeno (ver a Tabela 4.8 e a Figura 4.18). Foi também detetado um aumento na concentração de catecol até um valor máximo de 5 %.

4.3.4.2. Efeito da razão mássica CSR:água

A redução da massa de água entre os testes HTC-300-10-0, HTC-300-5-0 e HTC-300-2.5-0 contribuiu para o aumento da concentração de iões e moléculas polares em solução, como se pode constatar através das subidas da condutividade elétrica e do teor de cloretos para valores finais de 15,8 mS/cm e 7,4 g/L, respetivamente (Tabela 4.7). Também o teor total de sólidos subiu para 21 g/L nas amostras HTC-300-5-0 e HTC-300-2.5-0, mantendo-se quase constante nesses dois testes; isto revela que o limite de saturação das águas de processo pode ter sido atingido. No entanto, a fração de sólidos fixos assumiu maior preponderância no teste com menos água (HTC-300-2.5-0) em comparação com a fração volátil (60 % e 40 %, respetivamente), ao contrário do que sucedeu em todos os outros ensaios. Efetivamente, o conteúdo de sólidos fixos aumentou com a razão CSR:água.

A concentração de açúcares redutores aumentou ligeiramente no teste intermédio (10,8 g/L), mas depois desceu bruscamente no teste com menos água (HTC-300-2.5-0) para um valor de 5,3 g/L. Não se assistiu a mudanças relevantes na acidez dos efluentes, mas os valores de CQO aumentaram consideravelmente para a razão intermédia de 1:5 (29,2 g/L). A carga orgânica no efluente foi, assim, mais elevada a estas condições, com resultados similares aos de Usman et al. [255]. Tais resultados são corroborados pelo aumento dos compostos fenólicos, em especial os fenóis e o 4-metoxi-2,3,6-trimetilfenol (Tabela 4.8 e Figura 4.18).

Menores quantidades de água levaram a uma atenuação na produção de compostos orgânicos mais leves (e.g. 2-etenil-2-butenal e catecol) e a um aumento dos maiores (e.g. 2-etil-4-metilpentano-1-ol e 4-metoxi-2,3,6-trimetilfenol), o que pode ser explicado pela fraca degradação de cadeias orgânicas mais longas e pela saturação da fase líquida. A água de processo HTC-300-5-0 apresentou-se ligeiramente mais alcalina devido às menores proporções dos ácidos acético e levulínico.

De uma maneira geral, a redução da quantidade de água nos testes não ajudou a melhorar a qualidade do efluente final em termos de toxicidade, o que significa que os custos associados ao seu tratamento podem ser quase equivalentes aos de outros efluentes menos tóxicos, menos concentrados e mais abundantes. De facto, as águas de processo mais tóxicas necessitarão de tratamentos mais severos que requererão um investimento alto, mesmo que a sua quantidade final seja inferior.

4.3.4.3. Efeito da incorporação de OAU

A adição de OAU nos testes HTC-300-5-0, HTC-300-5-10 e HTC-300-5-20 produziu águas de processo mais ácidas devido às gorduras acídicas do óleo, e também com uma maior carga iónica (ver a Tabela 4.7). Estes factos são provados pelo declínio do pH e pelo aumento da condutividade elétrica e do teor de cloretos em solução. Por outro lado, os níveis de CQO baixaram em 24 % no caso da água HTC-300-5-20, com o conteúdo de compostos fenólicos a seguir também uma tendência decrescente.

O abaixamento do CQO poderá reduzir os requisitos exigidos para certos tratamentos de descontaminação destinados a degradar a fração orgânica. Já o teor de açúcares redutores manteve-se praticamente inalterado.

Foram também identificados novos compostos orgânicos nas águas do CSR com OAU (HTC-300-5-10 e HTC-300-5-20), tais como o ácido levulínico, 2-hidroxi-4-metoxi-3,6-dimethyl-benzaldeído e 1,4-dimetoxi-2,3,5,6-tetrametil-benzeno (Tabela 4.8 e Figura 4.18). Estes compostos estão provavelmente associados à conversão do OAU no decurso dos testes.

Em síntese, a incorporação de OAU no CSR na proporção de 20 % m/m não só produziu hidrocarvões com melhores propriedades combustíveis, como também águas de processo com características químicas e toxicológicas comparáveis aos restantes testes sem aquele aditivo. Além disso, a combinação dos dois resíduos permite a valorização energética num único processo.

4.3.5. Comentários finais aos resultados dos testes de torrefação/carbonização

Os hidrocarvões da carbonização hidrotérmica exibiram melhores propriedades combustíveis em comparação com os carvões do processo a seco devido aos PCS's mais elevados (27-33 MJ/kg bs), menor teor médio de cloro (3,1 % m/m bs), maiores concentrações de carbono fixo (36-60 % m/m bs) e menores teores de cinzas (≤ 4 % m/m bs); além disso, estas cinzas apresentam uma fusibilidade menor do que as do CSR bruto. O hidrocarvão ótimo foi obtido nas condições de temperatura a 300 °C, razão mássica CSR:água de 1:5, e conteúdo de OAU de 20 % m/m. Por outro lado, o tratamento originou uma água de processo ácida e com uma elevada carga orgânica, com propriedades químicas fora do âmbito da legislação para a descarga direta nos recursos naturais (Decreto-Lei n.º 236/98) e implicando o recurso a tratamentos de descontaminação. Em acréscimo, os hidrocarvões devem ser sujeitos a uma secagem antes da admissão em operações de gaseificação para conversão em energia, sendo por isso necessária uma fonte de calor adicional.

No tratamento hidrotérmico, o resíduo sólido foi decomposto e convertido sob o efeito da temperatura, da pressão e das propriedades hidrolíticas da água. Alguns dos compostos orgânicos e inorgânicos migraram para a fase líquida ou originaram novos compostos, contribuindo para o aumento do CQO e para a redução das cinzas nos hidrocarvões. Para o tratamento a seco o parâmetro influente foi a temperatura, não havendo uma fase líquida para reter a fração inorgânica existente no CSR original; assim, os teores de cinzas nos carvões foram superiores.

As concentrações de carbono foram geralmente superiores nos hidrocarvões relativamente aos carvões do processo a seco, sendo os níveis de hidrogénio similares entre ambos os produtos. Já a concentração média de oxigénio foi maior no caso dos carvões do tratamento a seco em virtude da menor intensidade das reações de desoxigenação. Assim, as razões atómicas H/C e O/C tornaram-se menores nos hidrocarvões, estando próximas das observadas nos carvões de origem fóssil; por esta razão, o PCS

também melhorou [21]. A adição de OAU no CSR permitiu aumentar ainda mais o conteúdo energético dos hidrocarvões, devido aos hidrocarbonetos existentes naquele aditivo.

Para os carvões resultantes da torrefação/carbonização seca, foram identificados grupos funcionais negativos à superfície tais como os hidroxilos, o que demonstra uma possível aplicabilidade para reter contaminantes catiónicos em efluentes através de mecanismos de adsorção como alternativa à utilização para fins energéticos [80].

A carbonização hidrotérmica é mais adequada para resíduos com muita humidade por dispensar uma etapa prévia de secagem, contrariamente ao que se passa no processo tradicional. Assim, o balanço energético para o processo com estes resíduos húmidos torna-se mais atrativo [2,56,57]. No caso particular do CSR estudado neste trabalho que possui pouca humidade ($<8\%$ m/m bh), não existe grande vantagem para se usar o tratamento hidrotérmico uma vez que no final os hidrocarvões devem ser secos e, além disso, é gerada uma quantidade significativa de efluente que necessita de descontaminação. A torrefação/carbonização seca poderá ser suficiente porque o CSR encontra-se praticamente seco no início (o que dispensa a secagem inicial), com produção de carvões com um baixo nível de humidade ($\leq 5,2\%$ m/m bh). Estes produtos exibem qualidades suficientes para aplicação como combustíveis (PCS entre 23-27 MJ/kg bs e rendimento mássico entre 54-78 %), apesar de os teores de cinzas e de cloro serem um pouco superiores em relação aos hidrocarvões (5,4 % m/m bs e 3,9 % m/m bs, respetivamente). Para reduzir a quantidade de cloro presente, poderá ser necessário um fluxo contínuo de azoto no decurso do processo para impedir a recondensação do elemento. As condições ótimas para a execução da torrefação/carbonização seca foram observadas a 350 °C durante 30 min, com produção de um carvão com o maior PCS (27 MJ/kg bs) e o menor teor de cloro (3,3 % m/m bs). No entanto, se a intenção consistir no tratamento simultâneo de um resíduo adicional de OAU, então a carbonização hidrotérmica poderá ser considerada. Em qualquer dos casos recomenda-se a execução de estudos energéticos, económicos e de impacto ambiental para avaliar os benefícios de cada método, de acordo com o tipo de resíduo a processar.

4.4. Conclusões do capítulo

Neste capítulo procedeu-se à realização de testes de torrefação/carbonização com um CSR preparado a partir de resíduos lenhocelulósicos e poliméricos de RSU's e RCD's. Estes testes incluíram as variantes tradicional (ou seca) e hidrotérmica para providenciar dados quantitativos suficientes, de forma a estabelecer comparações adequadas.

Regra geral, ambos os tratamentos geraram carvões com propriedades combustíveis melhoradas ao nível da homogeneidade, friabilidade e poder calorífico, assim como baixas concentrações de cinzas (este último em particular para a opção hidrotérmica). A adição de OAU ao CSR permitiu obter os melhores resultados de desempenho de processo e de qualidade dos hidrocarvões, para o caso dos testes

hidrotérmicos. Apesar de estes hidrocarvões serem melhores do que os da variante tradicional, a produção de um efluente que necessita de tratamento e a pós-secagem do produto final podem tornar a carbonização hidrotérmica menos interessante devido às exigências em termos de recursos, custos e energia. A carbonização tradicional a 350 °C por 30 min aparenta ser uma opção mais elegível, estabelecendo um bom compromisso entre a qualidade do combustível e os requisitos energéticos.

Possíveis opções para a valorização das águas de processo incluem a recirculação no reator ou a utilização em processos de digestão anaeróbia e fermentação, que poderão ser exploradas em trabalhos futuros.

Os tratamentos de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica constituíram uma solução adequada para melhorar as características combustíveis do CSR, que pode assim ser usado em processos de gaseificação. Estes tratamentos contribuem para reduzir custos e os impactos negativos nos equipamentos, permitindo valorizar recursos residuais que poderiam causar problemas ambientais quando incorretamente geridos.

CAPÍTULO 5 - ENSAIOS PILOTO DE COGASEIFICAÇÃO

5.1. Introdução

A gaseificação tem sido apontada como uma forma viável para a conversão das frações orgânicas dos resíduos em energia, novos combustíveis e produtos químicos. Neste processo, o material é sujeito a uma conversão termoquímica tipicamente entre 700-900 °C com introdução de baixas quantidades de oxigênio, produzindo no final um gás rico em CO e H₂ e com boas propriedades caloríficas. Para a situação dos resíduos de lamas e CSR's estudados neste trabalho, o poder calorífico do gás varia entre 1,3-13 MJ/m³ [17,19,217]. Após um estágio de descontaminação para remoção de impurezas como partículas sólidas, alcatrões e compostos ácidos, o gás torna-se viável para produção de energia em motores de combustão interna ou sistemas com turbinas, ou mesmo para a obtenção de outros biocombustíveis [35,39,256]. Do processo resultam ainda outros subprodutos que podem assumir proporções relevantes, nomeadamente os carvões e alcatrões, requerendo um tratamento e gestão adequados devido ao nível de toxicidade [41]. Assim, torna-se relevante ajustar os parâmetros operacionais para minimizar a formação destes subprodutos e os custos de tratamento, como por exemplo a aplicação de temperaturas maiores, emprego de materiais catalíticos e o controlo do ER para valores ótimos em torno de 0,25-0,35. No entanto, já se demonstrou a possibilidade de valorização destes resíduos para outras aplicações como aditivos para materiais de construção, catalisadores, remediação de efluentes e extração de produtos químicos para a indústria [42–45].

A gaseificação é uma solução que apresenta benefícios ambientais e sociais comparativamente a outras estratégias tradicionais para o tratamento de resíduos, designadamente no que concerne à redução das emissões poluentes (e.g. NO_x, SO_x e HAP's), melhor eficiência na conversão energética, atenuação do consumo de recursos fósseis que contribuem para o aquecimento global, e possibilidade de implementação de unidades de menor escala em locais isolados. Além disso, a gaseificação garante um fornecimento contínuo de energia que não está dependente das variações climáticas, ao contrário do que se sucede com outras formas de geração de energia renovável como a solar, hídrica e eólica [25,257].

O processo decorre em reatores que podem assumir diferentes configurações como os de leito fixo (*updraft* e *downdraft*), leito fluidizado e fluxo arrastado [26]. Nos reatores do tipo *downdraft*, o resíduo e o agente oxidante fluem ambos no mesmo sentido e de cima para baixo, sendo o gás produto recolhido na zona inferior. Esta configuração apresenta várias vantagens relativamente a outras opções como uma menor produção de alcatrões, baixos tempos de arranque, simplicidade de operação e melhores eficiências de conversão de carbono (*carbon-conversion efficiency*, CCE) [39]. Além disso, trata-se da configuração mais utilizada no projeto de gaseificadores comerciais com uma quota de 75 % [258]. Estes gaseificadores mostram viabilidade para o processamento de resíduos de lamas e CSR's quando misturados em proporções adequadas para minimizar problemas operacionais [209].

É frequente as lamas apresentarem teores significativos de humidade e de cinzas (c.a. 80 % m/m

e 44 % m/m, respetivamente) que contribuem para uma menor eficiência e para a formação de aglomerados no reator, que dificultam o fluxo dos materiais [17,209]. Por outro lado, a presença de frações plásticas nos CSR's (especialmente as que contêm cloro) tem tendência para produzir mais alcatrões e gases ácidos e que também podem conduzir a problemas de obstrução e de corrosão nos equipamentos [48]. A cogaseificação com proporções adequadas dos dois resíduos pode limitar a ocorrência desses problemas devido ao efeito de diluição e à sinergia criada entre os materiais, que ajudam a compensar os benefícios com as fraquezas de cada um. Esta solução combinatória tem atraído a atenção como uma forma de diminuir ou eliminar as desvantagens associadas a cada resíduo [41,209].

Um outro problema apresentado por frações oriundas de RSU's e RCD's diz respeito às características inerentes dos materiais plásticos, que detêm uma natureza pouco friável sendo por isso difíceis de triturar. Além disso, a heterogeneidade associada a esses resíduos e respetivas misturas pode constituir um obstáculo durante a fase de preparação dos materiais, assim como no desempenho da gaseificação. Com referido anteriormente, o pré-tratamento de carbonização pode melhorar as propriedades dos resíduos para utilização como combustível, transformando-os num carvão mais homogéneo, friável e hidrofóbico, de maior durabilidade e com uma densidade energética superior. Em acréscimo, este pré-tratamento contribui para reduzir a formação de alcatrões e de gases ácidos que condicionam o desempenho da gaseificação e deterioram os equipamentos [18,54].

A literatura revela a existência de estudos focados na gaseificação de lamas e CSR's na forma isolada ou combinada com outros resíduos. Alguns propuseram a mistura de lamas com resíduos de madeira e da hidrólise ácida na produção de etanol, variando parâmetros operacionais como a proporção dos materiais, temperatura e ER. Os melhores resultados foram atingidos para frações de lama entre 20-50 % m/m, temperaturas de 800-900 °C e ER's entre 0,22-0,30; o gás produzido apresentou um PCI entre 4,5-6,8 MJ/m³, com baixos níveis de alcatrões e um valor máximo de 71 % para o CGE. Em algumas situações, a cogaseificação de lamas com resíduos diferentes resultou em desempenhos superiores comparativamente à admissão dos resíduos isolados [27,209,259].

Noutros trabalhos foram utilizados CSR's ou CDR's derivados de RSU's misturados com resíduos de base lenhocelulósica e polimérica, com resultados interessantes ao nível da qualidade do syngas e da eficiência do processo; em certos casos, a combinação adequada desses resíduos conduziu a uma diminuição da concentração de contaminantes e de subprodutos [52,154,155]. As temperaturas de processo mais altas, o uso de dolomite como catalisador e de agentes oxidantes à base de oxigénio e vapor de água promoveram a produção de um gás rico em H₂ e maior poder calorífico [19,157]. Relativamente à utilização de frações orgânicas provenientes de RCD's (nomeadamente à base de madeira), verificou-se que podem reduzir as emissões de CO₂ quando misturados com carvão de origem fóssil numa unidade de gaseificação. Uma temperatura de 900 °C é viável para o processo, mas apresenta a desvantagem de gerar mais HAP's; por outro lado, o teor de alcatrões aumentou com o incremento da proporção de frações plásticas [217,260].

A aplicação do pré-tratamento de torrefação/carbonização a CSR's ou a resíduos agrícolas

garantiu a produção de um syngas com menos HCl e alcatrões, assim como um desempenho superior na gaseificação [18,261].

A pesquisa da literatura demonstrou a viabilidade energética quando se utilizam lamas e CSR's oriundos de RSU's e RCD's em processo de gaseificação. No entanto, existe uma escassez de trabalhos focados na cogaseificação em gaseificadores *downdraft* de lamas com resíduos de madeira, ou com frações orgânicas de RSU's ou RCD's previamente carbonizadas no sentido de avaliar a qualidade combustível do gás gerado e o comportamento da gaseificação. Estas constatações encerram assim novas oportunidades de inovação para a produção de energia a partir da gaseificação de resíduos.

Neste capítulo pretende-se realizar ensaios piloto de cogaseificação num reator *downdraft* utilizando misturas com composições diferentes de lamas, frações lenhocelulósicas e frações poliméricas preparadas a partir de RSU's e de RCD's. O comportamento do processo e as características do gás produto serão avaliados e discutidos no sentido de apurar a sua viabilidade para produção de energia. Em acréscimo, pretende-se analisar o efeito do pré-tratamento de carbonização no processo. Por último, os carvões e alcatrões produzidos serão caracterizados para o estabelecimento de possíveis vias de valorização, que substituam o encaminhamento para tratamentos convencionais, mas com pior impacto ambiental, como a deposição em aterro.

5.2. Metodologia

Os ensaios piloto de cogaseificação dividiram-se em três fases de acordo com a composição das misturas a utilizar, e que são as seguintes:

- fase 1: testes com misturas de CSR's variando a proporção da fração polimérica;
- fase 2: testes com misturas de resíduos de madeira e lamas, com variação das suas proporções;
- fase 3: testes com misturas de CSR's e lamas em proporções diferentes, nos estados bruto e carbonizado.

As primeiras duas fases serviram para definir a composição ótima do CSR e o teor de lama que a mistura da fase 3 deverá incorporar, de forma a produzir um gás com boa qualidade (alto poder calorífico e baixo teor de HCl), boa eficiência do processo (altos valores de CGE e de produção de gás, e baixas produções de alcatrão e carvões) e menos problemas operacionais (obstruções no reator e fusão dos carvões/cinzas).

Com isto presente, a metodologia para a realização dos ensaios nas diversas fases estruturou-se em três partes fundamentais:

- preparação dos resíduos individuais e das misturas para os testes;
- ensaios de cogaseificação com as misturas;
- caracterização dos produtos finais (gás produto, alcatrões e carvões) e análise do desempenho do

processo.

Na Figura 5.1 sintetiza-se a metodologia adotada para o presente capítulo.

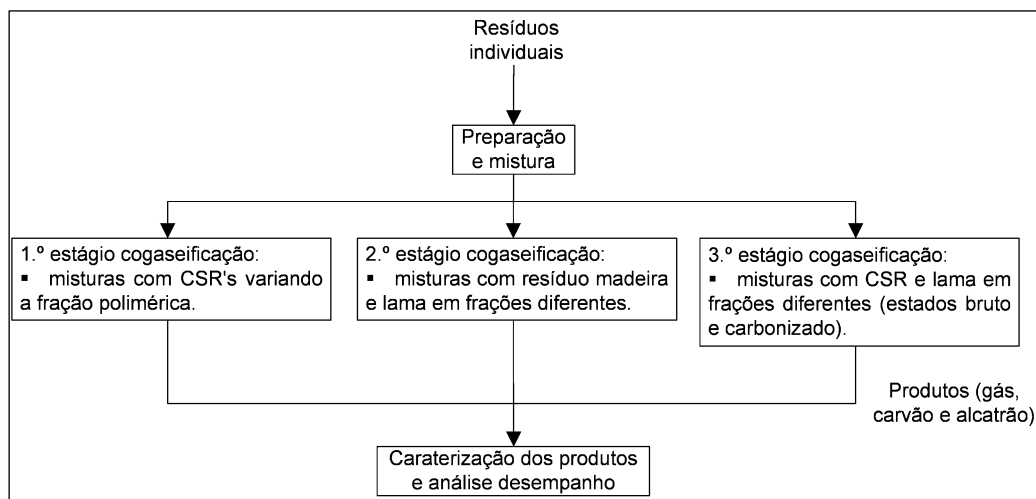


Figura 5.1 - Esquema-síntese para a metodologia dos testes de cogaseificação.

5.2.1. Preparação dos materiais

Os resíduos individuais para a preparação das misturas a aplicar nos ensaios foram os mesmos já caracterizados no Capítulo 3, que incluíram os resíduos sólidos R1-R9 e a lama L2 (ver a Tabela 3.1). O método de preparação dos resíduos sólidos, das lamas e das misturas entre eles é descrito nos próximos subcapítulos.

5.2.1.1. Resíduos sólidos

Os resíduos sólidos R1-R9 foram inicialmente classificados de acordo com a sua composição material predominante, i.e. lenhocelulósica ou polimérica. Para simplificar, os resíduos mistos R5 (embalagens compósitas) e R6 (misturas de embalagens) com materiais das duas categorias foram identificados como poliméricos devido às frações plásticas presentes e que em alguns casos assumiram proporções relevantes (>35 % m/m). Além disso, e uma vez que os resíduos de madeira R1 e R2 cedidos para os testes de cogaseificação se encontravam originalmente misturados, entendeu-se criar um novo resíduo composto doravante denominado por R1+R2. Admitiu-se que a composição deste composto é proporcional às frações totais de R1 e R2 recebidas em 2017 pela empresa fornecedora, ou seja, 97 % m/m de R1 (madeira de RCD's) e 3 % m/m de R2 (madeira de RSU's); desta forma, o novo composto detém uma proveniência que advém maioritariamente de RCD's. Na Tabela 5.1 identificam-se os

resíduos individuais para a composição das misturas dos testes de cogaseificação, com indicação da respetiva classificação (lenhocelulósica ou polimérica) e das proporções recebidas pela empresa de gestão em 2017. Na Figura 5.2 ilustra-se o aspeto inicial de cada resíduo.

Tabela 5.1 - Descrição dos resíduos individuais e das proporções recebidas para os testes de cogaseificação.

Código	Classificação LER	Classificação material	Descrição	Proporção recebida em 2017 (% m/m bh)
R1+R2	17 02 01	Lenhocelulósico	Madeira de RCD's	42,19
R2	20 01 38	Lenhocelulósico	Madeira de RSU's	1,44
R3	20 01 01	Lenhocelulósico	Papel/cartão RSU's	6,12
R4	15 01 02	Polimérico	Embalagens de plástico	0,45
R5	15 01 05	Polimérico	Embalagens compósitas	3,22
R6	15 01 06	Polimérico	Misturas de embalagens	2,80
R7	17 02 03	Polimérico	Plásticos de RCD's	6,55
R8	20 01 39	Polimérico	Plásticos de RSU's	1,87
R9	17 06 04	Polimérico	Isolamentos poliméricos de RCD's	1,59

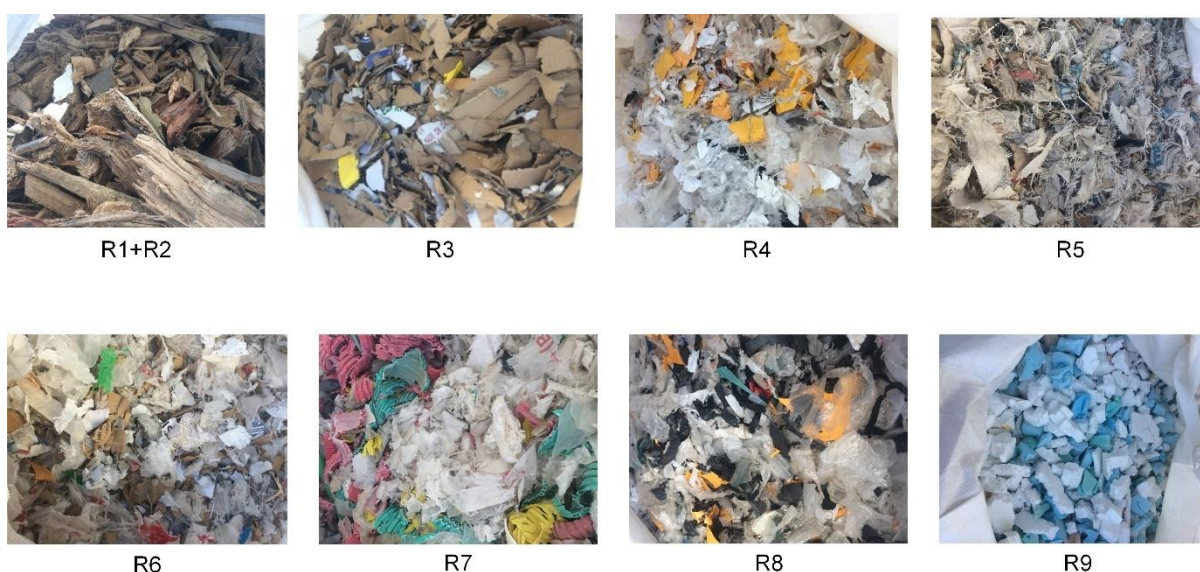


Figura 5.2 - Aspeto inicial dos resíduos sólidos individuais usados nos testes de cogaseificação.

Posteriormente, os resíduos foram sujeitos a diversos pré-tratamentos com a missão de lhes conferir características adequadas para a cogaseificação, designadamente no que diz respeito ao teor de humidade (<15 % m/m bh), tamanho das partículas (1-4 cm) e inexistência de corpos inertes sem valor energético (e.g. pedras, metais e vidro) [38]. A heterogeneidade dos resíduos implicou o estabelecimento de uma lista com pré-tratamentos distintos e adequados a cada caso. Os pré-tratamentos considerados foram os seguintes:

- triagem manual, para remoção dos corpos inertes;

- crivagem do resíduo de madeira R1+R2, para obtenção de partículas com dimensões em torno do intervalo 1-4 cm. Esta operação foi executada em dois crivos sobrepostos com dimensões de malha de c.a. 2 cm (crivo superior) e 1 cm (crivo inferior), sendo recuperada apenas a fração localizada entre ambos (ver a Figura 5.3);



Figura 5.3 - Crivagem do resíduo de madeira R1+R2.

- redução do tamanho dos resíduos, que foi realizada em equipamentos de trituração. No caso das frações maiores de R1+R2 que não passaram pelo crivo superior anterior, a operação foi conduzida num moinho de martelos com capacidade de 1 t/h, com o produto obtido a ser novamente crivado a 40 mm para a separação das partículas finas que poderiam condicionar o funcionamento do gaseificador. As frações de papel/cartão (R3), plásticos de maior dureza (R7 e R9) e compósitos (R5 e R6) foram trituradas por várias passagens sucessivas num triturador para resíduos de jardinagem (Viking GE 103, potência 1,8 kW). As imagens do moinho e do triturador utilizados neste passo são apresentadas na Figura 5.4;

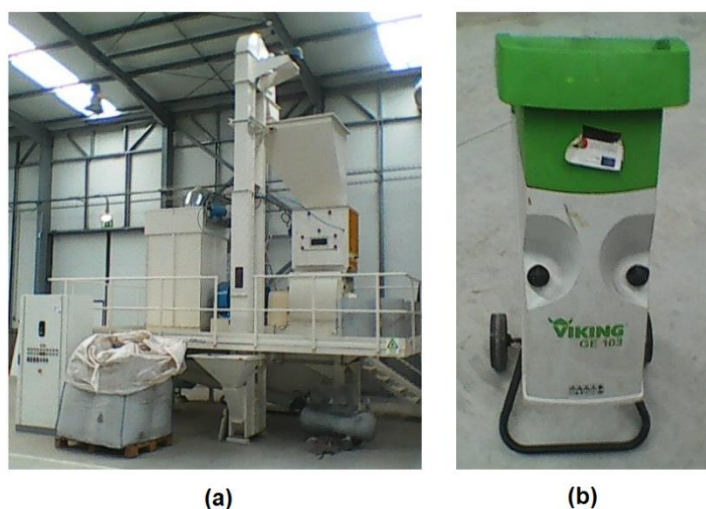


Figura 5.4 - Equipamentos usados na redução do tamanho dos resíduos: (a) moinho de martelos 1 t/h; (b) triturador Viking GE 103 (potência de 1,8 kW).

- corte manual das frações plásticas maleáveis R4 e R8, uma vez que não puderam ser trituradas ou crivadas recorrendo aos métodos atrás descritos.

5.2.1.2. Resíduo de lama

De acordo com a Tabela 3.1, a lama para produzir as misturas foi a do tipo L2 (lama de ETAR, código LER 19 08 05), visto que a do tipo L1 apresentava um conteúdo excessivo de inertes de areia que inviabiliza o seu uso no gaseificador. Na Figura 5.5 apresenta-se o aspeto visual da lama L2, no início das operações.



Figura 5.5 - Aspeto inicial da lama L2 utilizada nos ensaios de cogaseificação.

A lama foi admitida num secador térmico de tambor rotativo, com capacidade de processamento de 300 kg/h para excluir o excesso de humidade. A secagem foi promovida por circulação direta de gases de escape quentes ao longo do tambor, originados pela combustão de biomassa num forno auxiliar; este forno foi alimentado com resíduos de casca de arroz e de videira para atenuar o impacto carbónico. As temperaturas dos gases à entrada e à saída do tambor oscilaram entre 150-200 °C e 40-80 °C, respetivamente. Uma ilustração do secador térmico usado na operação de secagem é mostrada na Figura 5.6.



Figura 5.6 - Secador térmico de tambor rotativo (300 kg/h) usado para a secagem da lama.

A lama assim obtida, que ainda apresentava uma concentração significativa de humidade (25-46 % m/m bh), foi posteriormente seca por exposição solar e com remeximento periódico durante um período de 5 dias. O aspeto visual da lama tratada durante esta secagem é ilustrado na Figura 5.7.



Figura 5.7 - Aspeto da lama durante a secagem por exposição solar.

Posteriormente, a consistência mecânica da lama foi melhorada por peletização, que foi executada numa peletizadora Kahl 14-175 (50 kg/h) e que a transformou em péletes cilíndricos com dimensões 20×5 mm. A compressão exercida pelo dispositivo gerou um aquecimento adicional que contribuiu para remover parte da humidade remanescente, a qual alcançou um valor final de 8 % m/m bh. Na Figura 5.8 mostra-se a peletizadora utilizada e o aspeto final dos péletes de lama que foram produzidos.

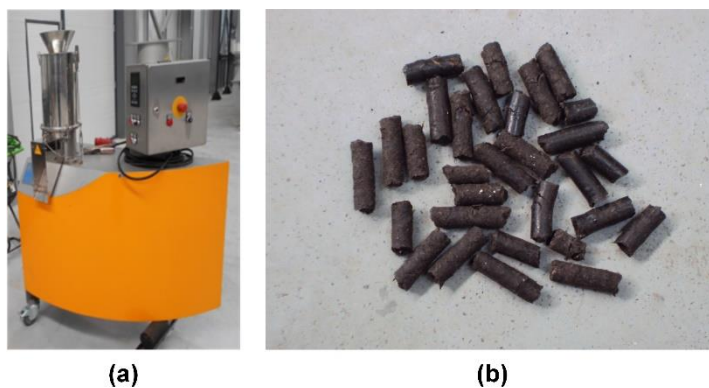


Figura 5.8 - Imagens de: (a) peletizadora (50 kg/h) para a produção de péletes de lama; (b) lama L2 peletizada.

5.2.1.3. Misturas de resíduos para a 1.^a fase de cogaseificação

Para os ensaios da 1.^a fase de cogaseificação foram preparados CSR's com os resíduos sólidos individuais (R1+R2 até R9), variando a proporção das frações poliméricas entre 0-20 % m/m bh. Estes ensaios permitirão definir a mistura ótima que produz o gás com a melhor qualidade e que proporciona o melhor desempenho no processo. O CSR que apresentar os melhores resultados será depois usado para preparar as misturas com a lama a testar na 3.^a fase.

O intervalo para a proporção total de resíduos poliméricos nas misturas foi estabelecido entre 0-20 % m/m bh, tendo em conta que a presença acentuada de materiais plásticos tendem a produzir mais alcatrões e HCl no gás, sendo que no último caso os resíduos ricos em cloro (R7 e R9) terão maior influência [48]. As proporções de cada resíduo individual sólido foram calculadas em função dos fluxos anuais rececionados em 2017 (ver a Tabela 5.1), e das proporções estabelecidas para as classes lenhocelulósica e polimérica. Assim, o cálculo da proporção em massa de cada resíduo identificado matematicamente pelo índice i ($C_{resíduo\ i}$, em % m/m bh) foi realizado pela Equação (8).

$$C_{resíduo\ i} = C_{resíduo\ i\ 2017} \frac{C_{tipo\ resíduo}}{100} \quad (8)$$

Nesta expressão, $C_{resíduo\ i\ 2017}$ é a fração mássica do resíduo i (R1+R2 até R9) no total anual recebido em 2017 pela empresa e de acordo com os valores da Tabela 5.1 (em % m/m bh), enquanto $C_{tipo\ resíduo}$ é a proporção da classe do resíduo na mistura final (lenhocelulósico ou polimérico), compreendido entre 0-20 % m/m bh.

As misturas de CSR's foram devidamente homogeneizadas para assegurar um processo de gaseificação eficiente e adequado. Tendo em conta estes pressupostos, na Tabela 5.2 resumem-se as composições dos três CSR's para os ensaios da 1.ª fase; o aspeto visual de cada mistura é mostrado na Figura 5.9.

Tabela 5.2 - Composição das misturas de CSR para a 1.ª fase dos testes de cogaseificação.

Código CSR	Composição por classe de resíduo (% m/m bh)	Composição por resíduo individual	
		Código	Fração (% m/m bh)
CSR1	100 % lenhocelulósico	R1+R2	87,7
		R3	12,3
CSR2	90 % lenhocelulósico + 10 % polimérico	R1+R2	78,9
		R3	11,1
		R4	0,3
		R5	2,0
		R6	1,7
		R7	4,0
		R8	1,1
CSR3	80 % lenhocelulósico + 20 % polimérico	R1+R2	70,2
		R3	9,8
		R4	0,6
		R5	4,0
		R6	3,4
		R7	8,0
		R8	2,3
		R9	1,9

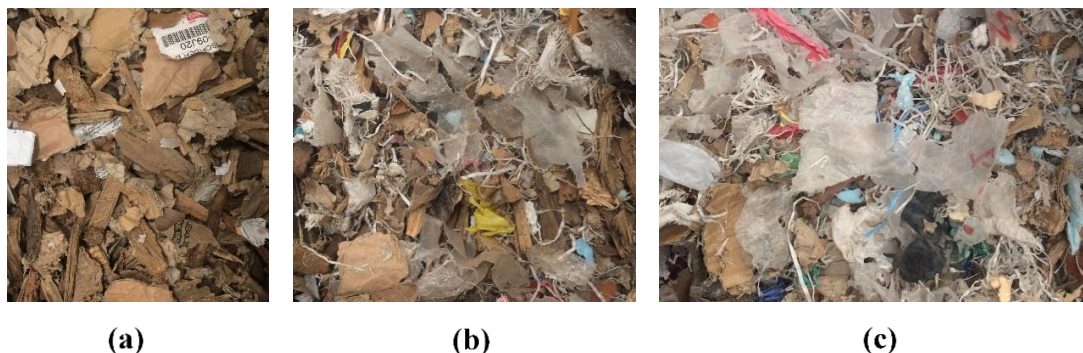


Figura 5.9 - Ilustrações dos CSR's para a 1.ª fase de cogaseificação: (a) CSR1 (100 % m/m lenhocelulósico); (b) CSR2 (90 % m/m lenhocelulósico + 10 % m/m polimérico); (c) CSR3 (80 % m/m lenhocelulósico + 20 % m/m polimérico).

5.2.1.4. Misturas de resíduos para a 2.ª fase de cogaseificação

As misturas para a 2.ª fase incorporaram resíduos de madeira (R1+R2) e lama (L2) em diferentes proporções, com o objetivo de identificar o limite máximo do teor de lama sem causar problemas no gaseificador. Este limite será considerado para a síntese das misturas com CSR's a usar nos ensaios da

3.^a fase. Através dos resultados da caracterização, as lamas apresentam uma concentração significativa de cinzas (≥ 23 % m/m bs) ricas em Fe e Ca, capazes de obstruir o reator e reduzir a eficiência global do processo; por essa razão, optou-se por executar este conjunto de testes preliminares misturando um resíduo biomássico à base de madeira (R1+R2), que teoricamente não gera problemas no reator [214]. A concentração de lama usada nas misturas variou entre 0-25 % m/m bh, abaixo do limiar de 33 % m/m definido em trabalhos anteriores nos quais se reportaram problemas de obstrução para frações acima daquele valor [167]. Em seguida, as misturas foram devidamente homogeneizadas. Na Tabela 5.3 apresentam-se as composições das três misturas para os testes da 2.^a fase, e na Figura 5.10 ilustram-se essas misturas.

Tabela 5.3 - Composição das misturas com resíduos de madeira e lamas para a 2.^a fase dos testes de cogaseificação.

Código mistura	Composição (% m/m bh)
M1	100 % madeira
M2	87,5 % madeira + 12,5 % lama
M3	75 % madeira + 25 % lama



Figura 5.10 - Ilustrações das misturas com resíduos de madeira e lama para a 2.^a fase de cogaseificação: (a) M1 (100 % m/m madeira); (b) M2 (87,5 % m/m madeira + 12,5 % m/m lama); (c) M3 (75 % m/m madeira + 25 % m/m lama).

5.2.1.5. Misturas de resíduos para a 3.^a fase de cogaseificação

Após a identificação do melhor CSR nos ensaios da 1.^a fase (que coincidiu com o CSR3 de acordo com os resultados), foram produzidas duas misturas com incorporação de lama entre 0-10 % m/m para a realização dos ensaios da 3.^a fase. O limite de 10 % m/m foi fixado uma vez que, de acordo com os resultados da 2.^a fase, as proporções de lama superiores a 12,5 % m/m provocaram aglomerações de carvões/cinzas e obstrução do reator. Após homogeneização, estas novas misturas brutas foram designadas por M4 (100 % m/m de CSR3) e M5 (90 % m/m CSR3 + 10 % m/m lama).

Foram também preparadas duas misturas carbonizadas a partir de M4 e M5 para apurar o efeito do pré-tratamento antes da gaseificação. A carbonização foi executada num forno elétrico (Fornocerâmica KS 72L) e com as misturas colocadas em vasos tapados (altura 240 mm; diâmetro

máximo 270 mm) para simular a atmosfera inerte. Esta metodologia é semelhante à adotada por Correia et al. [238] e Nobre et al. [54] nos seus ensaios piloto de torrefação/carbonização.

As condições ótimas para este tratamento foram apuradas após algumas tentativas preliminares usando pequenas amostras de CSR3, onde se variou a temperatura (300-400 °C) e o tempo de residência (1-1,5 h) para obter carvões com um aspeto escuro, homogêneo e friável. Estas condições foram verificadas a 400 °C durante 1 h.

A introdução dos vasos fechados com as misturas no forno (dois de cada vez) foi repetida sucessivamente com novas porções de material até se obter uma quantidade de carvão suficiente para os testes de cogaseificação (8-10 kg), considerando as condições ótimas anteriormente referidas. Na Figura 5.11 apresenta-se o forno utilizado e a disposição dos vasos no interior, durante a execução do pré-tratamento.

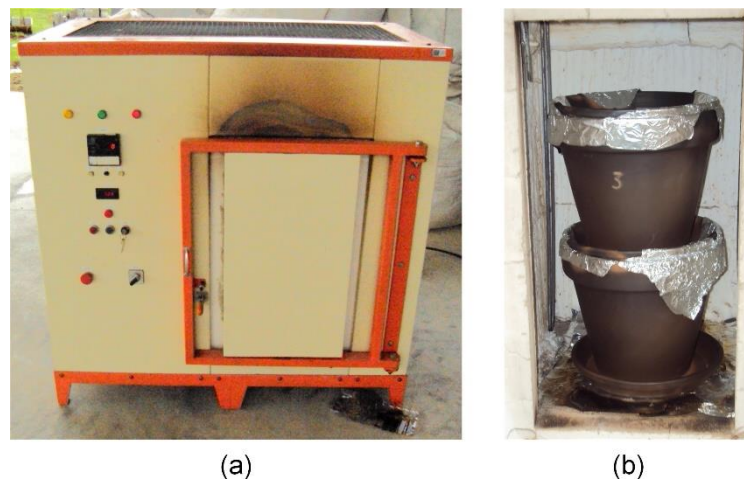


Figura 5.11 - Imagens de: (a) forno usado para a carbonização; (b) Colocação dos vasos fechados no interior do forno, durante a operação de carbonização.

A gaseificação do carvão originado a partir da mistura M5 (90 % m/m CSR3 + 10 % m/m lama) provocou obstruções nas condutas de gás pela acumulação de alcatrões, havendo necessidade de implementar uma solução adequada para a conversão desse resíduo. Essa solução passou pela sua mistura com um resíduo biomássico (madeira R1+R2) em partes iguais, e por uma pré-crivagem de cada componente para retirar as partículas finas por se acreditar que também contribuíram para a formação dos aglomerados de alcatrões. Assim, o carvão de M5 e o resíduo biomássico foram crivados a 4 mm, sendo recolhidas as partículas finas de carvão que atravessaram o peneiro. Efetivamente, as partículas do carvão de M5 encontravam-se em grande quantidade pelo que se optou pelo seu reaproveitamento, convertendo-as em pedaços maiores requeridos para os testes de gaseificação. As partículas foram humedecidas e pelletizadas (equipamento Kahl 14-175) para produzir péletes estáveis e consistentes (20×5 mm), sendo depois secas no forno (Fornocerâmica KS 72L) a 105 °C durante 4-5 h, e finalmente

combinados e homogeneizados em partes iguais com o resíduo biomássico de madeira que também tinha sido crivado (fração >4 mm).

O carvão produzido a partir da mistura M4 (100 % m/m CSR3) foi identificado pelo código "M6", enquanto a mistura do carvão de M5 com o resíduo biomássico recebeu a designação "M7". Na Tabela 5.4 resume-se a composição das misturas utilizadas nos ensaios de cogaseificação da 3.ª fase, com uma ilustração de cada uma na Figura 5.12.

Tabela 5.4 - Composição das misturas com CSR e lama nos estados bruto e carbonizado, utilizadas nos testes de cogaseificação da 3.ª fase.

Código mistura	Composição (% m/m bh)
M4	100 % CSR3
M5	90 % CSR3 + 10 % lama
M6	100 % CSR3 carbonizado
M7	50 % M5 carbonizado + 50 % resíduo madeira



Figura 5.12 - Misturas para os testes de cogaseificação da 3.ª fase: (a) M4 (100 % m/m CSR3); (b) M5 (90 % m/m CSR3 + 10 % m/m lama); (c) M6 (100 % m/m CSR3 carbonizado); (d) M7 (50 % m/m M5 carbonizado + 50 % m/m resíduo madeira).

Um resumo com a descrição e composição de todas as misturas usadas nas diferentes fases dos testes de cogaseificação é apresentado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Resumo das misturas utilizadas nas diferentes fases dos testes de cogaseificação.

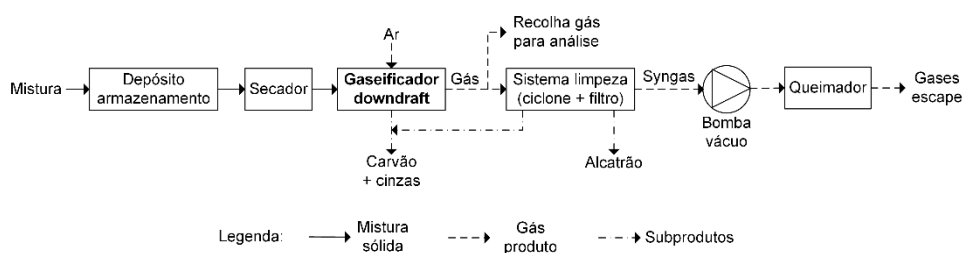
Fase	Mistura	Composição (% m/m bh)
1	CSR1	100 % lenhocelulósico
	CSR2	90 % lenhocelulósico + 10 % polimérico
	CSR3 / M4	80 % lenhocelulósico + 20 % polimérico
2	M1	100 % madeira
	M2	87,5 % madeira + 12,5 % lama
	M3	75 % madeira + 25 % lama
3	CSR3 / M4	80 % lenhocelulósico + 20 % polimérico
	M5	90 % CSR3 + 10 % lama
	M6	100 % CSR3 carbonizado
	M7	50 % M5 carbonizado + 50 % resíduo madeira

5.2.2. Testes experimentais de cogaseificação e avaliação do desempenho

Os testes de cogaseificação foram executados numa unidade piloto com um reator *downdraft* do tipo Imbert (dimensões totais de 0,5 m (altura) e 0,38 m (diâmetro)), da marca/modelo AllPowerLabs PP20, que admite um caudal mássico máximo de 22 kg/h. O sistema dispõe de um módulo de controlo que monitoriza e comanda o processo de gaseificação, permitindo o ajuste de diversos parâmetros como o caudal de entrada de ar. A imagem e o esquema de funcionamento da unidade encontram-se na Figura 5.13.



(a)



(b)

Figura 5.13 - Gaseificador piloto *downdraft* usado nos ensaios de cogaseificação: (a) imagem da unidade; (b) esquema de funcionamento.

A mistura (c.a. 8-10 kg) é inicialmente introduzida no depósito, sendo depois conduzida para o secador de forma a evaporar alguma humidade remanescente e, finalmente, para o gaseificador. O secador consiste num permutador de calor aquecido indiretamente pelo fluxo de gás produto quente gerado pelo reator; por seu turno, o deslocamento da mistura desde o depósito até ao reator é promovido por um parafuso sem fim acionado automaticamente em função da quantidade de material nele existente.

O agente oxidante utilizado no processo é o ar atmosférico capturado do exterior, que é sujeito a um pré-aquecimento por circulação em torno das paredes quentes antes de entrar no reator. Nos ensaios das fases 1 e 3, a velocidade do ar foi medida periodicamente com um anemómetro (Amprobe TMA10A) colocado na tomada de entrada, cujos registos foram utilizados para determinar o fluxo volumétrico e o ER. Para o caso específico da fase 2, a determinação do fluxo volumétrico foi simplificada através de um cálculo recorrendo à Equação (11) (mais adiante) que a relaciona com a pressão medida na zona de oxidação do reator, uma vez que as misturas testadas (com estilha e péletes de madeira/lama) são similares ao tipo de resíduo para o qual a expressão é válida (péletes de madeira) [262].

Durante a gaseificação, os carvões e as cinzas produzidos são removidos para um depósito auxiliar através de um sistema combinado, composto por um dispositivo de agitação do reator (destinado a evitar obstruções) e por um parafuso sem fim (para deslocar os subprodutos sólidos para o depósito). Todo este sistema é acionado automaticamente em função do nível de obstrução detetada e das pressões no interior do reator.

Entretanto, o gás produto formado passa pelo sistema de limpeza constituído por um ciclone (para retenção de partículas sólidas) e por um filtro de biomassa à base de estilha de madeira (para retenção dos alcatrões). No percurso entre o ciclone e o filtro o gás é conduzido para o secador com um duplo propósito: (i) secar a humidade remanescente nas misturas, e (ii) arrefecer o gás de forma a não decompor ou queimar a estilha do filtro de biomassa. No final, o gás que sai do sistema de limpeza é direcionado para o queimador.

A circulação das fases gasosas ao longo da unidade (ar e gás produto) é garantida por um sistema de bombeamento composto por duas bombas de vácuo em série, montadas antes do queimador.

A temperatura na zona de oxidação do reator (i.e. zona de entrada de ar) foi mantida sempre que possível no intervalo entre 700-800 °C, para assegurar uma gaseificação estável e uniforme. O ajustamento da temperatura foi controlado através da regulação do caudal de ar que entra no reator, atuando manualmente sobre um regulador para a potência de sucção das bombas de vácuo.

Depois de a temperatura permanecer estável, foram coletadas duas amostras de gás produto à saída do reator (ver a Figura 5.13) para sacos Tedlar, e com o auxílio de uma bomba de vácuo suplementar (KNF N 022 AN.18). A recolha de HCl no gás produto para posterior quantificação foi executada através de um procedimento similar ao de Gai e Dong [263]: o gás produto à saída do reator foi conduzido para um sistema composto por três balões de vidro em série (250 mL), com dois deles preenchidos com uma solução de NaOH 1 M (capaz de capturar o HCl gasoso) e o último vazio, para reter algum líquido residual em fuga. O gás foi continuamente sugado pela bomba de vácuo (KNF N 022 AN.18) numa recolha isocinética, sendo periodicamente registados o caudal volumétrico à saída (com um caudalímetro) e o tempo do teste para a quantificação da concentração de HCl. A solução final existente nos balões com o HCl recuperado foi guardada a 4 °C para análises futuras. Uma imagem da montagem que foi elaborada para recolher o HCl gasoso é apresentada na Figura 5.14.

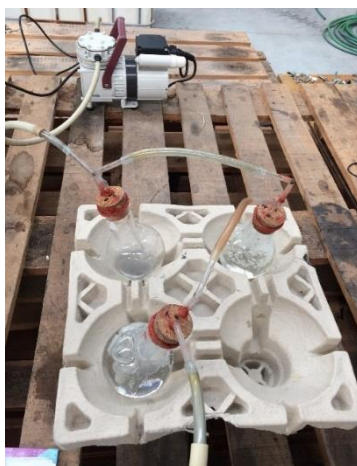


Figura 5.14 - Montagem para a captura e quantificação do HCl presente no gás produto dos testes de cogaseificação.

O término dos testes coincidiu com o instante em que a chama se extinguiu no queimador, ou quando a temperatura registada na zona de oxidação incrementava substancialmente, situação em que o material no reator entrava em regime de combustão. Em qualquer dos casos, admitiu-se nesse momento que já não havia mais material para gaseificar e produzir um gás combustível.

Depois de o reator arrefecer, os carvões presentes no seu interior, no ciclone e no depósito auxiliar foram recuperados para quantificação e análise; o mesmo foi também realizado para os alcatrões coletados no fundo do filtro de biomassa e na base do queimador. O alcatrão recuperado foi conservado a 4 °C para mais tarde ser examinado. Os registos da temperatura e da pressão foram obtidos através do módulo de controlo da unidade.

Para a carbonização das misturas M4 e M5 determinaram-se os rendimentos mássico ($Y_{mássico}$) e energético ($Y_{energético}$) através das Equações (5) e (6), para avaliar o desempenho do processo. No caso dos testes de cogaseificação foram calculados os seguintes indicadores:

- temperatura média: determinada através da média dos valores registados na zona de oxidação do reator, a partir do momento em o processo se encontrava estável (c.a. 700-800 °C);
- ER: razão entre os fluxos mássicos real de ar que entra no reator e o requerido para a combustão estequiométrica da mistura. O fluxo real foi estimado com o auxílio dos resultados do anemómetro (exceto para os testes da 2.^a fase cujo cálculo foi efetuado pela Equação (11)), enquanto o fluxo estequiométrico foi apurado através da composição elementar das misturas;
- caudal mássico de mistura ($\dot{m}_{mistura}$, em kg/s): razão entre a massa de mistura inicial (kg) e o tempo de duração do ensaio (s);
- produção de gás ($Y_{gás}$, em m³/kg mistura): estimada por intermédio da Equação (9) nos ensaios da 1.^a e 3.^a fases (admitindo a conservação mássica de azoto nas fases gasosas à entrada e à saída do reator [264]), e da Equação (10) nos ensaios da 2.^a fase (conservação mássica de azoto nos fluxos à entrada (ar e misturas residuais) e à saída (gás produto)):

$$Y_{gás} = \frac{0,781\dot{V}_{ar}}{x_{N_2} gás} \quad (9)$$

$$Y_{gás} = \frac{\dot{m}_{mistura} \times x_{N_2} mistura + \dot{m}_{ar} \times 0,7547}{\dot{m}_{mistura} \times x_{N_2} gás \times \rho_{gás}} \quad (10)$$

As variáveis \dot{V}_{ar} e \dot{m}_{ar} representam os caudais volumétrico e mássico de ar à entrada do reator (m^3/s e kg/s , respetivamente), $x_{N_2} gás$ a fração mássica de azoto presente no gás produto, $\dot{m}_{mistura}$ o caudal mássico da mistura residual admitida no reator (kg/s), $x_{N_2} mistura$ a fração mássica de azoto na mistura, e $\rho_{gás}$ a massa volúmica do gás produto (kg/m^3). Por sua vez, o fluxo volumétrico de ar \dot{V}_{ar} foi estimado para todos os ensaios tendo por base as medições de velocidade recolhidas com o anemómetro, com exceção dos testes do estágio 2 (misturas com resíduos de madeira e lamas) para os quais se recorreu à Equação (11), por razões de simplificação [262]:

$$\dot{V}_{ar} = 0,00067242 p_{oxid}^{0,5227} \quad (11)$$

Na expressão, p_{oxid} é a pressão de vácuo média na zona de oxidação do reator (em polegada coluna de água, ou inH_2O), obtida a partir dos registos do gaseificador;

- produção de carvão ($Y_{carvão}$, em kg/kg mistura): razão entre a massa total de carvão (kg) e a massa inicial da mistura (kg);
- produção de alcatrão ($Y_{alcatrão}$, em kg/kg mistura): razão entre a massa total de alcatrão (kg) e a massa inicial da mistura (kg);
- CGE (em %): apurado de acordo com a Equação (12) [26]:

$$CGE = 100 \frac{PCI_{gás} \cdot \dot{m}_{gás}}{PCI_{mistura} \cdot \dot{m}_{mistura}} \quad (12)$$

Na expressão, $PCI_{gás}$ e $PCI_{mistura}$ são os poderes caloríficos inferiores do gás e da mistura (MJ/kg), e $\dot{m}_{gás}$ e $\dot{m}_{mistura}$ são os caudais mássicos de gás e da mistura (kg/s).

5.2.3. Caraterização das misturas iniciais e dos produtos da cogaseificação

Todas as misturas nos estados bruto e carbonizado foram analisadas ao nível da composição imediata através das normas ASTM E949-88 (teor de humidade), E897-88 (teor de matéria volátil) e E830-87 (teor de cinzas), com a concentração de carbono fixo a ser determinada por diferença. A massa volúmica foi apurada segundo a norma EN 15103. O PCS foi determinado experimentalmente numa bomba calorimétrica (IKA C200), enquanto a composição das cinzas foi apurada num analisador XRF (Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+), recorrendo a uma metodologia semelhante à da norma USEPA 6200. Os perfis termogravimétricos e diferenciais térmicos foram obtidos num analisador

PerkinElmer STA 6000, com injeção de N₂ a 20 mL/min para simular uma atmosfera semelhante à da gaseificação; a temperatura de análise variou entre 30-900 °C com uma taxa de incremento de 20 °C/min.

A composição elementar das misturas bruta (CSR3/M4) e carbonizada (M6 e M7) em termos dos teores de N, C, H, S e O foi determinada num analisador elementar (ThermoFisher Scientific Flash 2000). Para esse fim, prepararam-se amostras de M6 e M7 por moagem (picadora Grimi e moinho de café Kunt) e crivagem a <425 µm; no caso de CSR3/M4 obtiveram-se amostras com partículas de dimensões pequenas e o mais homogêneas possível, uma vez que as frações plásticas maleáveis e a heterogeneidade da composição material causaram dificuldades na preparação. Devido aos problemas observados na preparação de amostras muito pequenas (2-3 mg) de CSR3/M4, optou-se por estimar a composição elementar das restantes misturas brutas através da média ponderada das composições dos resíduos individuais (ver o Capítulo 3) e das proporções desses resíduos nas misturas.

Da mesma maneira, o teor de cloro foi também apurado utilizando o mesmo procedimento de cálculo por razões semelhantes, com exceção das misturas CSR3/M4, M6 e M7 que foram analisadas experimentalmente pelo método XRF, como descrito anteriormente.

A medição experimental da massa volúmica e da composição imediata foi realizada em duplicado, com o resultado final apurado através da média dos valores. A análise XRF foi realizada através de três leituras e do cálculo da respetiva média.

Os carvões finais da gaseificação foram analisados experimentalmente ao nível do teor de cinzas e de cloro, PCS e composição inorgânica das cinzas, de acordo com os métodos anteriores. Por seu turno, as massas volúmicas dos alcatrões foram determinadas através da pesagem de volumes conhecidos numa proveta e pelo cálculo da razão entre a massa e o volume.

A identificação e quantificação relativa dos compostos orgânicos presentes nos alcatrões foi realizada por cromatografia gasosa. Para esse fim, as amostras foram previamente sujeitas a um processo de remoção de água por extração em hexano, decantação e filtração em sulfato de cobre anidro. A análise final foi executada num cromatógrafo gasoso (Varian GC-450).

A composição das amostras de gás produto (CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂ e outros hidrocarbonetos leves) foi também determinada num cromatógrafo gasoso (Varian GC-450), equipado com dois detetores de condutividade térmica e duas colunas capilares (Ultimet 1,5×0,002 m e 1×0,002 m). Uma destas colunas permitiu determinar a concentração de H₂ enquanto na outra se obteve as dos restantes gases, utilizando N₂ e He como gases de arraste, respetivamente. As análises foram executadas com uma duração total de 16 min, com as colunas a serem sujeitas a um aquecimento de acordo com o seguinte programa dividido em três fases: (i) temperatura constante de 50 °C durante 7,4 min; (ii) subida da temperatura até 90 °C a uma taxa de 8 °C/min; (iii) temperatura constante de 90 °C até ao fim da análise. As concentrações de cada composto gasoso foram determinadas através de retas de calibração estabelecidas previamente com padrões de concentração conhecida (Linde).

Os resultados para o poder calorífico inferior e a densidade das amostras de gás ($PCI_{gás}$ e $\rho_{gás}$, respetivamente em MJ/m³ e kg/m³) foram calculados através da média ponderada dos compostos individuais, de acordo com as Equações (13) e (14) [38]:

$$PCI_{gás} = \sum_{i=1}^n (PCI_i \cdot x_{vol i}) \quad (13)$$

$$\rho_{gás} = \sum_{i=1}^n (\rho_i \cdot x_{vol i}) \quad (14)$$

Para estas expressões, PCI_i , ρ_i e $x_{vol i}$ representam o poder calorífico inferior, densidade e fração volúmica do composto gasoso i presente no gás, respetivamente em MJ/m³, kg/m³ e adimensional.

A concentração de HCl no gás produto foi apurada aplicando uma técnica potenciométrica às soluções de captura com NaOH para determinar a concentração aquosa de cloretos presentes, semelhante ao método USEPA 9212. Para esse fim, foi utilizado um eléctrodo seletivo de cloretos (Hanna HI 4007) e um eléctrodo de referência (Hanna HI 5311) mergulhados nas soluções em agitação suave, conectados a um potenciómetro (Hanna HI 98185) para registo dos potenciais eléctricos. A concentração de cloretos foi determinada através de retas de calibração previamente preparadas utilizando soluções padrão de cloretos (1-1000 mg/L). Finalmente, a concentração de HCl nas amostras de gás produto ($C_{HCl gás}$, em mg/m³) foi deduzida através da Equação (15):

$$C_{HCl gás} = 1,028 \frac{V_{solução} \cdot C_{Cl solução}}{V_{gás}} \quad (15)$$

Na equação, $V_{solução}$ e $V_{gás}$ correspondem aos volumes da solução de NaOH e de gás que passou pela montagem (ambos em m³), e $C_{Cl solução}$ é a concentração de cloretos na solução (mg/m³).

5.3. Resultados e discussão

Para uma melhor estruturação e clareza dos resultados que foram alcançados nos ensaios de cogaseificação, esta secção divide-se em três partes essenciais:

- caracterização das misturas residuais nos estados bruto e carbonizado;
- estudo do desempenho e comportamento dos testes de cogaseificação;
- estudo das propriedades dos produtos gerados (gás, carvões e alcatrões).

5.3.1. Caracterização das misturas

Nas secções que se seguem apresentam-se os resultados e os comentários a respeito das

propriedades das misturas, divididos pelas fases 1, 2 e 3 dos testes de cogaseificação.

5.3.1.1. Misturas da 1.ª fase de cogaseificação

Na Tabela 5.6 mostram-se os resultados da caracterização para as misturas CSR1, CSR2 e CSR3 constituídas por resíduos sólidos lenhocelulósicos e poliméricos (R1-R9), pertencentes à primeira fase.

Tabela 5.6 - Resultados da caracterização das misturas preparadas para os testes de cogaseificação da 1.ª fase.

Propriedade		Mistura		
		CSR1	CSR2	CSR3/M4
Análise imediata	Humidade (% m/m bh)	11,9 ± 0,3	9,4 ± 1,1	6,0 ± 0,3
	Matéria volátil (% m/m bs)*	92,4 ± 0,7	93,9 ± 0,4	85,5 ± 0,8
	Carbono fixo (% m/m bs)	1,6 ± 0,8	0,0 ± 0,9	9,5 ± 1,2
	Cinzas (% m/m bs)	6,0 ± 0,1	6,1 ± 0,5	5,0 ± 0,4
Análise elementar (% m/m bsle)	N	1,5	1,4	2,2
	C	50,0	50,0	56,6
	H	6,1	6,2	9,5
	S	0,1	0,1	0,0
	O**	42,3	42,3	31,7
Composição cinzas - óxidos (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	13,9 ± 2,1	18,7 ± 2,9	21,3 ± 1,9
	SiO ₂	25,0 ± 0,4	24,7 ± 0,4	23,1 ± 0,6
	Fe ₂ O ₃	6,6 ± 0,1	4,2 ± 0,0	4,9 ± 0,6
	CaO	34,7 ± 0,1	41,5 ± 0,1	45,0 ± 0,1
	K ₂ O	2,5 ± 0,0	1,2 ± 0,0	1,1 ± 0,0
	P ₂ O ₅	0,8 ± 0,2	0,0	0,5 ± 0,2
Composição cinzas - metais pesados (ppm m/m bs)	Cd	26,5 ± 9,1	19,0 ± 9,1	19,2 ± 10,5
	Pb	468,8 ± 16,0	386,6 ± 15,0	304,9 ± 36,2
	Cu	772,0 ± 30,3	919,6 ± 33,6	726,8 ± 86,6
	Cr	116,4 ± 11,0	152,2 ± 11,0	113,1 ± 9,5
	Hg	0,0	0,0	0,0
	Ni	65,1 ± 32,3	62,2 ± 33,9	259,3 ± 55,7
	Zn	2107,7 ± 40,2	2140,2 ± 41,8	2932,7 ± 317,8
Cloro (% m/m bs)		0,2 ± 0,0	0,9 ± 0,3	0,3 ± 0,0
PCS (MJ/kg bs)		18,5	21,0	24,7
Massa volúmica (kg/m ³ bh)		151,6 ± 4,7	117,3 ± 2,0	92,8 ± 8,2

*Determinado por diferença (CF (%) = 100 % - MV (%) - Cinzas (%)).

**Determinado por diferença (O (%) = 100 % - C (%) - H (%) - N(%) - S(%)).

De acordo com os resultados, observou-se uma redução do teor de humidade com o aumento da incorporação de plásticos, provocada pela redução da fração lenhocelulósica com tendência para absorver mais água. Ainda assim, todas as misturas apresentaram-se adequadas para cogaseificação uma vez que os teores de humidade encontram-se abaixo de 15 % m/m bh [38].

Pela análise dos resíduos individuais no Capítulo 3, seria expetável que o aumento das frações poliméricas conduzisse a um incremento dos teores de matéria volátil e de cloro. Tal facto não ocorreu por causa dos efeitos sinérgicos entre os materiais durante a análise imediata (de natureza térmica) e porque se recorreu a métodos diferentes para a determinação da concentração de cloro (de carácter experimental ou matemático, devido às dificuldades encontradas na preparação das amostras). Os teores de carbono e hidrogénio subiram particularmente no CSR3 (+6,6 % m/m bslc e +3,4 % m/m bslc, respetivamente), enquanto os de cinzas se mantiveram relativamente baixos em todas as misturas (<7 % m/m bs); este facto indicia a formação de menos subproduto após a gaseificação, comparativamente ao efeito das lamas. Também se constatou um abaixamento no teor de oxigénio no caso de CSR3 (-10,5 % m/m bslc) devido à redução da parcela lenhocelulósica, tipicamente rica nesse elemento. Os teores de enxofre foram negligenciáveis ($\leq 0,1$ % m/m bslc), esperando-se uma menor formação de compostos gasosos nocivos como o SO_x e H_2S . Já os níveis de azoto (entre 1,4-2,2 % m/m bslc) tiveram origem sobretudo nas frações biomássicas das misturas.

O PCS incrementou de modo progressivo com a adição de frações poliméricas, passando de 19 MJ/kg bs para 25 MJ/kg bs. Este aumento justificou-se pelo maior poder calorífico medido nos resíduos individuais R4 (embalagens de plástico), R6 (misturas de embalagens), R7 (plásticos de RCD's), R8 (plásticos de RSU's) e R9 (isolamentos poliméricos). O bom potencial energético das três misturas explica-se pelos altos teores de matéria volátil (86-94 % m/m bs) e baixos conteúdos em cinzas (5-6 % m/m bs).

Na Figura 5.15 apresenta-se o diagrama de van Krevelen para as três misturas, nos quais se incluíram os pontos correspondentes a dois combustíveis fósseis (carvão betuminoso e lenhite) para efeitos de comparação [213].

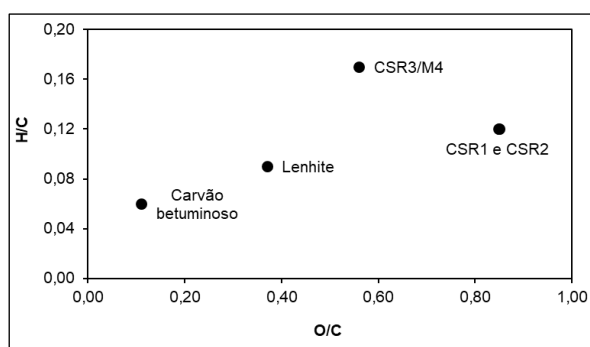


Figura 5.15 - Diagrama de van Krevelen para as misturas da 1.ª fase de cogaseificação.

No diagrama verificou-se um distanciamento das misturas em relação à região demarcada pelos combustíveis fósseis (carvão betuminoso e lenhite), o que explica os menores poderes caloríficos em relação a esses combustíveis [21,51].

As cinzas são particularmente ricas nos óxidos CaO (35-45 % m/m bs), SiO₂ (23-25 % m/m bs) e Al₂O₃ (14-21 % m/m bs), com um aumento de concentração no primeiro e terceiro casos e uma redução no segundo à medida que a fração polimérica sobe. Uma presença substancial de Ca pode conduzir à fusão das cinzas, mas dado que a proporção destas é relativamente baixa nas misturas não se prevê que provoquem problemas graves de obstrução no gaseificador. Relativamente à presença de metais pesados, foram encontrados níveis mais altos de Zn (2108-2933 ppm m/m bs), Cu (727-920 ppm m/m bs), Pb (305-387 ppm m/m bs) e Cr (113-152 ppm m/m bs), apesar de não existir uma correlação direta com a proporção da fração plástica.

O teor de cloro subiu especialmente no CSR2 (0,9 % m/m bs), apesar de não obedecer a uma correlação linear como seria expectável. A diluição dos resíduos plásticos com os de natureza lenhocelulósica contribuiu para baixar os teores de cloro, evidenciando o benefício da conjugação de materiais com propriedades diferentes.

A massa volúmica registou uma tendência decrescente com a incorporação de materiais poliméricos, passando de 152 kg/m³ para 93 kg/m³ por causa da menor densidade desses componentes. Este facto pode aumentar os custos durante o transporte e armazenamento, uma vez que os volumes ocupados são maiores.

Os gráficos da análise termogravimétrica efetuada às misturas são apresentados na Figura 5.16.

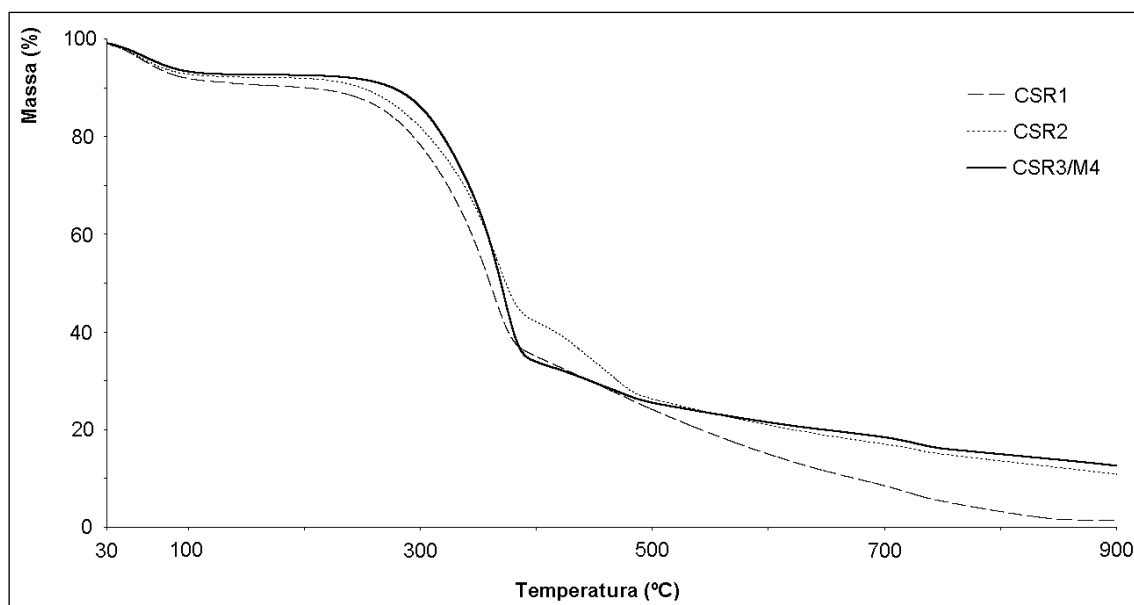


Figura 5.16 - Análise termogravimétrica para as misturas da 1.^a fase de cogaseificação.

Os perfis termogravimétricos mostraram uma perda de massa menos acentuada com o aumento da fração polimérica, em virtude de uma maior presença de cinzas em alguns resíduos poliméricos como

o R6 e R7 (9,1-10,9 % m/m bs), e também à maior concentração de Ca que pode ter promovido a fusão das cinzas. Existem dois patamares onde se observou uma queda mais repentina de massa: o primeiro localizado a <100 °C (devido à evaporação da humidade), e o segundo entre 300-400 °C (causado pela decomposição térmica das cadeias celulósicas) [265]. Um tratamento de torrefação realizado a estas misturas não deverá superar 300 °C para evitar menores produções mássicas de carvão.

Em síntese, o aumento da fração polimérica das misturas contribuiu para aumentar o PCS e reduzir o teor de humidade, podendo beneficiar a conversão energética e a eficiência da gaseificação. Por outro lado, o teor de cloro subiu especialmente no CSR2, com agravamento do potencial corrosivo do gás gerado; a redução da massa volúmica pode vir a aumentar os custos de transporte e de armazenamento do material, mas é compensada pela densidade energética superior. É também expetável a produção de um maior volume de alcatrão durante o processo [48].

5.3.1.2. Misturas da 2.^a fase de cogaseificação

Na Tabela 5.7 apresentam-se os resultados para a caracterização das misturas M1, M2 e M3 da 2.^a fase de cogaseificação, compostas por resíduos de madeira (R1+R2) e lama (L2).

Tabela 5.7 - Resultados da caracterização das misturas preparadas para a 2.ª fase de cogaseificação.

Propriedade		Mistura		
		M1	M2	M3
Análise imediata	Humidade (% m/m bh)	12,5 ± 0,1	13,4 ± 0,0	13,5 ± 0,0
	Matéria volátil (% m/m bs)	85,7 ± 0,1	86,4 ± 0,5	84,2 ± 0,2
	Carbono fixo (% m/m bs)*	6,3 ± 0,7	1,6 ± 1,1	0,0 ± 0,3
	Cinzas (% m/m bs)	8,0 ± 0,6	12,0 ± 0,6	15,8 ± 0,1
Análise elementar (% m/m bslc)	N	1,7	2,9	4,2
	C	52,3	54,8	56,8
	H	6,3	6,8	7,3
	S	0,1	0,1	0,0
	O**	39,6	35,4	31,7
Composição cinzas - óxidos (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	8,5 ± 1,7	7,2 ± 1,1	7,4 ± 1,1
	SiO ₂	30,9 ± 0,4	21,0 ± 0,4	18,8 ± 0,2
	Fe ₂ O ₃	9,6 ± 0,1	30,0 ± 0,1	37,8 ± 0,3
	CaO	19,3 ± 0,1	15,1 ± 0,1	12,5 ± 0,1
	K ₂ O	3,5 ± 0,0	3,1 ± 0,0	3,0 ± 0,0
	P ₂ O ₅	3,3 ± 0,2	13,6 ± 0,2	18,1 ± 0,2
Composição cinzas - metais pesados (ppm m/m bs)	Cd	19,5 ± 10,9	17,2 ± 8,8	17,6 ± 9,4
	Pb	715,3 ± 23,2	379,1 ± 14,5	400,5 ± 15,9
	Cu	635,3 ± 35,5	1133,8 ± 34,8	1047,9 ± 36,2
	Cr	145,2 ± 9,5	31,6 ± 19,3	776,8 ± 62,6
	Hg	0,0	0,0	0,0
	Ni	136,0 ± 44,6	75,7 ± 32,5	96,7 ± 35,8
	Zn	2105,1 ± 47,9	2871,9 ± 48,1	3422,7 ± 57,0
Cloro (% m/m bs)		0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0
PCS (MJ/kg bs)		18,5	18,2	18,0
Massa volúmica (kg/m ³ bh)		262,1 ± 0,2	308,5 ± 6,9	329,2 ± 4,3

*Determinado por diferença (CF (%) = 100 % - MV (%) - Cinzas (%)).

**Determinado por diferença (O (%) = 100 % - C (%) - H (%) - N(%) - S(%)).

Estes resultados mostraram que o aumento da proporção de lama contribuiu para incrementar os teores de humidade (+1 % m/m bh), cinzas (+7,8 % m/m bs), azoto (+2,5 % m/m bslc), carbono (+4,5 % m/m bslc) e hidrogénio (+1 % m/m bslc), em conformidade com a presença acentuada desses componentes na lama original (ver o Capítulo 3). A presença de azoto deveu-se às cadeias proteicas encontradas nas lamas que pode aumentar a formação de NO_x no gás, com repercussões nocivas para a saúde [17]. Assim, é importante regular o fluxo de ar no processo de forma a reduzir a concentração de oxigénio no reator, assim como a implementação de métodos de pós-tratamento do gás para impedir a passagem de NO_x (e.g. adição de adsorventes) [130]. Por outro lado, as quantidades de carbono fixo e de oxigénio baixaram (-6,3 % m/m bs e -8 % m/m bslc), enquanto a de enxofre manteve-se em níveis

negligenciáveis ($\leq 0,1$ % m/m bs). O teor de matéria volátil alcançou o máximo para M2 (86,4 % m/m bs), demonstrando o efeito benéfico da mistura dos dois resíduos que possibilita a produção de mais gás. Os teores de cloro em todas as misturas mantiveram-se também em níveis muito baixos ($\leq 0,2$ % m/m bs), que permitem antever um menor efeito corrosivo e de formação de depósitos nos equipamentos [53].

Os valores de PCS assumiram valores significativos entre 18,0-18,5 MJ/kg bs em virtude da concentração de matéria volátil nas misturas (84,2-86,4 % m/m bs); no entanto, esses valores baixaram ligeiramente com a incorporação de lama por causa do efeito negativo das cinzas.

O diagrama de van Krevelen para as três misturas é mostrado na Figura 5.17.

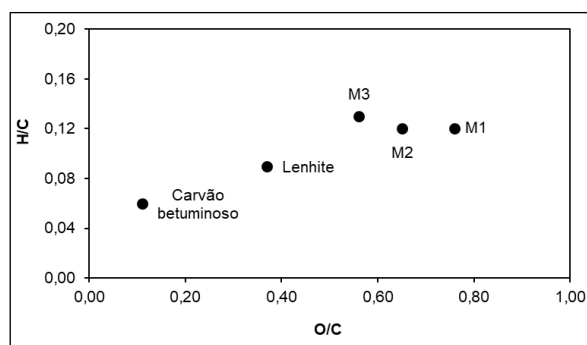


Figura 5.17 - Diagrama de van Krevelen para as misturas da 2.ª fase de cogaseificação.

Neste diagrama, as misturas aproximaram-se da região dos combustíveis fósseis (carvão betuminoso e lenhite) à medida que o teor de lama aumentou, indiciando um possível aumento do PCS; contudo, tal não ocorreu porque o efeito prejudicial das cinzas foi mais preponderante [21]. A redução do PCS com o aumento da fração de lama foi também corroborada por outros trabalhos [50].

Os teores dos óxidos Fe_2O_3 e CaO assumiram valores muito altos em todas as misturas (>12 % m/m bs), fazendo prever a produção de aglomerados e de fusão das cinzas no gaseificador [214]. Este problema foi agravado com o aumento da adição de lama devido aos teores de cinzas e de Fe muito altos. Também o óxido SiO_2 possuiu uma forte presença em todas as cinzas (18,8-30,9 % m/m bs), tendo diminuído com a incorporação de lama. Relativamente à composição em termos de metais pesados, verificou-se que os mais preponderantes foram o Zn, Cu e Pb, com proporções médias de 2800 ppm m/m bs, 939 ppm m/m bs e 498 ppm m/m bs, respectivamente.

Uma vez que a lama é mais densa, a massa volúmica das misturas aumentou de 262 kg/m^3 para 329 kg/m^3 , como expetável. Todavia, não se assistiu a uma variação significativa deste parâmetro entre as diversas misturas.

Os perfis termogravimétricos para as três misturas encontram-se na Figura 5.18.

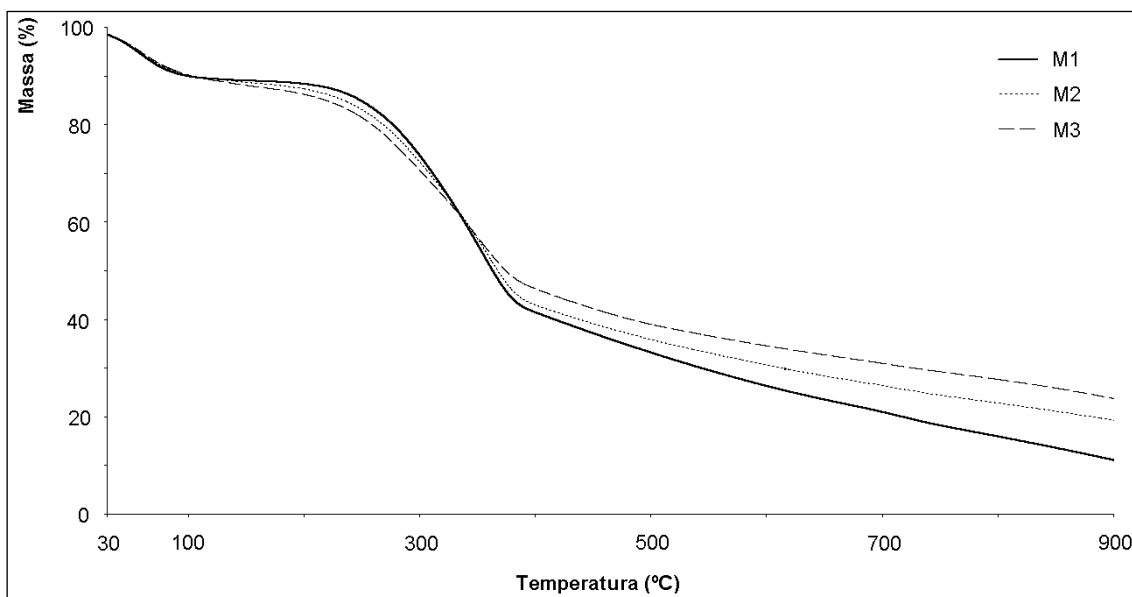


Figura 5.18 - Perfis termogravimétricos para as misturas da 2.ª fase de cogaseificação.

As curvas exibiram dois decaimentos relevantes, com o primeiro a localizar-se até 100 °C (devido à evaporação da humidade) e o segundo entre 250-400 °C (associado à decomposição da fração lenhocelulósica); estes resultados foram semelhantes aos das misturas anteriores CSR1-CSR3. A perda de massa foi mais acentuada para M3 até c.a. 300 °C, por causa da degradação prematura da lama; pelo contrário, essa perda foi menos expressiva no final da análise (900 °C) comparativamente às outras duas misturas, em consequência da acumulação do excesso de cinzas.

Em suma, os aspetos positivos resultantes da adição de lama traduziram-se no incremento da massa volúmica e na manutenção do nível de cloro das misturas globais, o que pode ser benéfico para as etapas de transporte, de armazenamento e de proteção dos equipamentos. Em contrapartida, os teores de humidade, cinzas e Fe aumentaram, enquanto o PCS baixou; estes factos potenciam a formação de aglomerados sólidos e de obstruções no gaseificador, com uma menor eficiência de conversão em energia. A junção do resíduo de madeira nas misturas permitiu compensar os problemas associados ao uso isolado das lamas: aumento do conteúdo de matéria volátil, e diluição das cinzas introduzidas.

5.3.1.3. Misturas da 3.ª fase de cogaseificação

A caracterização das misturas com CSR's e lamas nos estados bruto e carbonizado (CSR3/M4, M5, M6 e M7) correspondentes à 3.ª fase dos testes de cogaseificação é apresentada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resultados da caracterização para as misturas da 3.ª fase dos testes de cogaseificação.

Propriedade		Mistura			
		CSR3/M4	M5	M6	M7
Análise imediata	Humidade (% m/m bh)	6,0 ± 0,3	7,0 ± 0,5	3,1 ± 0,0	7,4 ± 0,1
	Matéria volátil (% m/m bs)*	85,5 ± 0,8	91,4 ± 2,2	49,8 ± 0,8	71,0 ± 0,3
	Carbono fixo (% m/m bs)	9,5 ± 1,2	1,1 ± 3,6	33,7 ± 1,1	19,2 ± 0,7
	Cinzas (% m/m bs)	5,0 ± 0,4	7,5 ± 1,4	16,5 ± 0,3	9,8 ± 0,4
Análise elementar (% m/m bslc)	N	2,2	3,1	3,5	1,8
	C	56,6	57,5	63,0	60,8
	H	9,5	9,6	7,0	6,0
	S	0,0	0,0	0,0	0,1
	O**	31,7	29,8	26,5	31,3
Composição cinzas - óxidos (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	21,3 ± 1,9	16,5 ± 2,5	9,0 ± 1,1	8,88 ± 1,3
	SiO ₂	23,1 ± 0,6	23,2 ± 0,4	31,2 ± 0,4	21,2 ± 0,4
	Fe ₂ O ₃	4,9 ± 0,6	3,7 ± 0,0	7,8 ± 0,0	22,0 ± 0,1
	CaO	45,0 ± 0,1	44,6 ± 0,1	24,2 ± 0,1	23,3 ± 0,1
	K ₂ O	1,1 ± 0,0	0,8 ± 0,0	1,9 ± 0,0	2,8 ± 0,0
	P ₂ O ₅	0,5 ± 0,2	0,0	0,4 ± 0,1	8,9 ± 0,2
Composição cinzas - metais pesados (ppm m/m bs)	Cd	19,2 ± 10,5	15,9 ± 8,8	18,4 ± 7,3	14,4 ± 8,6
	Pb	304,9 ± 36,2	252,2 ± 12,3	2096,7 ± 28,8	3001,8 ± 43,5
	Cu	726,8 ± 86,6	622,3 ± 28,6	314,8 ± 17,9	865,7 ± 30,8
	Cr	113,1 ± 9,5	74,0 ± 9,4	237,8 ± 13,6	133,5 ± 17,0
	Hg	0,0	0,0	0,0	0,0
	Ni	259,3 ± 55,7	0,0	0,0	0,0
	Zn	2932,7 ± 317,8	2198,0 ± 41,6	994,5 ± 22,5	2573,3 ± 44,5
Cloro (% m/m bs)		0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0	1,8 ± 0,0	0,7 ± 0,0
PCS (MJ/kg bs)		24,7	22,6	21,8	21,3
Massa volúmica (kg/m ³ bh)		92,8 ± 8,2	114,7 ± 14,2	292,3 ± 16,4	264,6 ± 8,1

*Determinado por diferença (CF (%) = 100 % - MV (%) - Cinzas (%)).

**Determinado por diferença (O (%) = 100 % - C (%) - H (%) - N(%) - S(%)).

As misturas que se encontraram no estado bruto (M4 e M5) apresentaram semelhanças em muitos parâmetros de análise, com exceção dos teores de matéria volátil, carbono fixo e de azoto, assim como no PCS e na massa volúmica. A concentração de cinzas superior e o baixo teor de carbono fixo em M5 explicam-se pelas propriedades da lama ali introduzida. O PCS foi mais baixo (-9 %) e o nível de azoto mais alto (+0,9 % m/m bslc) devido à forte concentração de cinzas e de azoto na lama; o aumento da massa volúmica é também explicado pelo mesmo motivo (+24 %).

Existem trabalhos que se encontram em bom acordo com os resultados de M4 [18,19]. Apesar de a fração de lama adicionada na mistura M5 ser muito baixa (10 % m/m), ela foi suficiente para alterar

de forma apreciável os valores originais de azoto (+0,9 % m/m bslc), o PCS (-9 %) e a massa volúmica (+24 %). Tendo em conta que um combustível ideal deve exibir um alto poder calorífico e baixos níveis de cinzas e de azoto para minimizar a geração de subprodutos e de gases tóxicos, a mistura M4 apresenta-se como mais vantajosa relativamente a M5.

A aplicação do tratamento de carbonização permitiu a obtenção de carvões com um aspeto escuro, mais homogéneo e friável, como se pôde observar nas misturas M6 e na fração carbonizada de M7. Estas propriedades melhoradas aumentam o desempenho da gaseificação e de outros eventuais tratamentos de preparação como a trituração [18,68,224]. Em acréscimo, assistiu-se também a uma redução do teor de humidade em M6 em comparação com M4 (-2,9 % m/m bh), devido à característica hidrofóbica do carvão; este fenómeno inibe a degradação biológica e melhora a conservação do mesmo durante o armazenamento [68]. Pelo contrário, a mistura M7 mostrou um ligeiro aumento do teor de humidade em relação a M5 (+0,4 % m/m bh) por causa do resíduo de madeira presente que é mais húmido (12,5 % m/m bh). Ainda assim, as misturas M6 e M7 sujeitas a carbonização continuaram a exibir níveis de humidade inferiores a 15 % m/m bh adequados para gaseificação [38].

Em relação às misturas brutas M4 e M5, verificou-se que M6 e M7 apresentaram uma redução no teor de matéria volátil (-28 % m/m bs) e um aumento do de carbono fixo (+21 % m/m bs), justificável por dois motivos: (i) decomposição da celulose, hemicelulose e lenhina presente na fração biomássica do CSR, com libertação de substâncias voláteis oxigenadas; (ii) aumento do teor de carbono elementar (+5 % m/m bslc) [68,224]. Também a concentração de cinzas subiu, com especial relevância em M6 (+12 % m/m bs), uma tendência sintonizada com outros trabalhos que demonstraram o aumento do teor de cinzas com a temperatura de carbonização [18,224]. O aumento do conteúdo de cinzas foi menos pronunciado em M7 porque a fração de madeira detém menos material inorgânico incorporado. De acordo com estas constatações, a combinação de um resíduo carbonizado com outro de origem biomássica gera vantagens em termos da limitação das cinzas formadas e de eventuais problemas na gaseificação: se por um lado é minimizada a produção de um subproduto adicional, por outro evita-se a deposição e fusão das cinzas no decorrer do processo [68].

A perda de grupos éter na fração biomássica e a libertação de compostos voláteis oxigenados durante o tratamento de carbonização podem explicar a redução dos conteúdos de oxigénio observados em M6 e M7 [18,224]. As razões atómicas H/C e O/C também baixaram, fazendo com que tais misturas se aproximassem dos valores observados para a lenhite e o carvão betuminoso no diagrama de van Krevelen (ver a Figura 5.19); deste modo, a carbonização revelou um papel benéfico na melhoria das características combustíveis dos carvões [21].

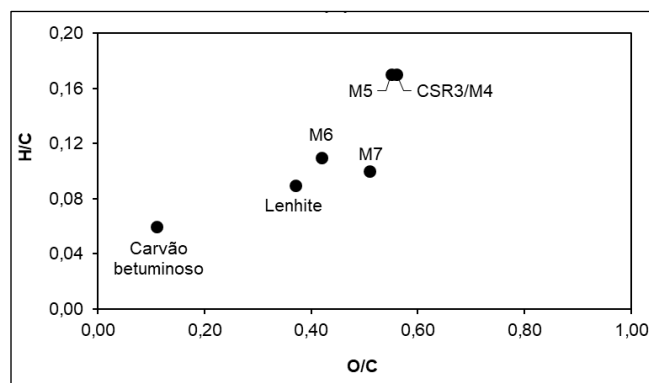


Figura 5.19 - Diagrama de van Krevelen para as misturas da 3.ª fase de cogaseificação.

À semelhança das misturas originais, os teores de enxofre em M6 e M7 mantiveram-se negligenciáveis, contribuindo para a formação de menos compostos sulfurosos como SO_x e H_2S durante a gaseificação. Os níveis de azoto aumentaram entre M4 e M6 (+1,3 % m/m bslc) e diminuíram entre M5 e M7 (-1,3 % m/m bslc); no primeiro caso, a justificação atribui-se à perda de massa associada à carbonização. Contudo, ao se efetuar o balanço mássico total de azoto tendo em conta as suas proporções nas misturas e os rendimentos mássicos decorrentes dos tratamentos de carbonização, verifica-se que a quantidade total desse elemento se reduz em ambos os resíduos carbonizados (-14 % e -20 %, respetivamente). Esta evidência mostra uma outra vantagem associada à carbonização no que diz respeito ao abaixamento dos níveis de azoto, uma vez que as emissões de NO_x e de amónia podem tornar-se menores na gaseificação [68,266]. Este azoto libertado pode ter migrado para a fase gasosa (volátil e condensável), apesar de representar uma fração irrelevante uma vez que se espera que a presença de CO_2 , CO e outros hidrocarbonetos leves seja maior [68,267]. Mesmo assim, é imprescindível uma descontaminação do gás resultante da carbonização ou a sua injeção num processo de gaseificação subsequente dos carvões, com conversão em energia ou outros combustíveis.

As misturas M6 e M7 apresentaram uma redução no PCS por causa da perda de matéria volátil e da subida do teor de cinzas; no entanto, os resultados finais foram praticamente equivalentes (21-22 MJ/kg bs) [18,68]. De facto, na literatura constatou-se uma subida do PCS dos carvões até 400 °C, baixando em seguida após esse valor; uma situação similar pode ter sucedido com M6 já que as condições de carbonização foram semelhantes (400 °C e 1 h) [224]. Assim, o PCS pode ser melhorado através da redução da temperatura do tratamento e eventualmente incrementando o tempo de residência para obtenção de carvões homogéneos. A fração carbonizada de M7 apresentou um PCS maior do que a mistura bruta M5 (24 MJ/kg bs), mas o valor global acabou por diminuir devido ao resíduo de madeira presente.

A massa volúmica dos carvões aumentou para o dobro ou o triplo dos valores originais, evidenciando a vantagem da carbonização na redução do volume dos materiais e, em consequência, dos custos relacionados com o armazenamento e o transporte [54].

Relativamente à presença de cloro, assistiu-se a um aumento dos níveis em M6 e M7 com

variações de +1,5 % m/m bs e +0,4 % m/m bs, respetivamente. Contrariamente a esta constatação, Recari et al. [18] reportaram uma diminuição nos seus CSR's carbonizados. Este paradoxo pode ser explicado pela condensação e adsorção de cloro gasoso na superfície dos carvões durante a carbonização, contribuindo para um aumento aparente do cloro detetado [68]. No caso de M7, observou-se uma subida mais leve por causa da fração biomássica existente com uma proporção de cloro menor (0,2 % m/m bs), em comparação com o da fração carbonizada (1,2 % m/m bs). Embora os níveis de cloro em M6 e M7 permaneçam acima do limite recomendado para utilização das misturas em gaseificação (0,6 % m/m), é expetável que um tratamento de lavagem possa baixar essas concentrações para valores mais apropriados, como sugerido em alguns trabalhos anteriores [16,58,68]. O recurso à carbonização hidrotérmica usando um meio aquoso pode também ser uma alternativa para a remoção de cloro [98].

A incorporação da lama em M5 não alterou substancialmente a constituição das cinzas relativamente à mistura de referência M4. Os óxidos e metais pesados mais prevalentes nas duas misturas foram o CaO, SiO₂, Al₂O₃, Zn, Cu, Pb e Cr. A carbonização contribuiu para reduzir consideravelmente o teor de CaO (-22 % m/m bs) e para aumentar o de Fe₂O₃, especialmente no caso de M7 (+18 % m/m bs). Tendo em conta estes factos, espera-se uma menor formação de depósitos no gaseificador usando M6, mas não são esperadas melhorias apreciáveis com M7 já que as concentrações de Ca e Fe são semelhantes à da mistura bruta M5 [214]. Os metais pesados Pb, Cu e Zn foram os mais preponderantes nas misturas M6 e M7, com concentrações médias de 2549 ppm m/m bs, 590 ppm m/m bs e 1784 ppm m/m bs, respetivamente. No caso das misturas originais M4 e M5, as concentrações dos componentes minerais não mostraram uma correlação com as médias ponderadas dos valores do CSR e da lama: por exemplo, as concentrações de Fe₂O₃ e P₂O₅ baixaram em M5 com a introdução da lama nessa mistura, quando seria expetável subirem porque a lama é mais rica nesses compostos. Estas divergências podem estar relacionadas com a heterogeneidade das amostras utilizadas nas análises.

Na Figura 5.20 apresentam-se os perfis termogravimétricos para as quatro misturas.

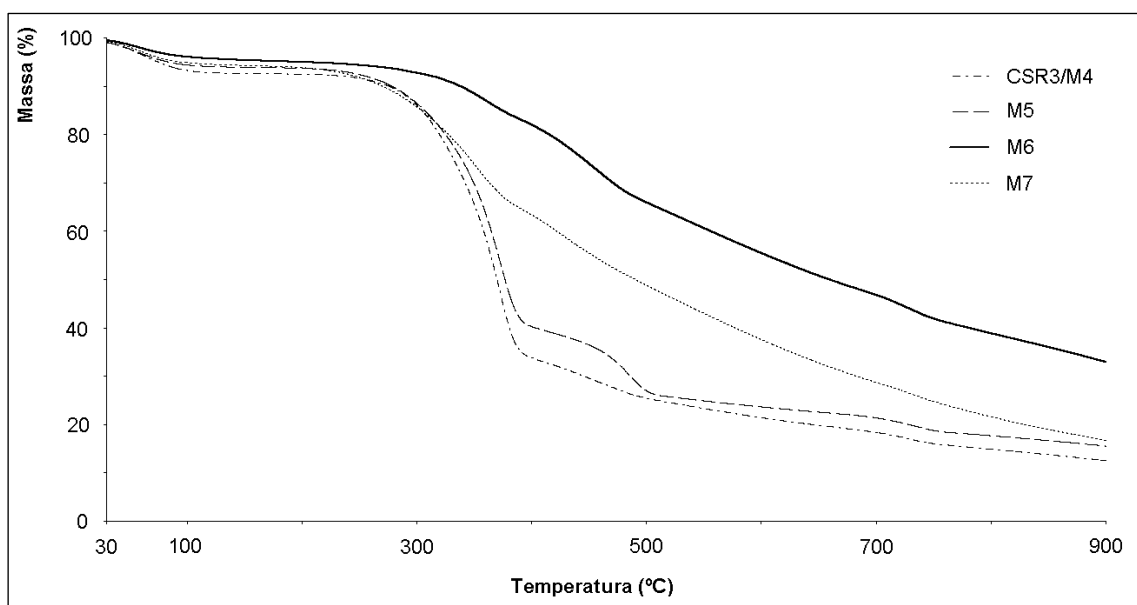


Figura 5.20 - Perfis termogravimétricos para as misturas da 3.ª fase de cogaseificação.

Os perfis termogravimétricos evidenciaram uma distinção clara entre as misturas brutas (M4 e M5) e carbonizadas (M6 e M7). Para além da perda de humidade observada a <100 °C, as primeiras misturas mostraram uma perda de massa acentuada entre 300-400 °C devido à decomposição das cadeias lenhocelulósicas, sendo superior em M4 por causa da presença de menos cinzas. As misturas carbonizadas M6 e M7 mostraram um decaimento mais suave a partir de 300 °C resultante da possível presença de compostos aromáticos que dificultaram a decomposição térmica, produzindo mais material residual no final da análise a 900 °C [268]. Esse decaimento foi mais intenso em M7 devido à fração biomássica adicionada.

De acordo com os resultados apurados, a adição de lama na mistura M5 contribuiu para baixar o PCS e aumentar o teor de cinzas e a massa volúmica, o que evidenciou uma perda do conteúdo energético. Apesar de o tratamento de carbonização diminuir o PCS e aumentar o conteúdo de cinzas, houve aspetos positivos a realçar como o aumento significativo da massa volúmica e do conteúdo de carbono fixo, assim como a melhoria das propriedades mecânicas e químicas que tornam os carvões aptos como um bom combustível sólido (maior friabilidade, homogeneidade e natureza hidrofóbica). Para as duas misturas carbonizadas M6 e M7 que foram produzidas, a segunda apresenta o benefício adicional de possuir menos cloro por causa da fração de madeira adicionada e sem alteração significativa das restantes propriedades.

Uma avaliação global aos resultados permite inferir que a mistura M7 pode registar uma melhor aptidão para a gaseificação, devido aos baixos níveis de azoto e de cinzas, melhoria de diversas propriedades (homogeneidade, friabilidade e natureza hidrofóbica), e alteração pouco significativa do PCS face ao resíduo original M5.

5.3.2. Análise do desempenho do pré-tratamento de carbonização e dos testes de cogaseificação

Nas próximas secções mostram-se os resultados e efetua-se uma discussão a respeito dos parâmetros de desempenho obtidos nos tratamentos de carbonização e nos testes de cogaseificação.

5.3.2.1. Carbonização das misturas M4 e M5

Na Figura 5.21 indicam-se os rendimentos mássico e energético relacionados com os pré-tratamentos de carbonização efetuados às misturas M4 e M5, a partir dos quais se obteve os carvões M6 e M7.

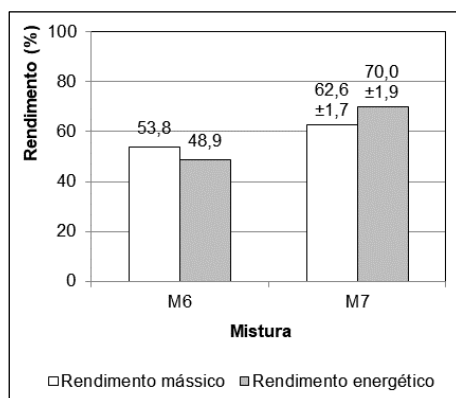


Figura 5.21 - Rendimentos mássico e energético para os carvões M6 e M7 (os valores mostrados para M7 referem-se apenas à fração carbonizada).

Os rendimentos mássicos obtidos durante a carbonização de M4 e M5 variaram entre 53-63 %, que são corroborados pela literatura considerando condições operacionais semelhantes (400 °C, 1 h) [54]. A produção da fração carbonizada de M7 a partir de M5 gerou um rendimento maior devido ao conteúdo de cinzas da componente da lama presente em M5, que ficou retida no carvão final. Além disso, foram identificadas discrepâncias relevantes entre os rendimentos energéticos, com valores de 49 % para M6 e de 70 % para M7; os motivos estão relacionados com os maiores rendimento mássico e PCS associados à fração carbonizada de M7 (63 % e 24 MJ/kg db, respetivamente). Em termos de desempenho, a mistura M7 foi a que apresentou os melhores resultados durante a carbonização devido aos maiores rendimentos mássico e energético, demonstrando a obtenção de mais carvão com uma densidade calorífica superior.

5.3.2.2. Testes de cogaseificação da 1.ª fase

Na Tabela 5.9 registam-se os resultados para os parâmetros de desempenho dos testes de cogaseificação da 1.ª fase, utilizando as misturas CSR1/M4, CSR2 e CSR3 (com frações lenhocelulósicas e poliméricas em diferentes proporções).

Tabela 5.9 - Indicadores de desempenho para os testes de cogaseificação da 1.ª fase.

Indicador	Mistura			
	CSR1	CSR2	CSR3/M4	
Temperatura média (°C)	780	783	805	
Fluxo resíduo (kg/h)	6,6	4,0	3,1	
ER	0,40	0,30	0,37	
CGE (%)	46,4	62,7	45,5	
Produção gás (m ³ /kg resíduo)	2,6	3,2	3,5	
Produção carvão (g/kg resíduo)	61	46	28	
Produção alcatrão	g/kg resíduo	14	29	26
	g/m ³ gás	5,4	9,1	7,4

Para estas misturas, foi observada uma oscilação na temperatura média entre 780-805 °C relacionada com dificuldades para estabilizar esse parâmetro. A heterogeneidade das misturas em termos de composição e da dimensão das partículas pode ter contribuído para esse fenómeno.

Os fluxos mássicos de resíduo baixaram desde 6,6 kg/h para 3,1 kg/h, em virtude da adição de mais material polimérico com massas volúmicas menores. Em simultâneo, a produção de gás subiu de 2,6 m³/kg para 3,5 m³/kg, algo que se explica pelo maior grau de volatilização da fração polimérica e pela redução da produção de carvão. Outros trabalhos na literatura também comprovaram o aumento da produção de gás com a incorporação de frações poliméricas nas misturas [48,269]

Os valores de ER situaram-se entre 0,2-0,4, que são tipicamente encontrados na literatura e que também permitem uma melhor regulação dos carvões e alcatrões gerados [270]. Para as misturas CSR2 e CSR3 com maior incorporação polimérica obtiveram-se valores de ER mais baixos, sendo por isso necessária uma menor quantidade de oxigénio para a gaseificação de forma a garantir níveis similares de temperatura. Desta forma, os custos para injeção e pré-aquecimento do ar usado na gaseificação tornam-se menores. A mistura CSR2 exibiu o ER mais baixo (0,3) e, portanto, é a que permite poupar mais nos requisitos de ar e de energia para o condicionar.

De igual forma, o CGE atingiu o seu máximo (63 %) para a mesma mistura, que se justifica pelo maior PCI do gás produzido (3,5 MJ/m³, ver mais à frente os resultados). No trabalho de Khosasaeng e Suntivarankorn [271] também se obtiveram valores semelhantes. Já a produção de carvões baixou de 61 g/kg (CSR1) para 28 g/kg (CSR3) com o aumento da incorporação polimérica nas misturas.

Relativamente à produção de alcatrões, todas as misturas produziram gases com níveis que estão acima do limite definido para os motores de combustão interna ($>0,1 \text{ g/m}^3$), sendo por isso imperativa a implementação de medidas de descontaminação [39]. Uma possível solução consiste na introdução do sistema comercial OLGA desenvolvido pela *Energy Research Centre of the Netherlands*, onde o gás é descontaminado através de um líquido de lavagem com base orgânica; neste processo, parte dos alcatrões retornam para o gaseificador, sendo a restante fração ejetada do sistema para um eventual tratamento posterior [272]. Apesar de a mistura CSR2 produzir o melhor desempenho energético, a quantidade de alcatrão produzida foi a maior (29 g/kg). De uma maneira geral, o aumento das frações poliméricas tendem a aumentar a formação dos alcatrões; assim, o CSR1 registou a menor produção (14 g/kg) enquanto o CSR2 e CSR3 promoveram o aparecimento de mais alcatrões ($>26 \text{ g/kg}$) [48]. De facto, durante o ensaio com CSR3 foram observados problemas de obstrução nas condutas de gás e nas bombas de vácuo do gaseificador devido à acumulação de alcatrões, o que se traduz em maiores custos de limpeza e de manutenção dos equipamentos (ver a Figura 5.22).



Figura 5.22 - Acumulação de alcatrões na bomba de vácuo para sucção do gás produzido, no teste de cogaseificação com CSR3.

A gaseificação de resíduos com frações poliméricas requer a implementação de soluções que passam por um ajuste rigoroso dos parâmetros operacionais do processo e pela utilização de sistemas de limpeza para reter os alcatrões, de forma a minimizar problemas nos equipamentos a jusante como as turbinas e os motores. Por exemplo, a operação a temperaturas e ER's razoavelmente superiores ($>800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $>0,2$, respetivamente), o uso de materiais catalíticos no reator (dolomite, olivina e outros à base de níquel) e de dispositivos de limpeza de gás (filtros e *scrubbers*) podem ser implementados para abater os alcatrões [222].

Atendendo aos resultados de desempenho alcançados, a mistura CSR2 (90 % m/m lenhocelulósico + 10 % m/m polimérico) mostrou-se como a mais adequada para gaseificação devido ao maior CGE (62,7 %), menor ER (0,30), e resultados intermédios para as produções de gás ($3,2 \text{ m}^3/\text{kg}$) e de carvão (46 g/kg). O ponto negativo da mistura está associado à maior produção de alcatrão (29 g/kg).

5.3.2.3. Testes de cogaseificação da 2.ª fase

Na Tabela 5.10 referem-se os resultados para os parâmetros de desempenho dos testes de cogaseificação da 2.ª fase, correspondentes à utilização de misturas com resíduos de madeira e lamas (M1, M2 e M3).

Tabela 5.10 - Indicadores de desempenho para os testes de cogaseificação da 2.ª fase.

Indicador	Mistura			
	M1	M2	M3	
Temperatura média (°C)	781	766	744	
Fluxo resíduo (kg/h)	10,4	11,2	10,9	
ER	0,23	0,35	0,37	
CGE (%)	71,3	92,0	88,8	
Produção gás (m ³ /kg resíduo)	2,3	3,2	3,3	
Produção carvão (g/kg resíduo)	87	127	104	
Produção alcatrão	g/kg resíduo	24	5	4
	g/m ³ gás	11,4	1,2	1,6

Para estes ensaios, a temperatura variou no intervalo 744-781 °C, permanecendo dentro dos limites estabelecidos na metodologia (700-800 °C). A introdução da lama melhorou a produção de gás (+43 % relativamente a M1) e o CGE (máximo de 90 %), e reduziu substancialmente a quantidade de alcatrão formado (-84 %). A justificação para os maiores valores de produção de gás e de CGE no caso das misturas com lamas (M2 e M3) está relacionada com os ER's superiores (0,35-0,37), contribuindo para a formação de mais gás à saída. De facto, o aumento da parcela de lama nas misturas incrementou o ER e a admissão de ar no processo que, por consequência, se refletiu numa maior produção de gás no final. Os resultados sugerem que o processo requer mais ar para compensar o baixo teor de matéria volátil nas misturas com lamas; assim, o fluxo de ar torna-se superior para uma maior fração de lama incorporada. Outros trabalhos desenvolvidos com misturas semelhantes também exibiram as mesmas tendências [259].

O CGE foi mais elevado para as misturas com lamas (M2 e M3) em comparação com os resultados de outros autores, que relataram valores em torno de 70 % [167]. Este facto pode eventualmente ser explicado pela injeção de maiores quantidades de ar no processo e que contribuíram para uma produção superior de gás produto e de energia transferida, conduzindo à obtenção de CGE's mais altos. Os fluxos de resíduo mantiveram-se quase constantes em todos os ensaios (c.a. 11 kg/h), mostrando que o efeito da adição de lama não afeta este parâmetro.

Por outro lado, a incorporação de lamas fomentou a produção de mais carvões, especialmente no caso da mistura M2 (+45 %), sendo uma consequência do elevado teor de cinzas no resíduo. As cinzas contribuíram para a redução dos alcatrões formados, mas aumentaram a quantidade de subproduto final

após a gaseificação, requerendo tratamentos ou métodos de valorização apropriados para desviar o respetivo encaminhamento para o aterro.

Atendendo aos parâmetros de desempenho analisados, a mistura M3 (75 % madeira + 25 % lama) conduziu aos melhores resultados de desempenho por causa da maior produção de gás (3,3 m³/kg) e da menor quantidade de alcatrões formados (4 g/kg). Além disso, foi alcançado um bom valor para o CGE (88,8 %) e um resultado intermédio para a produção de carvão (104 g/kg), em comparação com as restantes misturas.

5.3.2.4. Testes de cogaseificação da 3.ª fase

A Tabela 5.11 apresenta os resultados de desempenho para os testes de cogaseificação da 3.ª fase, com utilização de misturas de CSR's e lamas nos estados bruto e carbonizado.

Tabela 5.11 - Indicadores de desempenho para os testes de cogaseificação da 3.ª fase.

Indicador		Mistura			
		CSR3/M4	M5	M6	M7
Temperatura média (°C)		805	781	784	709
Fluxo resíduo (kg/h)		3,1	9,4	5,6	6,6
ER		0,37	0,28	0,26	0,24
CGE (%)		45,5	69,2	58,8	75,6
Produção gás (m ³ /kg resíduo)		3,5	3,0	2,4	2,2
Produção carvão (g/kg resíduo)		28	109	113	141
Produção alcatrão	g/kg resíduo	26	7	17	17
	g/m ³ gás	7,4	2,3	7,1	7,7

Nestes ensaios, verificou-se que a temperatura média oscilou entre 709-805 °C, estando dentro da gama planeada na metodologia (700-800 °C). Os desvios-padrão para esta variação foram relativamente baixos (≤ 81 °C), o que garantiu uma estabilização razoável do processo.

Foram encontradas diferenças relevantes entre os fluxos de resíduos medidos nos diversos ensaios (3,1-9,4 kg/h) devido à natureza das misturas, que foi mais relevante entre M4 e M5. A incorporação de lama nas misturas M5 e M7 permitiu acelerar o tempo dos ensaios tendo em conta os fluxos de material, que assumiram valores maiores (6,6-9,4 kg/h). Isto pode ser explicado pela presença de metais catalíticos na lama que contribuíram para uma conversão mais rápida das misturas, como se verá adiante durante a caracterização dos produtos da gaseificação.

Os resultados para o ER mostraram-se globalmente coerentes com os da literatura (0,24-0,28), apesar de a mistura M4 apresentar um valor bem mais elevado (0,37) [271,273,274]. A injeção de mais ar para esta mistura resultou num aumento da temperatura média do processo (805 °C) e do ER,

promovendo a produção de mais gás (3,5 m³/kg) em relação às restantes misturas [222]. Os ER's produzidos por misturas com CSR's (M4 e M5) foram mais altos do que os de resíduos lenhocelulósicos de outros trabalhos, o que possivelmente se justifica pela maior presença de oxigénio nos últimos [27,275]. Este oxigénio em excesso pode participar nas reações de gaseificação e reduzir a quantidade de ar, sendo por essa razão obtidos menores valores de ER para os resíduos lenhocelulósicos.

Um processo de gaseificação eficiente requer por norma baixos ER's (entre 0,2-0,4), com a missão de providenciar a quantidade mínima de oxigénio necessária para as reações de oxidação durante a conversão termoquímica, e que fornecem o calor requerido para garantir a sustentabilidade térmica do processo. Tendo em conta o baixo fluxo de oxigénio admitido, a produção de compostos oxigenados como CO₂, NO_x, SO_x, dioxinas e furanos é minimizada, além de se melhorar o poder calorífico do gás [26,38,41].

A lama presente na mistura M5 promoveu a redução da quantidade de alcatrões (-73 %) e a melhoria do CGE (+24 %). Um gás de síntese com boas qualidades para a produção de energia implica a adoção de condições operacionais de gaseificação ideais para abater os alcatrões, o que possibilita reduzir os custos de tratamento do gás, aumentar a eficiência e baixar a incidência de problemas nos equipamentos a jusante [27,222]. Neste sentido, a adição das lamas desempenhou um papel importante na minimização dos alcatrões gerados.

Também o pré-tratamento de carbonização ajudou no abatimento dos alcatrões conforme se constatou na mistura M6, em comparação com a mistura bruta M4 (-35 %). Este facto foi observado noutros trabalhos, os quais reportaram igualmente que as frações poliméricas tendem a gerar mais alcatrões [18,48]. Foi também constatado um aumento do alcatrão produzido para M7 em comparação com M5 (+143 %) devido ao resíduo biomássico que foi adicionado; este contém mais matéria volátil (86 % m/m bs) do que a fração carbonizada (54 % m/m bs). Ainda assim, a quantidade de alcatrão gerada por M7 foi inferior ao do resíduo bruto M4.

A lama adicionada em M5 contribuiu para baixar a produção de gás e aumentar a de carvão, com variações de -13 % e +289 % em relação à mistura de referência M4. As cinzas da lama justificaram estes resultados, que também foram verificados em outros trabalhos [153,259]. As produções de gás e de carvões foram piores para as misturas M6 e M7, demonstrando a maior resistência das frações carbonizadas à degradação térmica possivelmente pelos compostos aromáticos presentes.

A respeito dos resultados para o CGE, observou-se que a incorporação de lama e o tratamento de carbonização melhorou a eficiência do processo, com valores a oscilar entre 59-76 % e com o máximo a ser alcançado por M7. Estes resultados são também provados pela literatura [18,48].

No global, a mistura M7 produziu os resultados ótimos de desempenho devido à menor quantidade de ar requerido (ER mínimo de 0,24) e melhor eficiência de conversão energética (CGE = 76 %), em grande parte justificada pelo maior PCI do gás produto (6,1 MJ/m³) relativamente às restantes misturas (ver nos próximos subcapítulos). Contudo, as produções de gás e de carvão foram os piores,

com resultados de 2,2 m³/kg e 141 g/kg, respetivamente; já a produção de alcatrão atingiu um valor intermédio (17 g/kg).

5.3.3. Análise dos produtos dos testes de cogaseificação

Nas secções que se seguem são descritos e comentados os resultados da análise dos gases produto, alcatrões e carvões resultantes dos testes de cogaseificação, para cada fase.

5.3.3.1. Produtos dos testes de cogaseificação da 1.ª fase

Na Tabela 5.12 mostra-se a composição dos gases produto resultantes dos testes de cogaseificação da 1.ª fase (CSR1, CSR2 e CSR3), em termos dos compostos mais predominantes; os valores de PCI e dos teores de HCl são ilustrados na Figura 5.23.

Tabela 5.12 - Composição dos gases produto para os testes de cogaseificação da 1.ª fase.

Composto	Mistura (valores em % v/v)		
	CSR1	CSR2	CSR3/M4
CO ₂	10,6	12,2 ± 3,2	11,6 ± 0,5
C ₂ H ₄	0,0	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0
N ₂	67,5	61,1 ± 1,9	64,3 ± 0,9
CH ₄	0,1	1,2 ± 0,6	0,4 ± 0,1
CO	18,4	14,0 ± 4,7	14,2 ± 0,8
H ₂	3,8	10,8 ± 1,4	9,0 ± 0,8

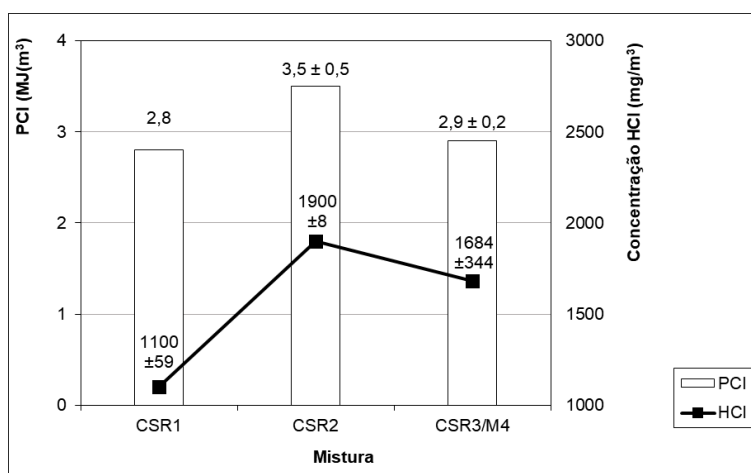


Figura 5.23 - Valores de PCI e de concentração de HCl para os gases produto de cogaseificação referentes à 1.ª fase.

Nos testes realizados com as três misturas CSR1-CSR3, as proporções dos componentes combustíveis H₂ e CO no gás oscilaram entre 3-11 % v/v e 14-19 % v/v, respectivamente, enquanto que as de CH₄ e C₂H₄ assumiram quantidades irrelevantes (<1,2 % v/v). Estes resultados são também verificados na literatura [269,271].

O aumento da fração polimérica promoveu a formação de H₂, CH₄ e C₂H₄, especialmente no caso de CSR2, onde assumiram concentrações de 10,8 % v/v, 1,2 % v/v e 0,3 % v/v, respectivamente. A produção de hidrocarbonetos leves é consequência da decomposição das cadeias poliméricas em monómeros simples, podendo também ser justificada pela quebra das moléculas orgânicas nos alcatrões e que ocorre na zona inferior do gaseificador [48]. As quantidades maiores de H₂, CH₄ e C₂H₄ contribuíram para o PCI mais alto registado no gás de CSR2 (3,5 MJ/m³), evidenciando que a adição de materiais poliméricos melhora o conteúdo energético. Por outro lado, os níveis de CO baixaram de 18 % v/v para 14 % v/v devido ao menor teor de oxigénio existente nos plásticos e à menor proporção de material lenhocelulósico nas misturas; nesta situação, a quantidade de oxigénio disponível para reagir com o carbono tornou-se menor [48]. O gás obtido de CSR1 apresentou um teor superior de CO (18,4 % v/v) também por causa da maior admissão de ar no reator, como se pôde ver através do maior ER. Esta admissão estimulou a reação da oxidação parcial do carbono enunciada na Equação (16) [139].



A redução ligeira do PCI do gás entre as misturas CSR2 e CSR3 (desde 3,5 MJ/m³ para 2,9 MJ/m³) resultou da diminuição dos teores de H₂, CH₄ e C₂H₄, apesar de o de CO ter aumentado; além disso, a maior presença de N₂ no gás de CSR3 pode também constituir uma justificação para o abaixamento do PCI. Não é possível confirmar a existência de uma relação linear entre a fração polimérica nas misturas e o PCI do gás, o que pode ser explicado pela ocorrência de reações sinérgicas entre os materiais plásticos e lenhocelulósicos [276]. Os resultados para o PCI demonstrados por outros trabalhos sobre gaseificação de CDR's em reatores *downdraft* (similares aos CSR's do presente estudo) revelaram uma disparidade de valores entre 0,5-5,9 MJ/m³, com os valores deste estudo a se enquadrarem nessa gama [271,273].

A presença de H₂S nas amostras de gás foi inexistente, em concordância com os valores de concentração nulos ou vestigiais de enxofre detetados nas misturas originais (≤0,1 % m/m bslc), e que possivelmente migrou para as fases sólida e líquida durante a gaseificação. Assim, o composto gasoso H₂S não contribui para a toxicidade do gás.

A concentração de HCl encontrou-se no intervalo 1-2 g/m³ e está em comum acordo com outros trabalhos [19,39]. Estes valores são superiores aos limites definidos para aplicações práticas do gás, por exemplo na síntese de metanol (>0,1 mg/m³) ou conversão em energia elétrica em motores de combustão interna (>50 mg/m³). Assim, torna-se necessária a implementação de uma etapa para a descontaminação

do gás através de técnicas como filtros de areia ou atomizadores rotativos, que conseguem alcançar eficiências de remoção na ordem de 90 % [39,277].

O gás de CSR2 contém o teor mais alto de HCl ($1,9 \text{ g/m}^3$) e por isso detém o maior poder corrosivo. De facto, a proporção deste contaminante subiu para as misturas com frações poliméricas em virtude dos altos teores de cloro presentes nos resíduos individuais R7 (plásticos de RCD's) e R9 (isolamentos poliméricos), que são maiores do que 7 % m/m bs.

Uma vez que o gás de CSR2 apresenta uma concentração de HCl próxima da de CSR3 ($1,7 \text{ g/m}^3$), e também por causa do efeito de diluição do cloro resultante da presença de frações lenhocelulósicas, a utilização do CSR2 num processo de gaseificação aparenta ser a melhor escolha em termos de produção de energia: por um lado, o gás produzido tem o maior PCI, $3,5 \text{ MJ/m}^3$ e, por outro, permite a junção de resíduos de natureza diferente para efeitos de valorização energética.

Na Tabela 5.13 mostram-se os resultados apurados para as propriedades dos carvões de cogaseificação.

Tabela 5.13 - Propriedades dos carvões produzidos nos testes de cogaseificação da 1.ª fase.

Propriedade	Carvão de cogaseificação			
	CSR1	CSR2	CSR3/M4	
PCS (MJ/kg bs)	$0,0 \pm 0,0$	$5,8 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,0$	
Cloro (% m/m bs)	$3,4 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$4,2 \pm 0,0$	
Cinzas (% m/m bs)	$90,7 \pm 0,1$	$79,9 \pm 0,4$	$81,7 \pm 0,0$	
Composição cinzas - óxidos (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	$3,9 \pm 0,8$	$4,5 \pm 0,8$	$4,9 \pm 0,8$
	SiO ₂	$12,3 \pm 0,2$	$15,8 \pm 0,2$	$15,9 \pm 0,2$
	Fe ₂ O ₃	$5,1 \pm 0,0$	$7,5 \pm 0,0$	$10,4 \pm 0,1$
	CaO	$40,3 \pm 0,1$	$32,4 \pm 0,1$	$29,5 \pm 0,1$
	K ₂ O	$2,1 \pm 0,0$	$3,4 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$
	P ₂ O ₅	$1,1 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
Composição cinzas - metais pesados (ppm m/m bs)	Cd	0	0	0
	Pb	494 ± 12	514 ± 13	410 ± 12
	Cu	892 ± 23	3757 ± 46	2988 ± 43
	Cr	799 ± 20	804 ± 20	1564 ± 27
	Hg	0	0	0
	Ni	599 ± 25	421 ± 25	713 ± 31
	Zn	888 ± 19	1382 ± 25	1568 ± 27

Relativamente à análise dos carvões de gaseificação, os teores elevados de cinzas (>80 % m/m bs) inviabilizaram a sua aplicação para fins energéticos já que os PCS's obtidos foram muito baixos (<6 MJ/kg bs). Isto demonstra que grande parte da fração sólida com potencial energético existente nas

misturas originais não permaneceu nos carvões. A presença elevada de cinzas foi também reportada em outros trabalhos [154].

Os teores de cloro não variaram de um modo significativo entre os carvões, que apresentaram um resultado médio de 3,5 % m/m bs. O carvão de CSR2 exibiu um conteúdo mais baixo (2,9 % m/m bs), possivelmente associado à maior migração desse elemento para o gás que, como já referido, apresentou a maior concentração de HCl (1,9 g/m³).

A composição mineral das cinzas dos carvões revelou uma forte presença de CaO e SiO₂ (>12 % m/m bs), tal como foi também observado nas misturas originais. Outros óxidos como o Fe₂O₃, Al₂O₃ e K₂O foram igualmente identificados, mas em quantidades mais baixas (valores médios de 7,7 % m/m bs, 4,4 % m/m bs e 2,7 % m/m bs). A adição de frações poliméricas contribuiu para aumentar os teores de Si, Al e Fe, mas diminuiu a quantidade de Ca. A presença dos elementos metálicos Ca e Fe tornam os carvões aptos para utilização catalítica na conversão de hidrocarbonetos durante o processo de gaseificação, minimizando a produção de alcatrões e os problemas daí decorrentes (e.g. obstruções nos equipamentos e encaminhamento de componentes combustíveis para os alcatrões) [43,44].

Os carvões exibiram também conteúdos relevantes dos metais pesados Cr, Cu e Zn, com valores superiores a 750 ppm m/m bs. A adição das frações poliméricas triplicou a concentração de Cu, e acentuou as quantidades de Cr e Zn com subidas menos pronunciadas; estes aumentos conferem uma natureza mais tóxica nos carvões. Segundo a legislação portuguesa focada na utilização de fertilizantes para a agricultura (Decreto-Lei n.º 103/2015), as quantidades de Pb, Cu, Cr, Ni e Zn estão acima dos limites estabelecidos (>100 ppm m/m bs), o que torna os carvões inaptos para aquele fim. Não foi identificada a existência de Cd e de Hg entre as amostras.

Tendo em conta a discussão apresentada sobre os carvões da gaseificação, é possível valoriza-los como catalisadores no próprio processo ou como aditivos em materiais de construção para melhorar as suas propriedades (e.g. telhas e estradas), impedindo o seu encaminhamento para a deposição em aterro [154].

O estudo dos alcatrões mostrou uma semelhança entre os valores de massa volúmica (1021-1040 kg/m³, ver a Figura 5.24) que praticamente não variou pela incorporação das frações poliméricas. O alcatrão de CSR2 apresentou o maior valor, o que permite inferir uma concentração superior de compostos orgânicos com maior peso molecular (e.g. pireno, fenantreno e naftaleno, identificados em outros trabalhos [278]).

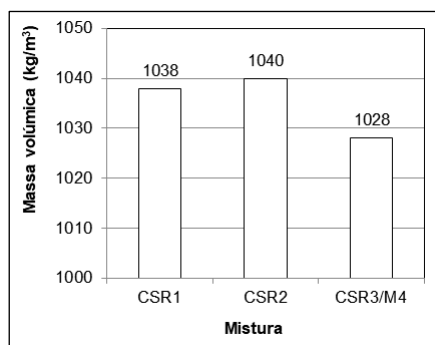


Figura 5.24 - Massas volúmicas apuradas para os alcatrões dos testes de cogaseificação da 1.ª fase

5.3.3.2. Produtos dos testes de cogaseificação da 2.ª fase

A constituição predominante dos gases produto da 2.ª fase de cogaseificação (misturas M1, M2 e M3) é reportada na Tabela 5.14, enquanto os valores de PCI e do teor de HCl estão na Figura 5.25.

Tabela 5.14 - Composição dos gases produto para os testes de cogaseificação da 2.ª fase.

Composto	Mistura (valores em % v/v)		
	M1	M2	M3
CO ₂	11,9 ± 0,9	8,6 ± 0,2	8,1 ± 0,1
C ₂ H ₄	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
N ₂	48,4 ± 0,8	49,5 ± 0,3	51,5 ± 1,1
CH ₄	1,7 ± 0,0	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,3
CO	20,9 ± 1,2	21,1 ± 0,2	19,9 ± 0,2
H ₂	14,1 ± 0,1	13,3 ± 0,2	11,7 ± 1,1

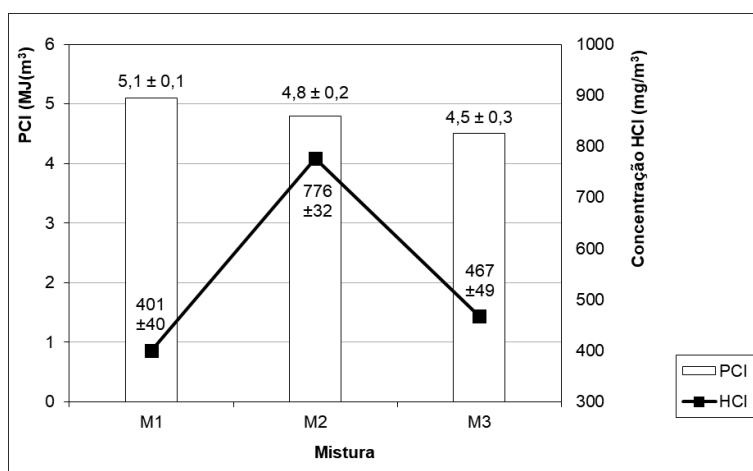


Figura 5.25 - Valores de PCI e de concentração de HCl para os gases produto de cogaseificação referentes à 2.ª fase.

Aqui, verificou-se que o aumento da proporção de lama entre as misturas M1-M3 baixou as concentrações de H_2 e CH_4 (-2,4 % v/v e -0,4 % v/v, respetivamente) e, por consequência, também o PCI (-0,6 MJ/m³). Tais resultados foram confirmados em outros trabalhos e justificam-se por dois motivos essenciais: (i) aumento da fração inorgânica introduzida pela lama; (ii) a diminuição do conteúdo de CH_4 afetou negativamente a reação de reforma metano-vapor, resultando na produção de menos H_2 [26,27,209]. A quantidade de N_2 subiu ligeiramente (+3,1 % v/v) por causa dos valores mais altos de ER (0,35-0,37) e que fomentaram a entrada de mais ar no processo. Os níveis de CO_2 baixaram (-3,8 % v/v entre M1 e M3), assim como os de CO (-1,2 % v/v entre M2 e M3), em evidente contradição com os ER's mais altos pois seria de esperar que o aumento do fluxo de ar no reator estimulasse as reações de combustão para produzir mais CO_2 [259]. Assim, a lama parece deter um efeito limitativo na reação entre o carbono da matéria-prima e o oxigénio do ar. O composto nocivo H_2S não foi encontrado nas amostras de gás, já que os resíduos originais de madeira (R1+R2) e lama (L2) não continham enxofre.

A concentração de HCl foi máxima na mistura M2 (0,8 g/m³) e mínima em M1 (0,4 g/m³), não exibindo uma relação linear com a proporção de lama. De facto, seria expetável que esta concentração se mantivesse em níveis mais constantes porque o conteúdo de cloro nas misturas iniciais não variou (0,2 % m/m bs). É possível que a heterogeneidade dos resíduos individuais possa explicar estas flutuações, ou até mesmo alguma imprecisão durante a captura de HCl pelas soluções de NaOH e na medição do cloro por potenciometria.

A composição dos carvões de cogaseificação resultantes dos testes está referenciada na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Propriedades dos carvões produzidos nos testes de cogaseificação da 2.ª fase.

Propriedade	Carvão de cogaseificação			
	M1	M2	M3	
PCS (MJ/kg bs)	6,4	9,2	7,9	
Cloro (% m/m bs)	2,2 ± 0,0	0,9 ± 0,0	0,9 ± 0,0	
Cinzas (% m/m bs)	80,7 ± 0,1	65,7 ± 1,3	77,0 ± 0,1	
Composição cinzas - óxidos (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	3,7 ± 0,6	4,6 ± 0,8	4,3 ± 0,6
	SiO ₂	17,8 ± 0,2	16,7 ± 0,2	15,2 ± 0,2
	Fe ₂ O ₃	9,2 ± 0,0	15,8 ± 0,1	19,5 ± 0,1
	CaO	28,7 ± 0,1	23,7 ± 0,1	21,2 ± 0,1
	K ₂ O	2,3 ± 0,0	2,2 ± 0,0	2,5 ± 0,0
	P ₂ O ₅	0,9 ± 0,1	5,5 ± 0,1	8,0 ± 0,1
Composição cinzas - metais pesados (ppm m/m bs)	Cd	0	0	0
	Pb	394 ± 10	409 ± 12	324 ± 11
	Cu	531 ± 19	654 ± 22	981 ± 27
	Cr	1745 ± 30	1632 ± 31	1607 ± 34
	Hg	0	0	0
	Ni	729 ± 27	885 ± 33	742 ± 32
	Zn	2761 ± 32	2500 ± 36	3746 ± 46

No que diz respeito à análise dos carvões de gaseificação, nenhum deles exibiu potencial energético devido aos baixos PCS's medidos (<10 MJ/kg bs) e ao elevado teor de cinzas presente (>65 % m/m bs). Os níveis de cloro foram superiores nos carvões em comparação com as misturas originais (+1,1 % m/m bs em média), tendo-se observado uma diminuição desse elemento com a adição de lama desde 2,2 % m/m bs (M1) para 0,9 % m/m bs (M3). Esta evidência demonstra a influência limitativa da lama na retenção de cloro pelos carvões, levando-o a migrar para o gás ou para os alcatrões (o que aliás pode ser observado pelas maiores concentrações de HCl nos gases das misturas M2 e M3).

Os teores de CaO e Fe₂O₃ foram significativos em todas as amostras (>9 % m/m bs), tendo o primeiro diminuído e o segundo aumentado com a incorporação de lama; de facto, a lama apresenta um conteúdo de Ca menor e de Fe maior em comparação com o resíduo de madeira. O aumento da concentração de Fe₂O₃ conduziu à formação de aglomerados no reator, sendo este efeito mais intenso no caso da mistura M3; assim, incorporações superiores de lama promovem a geração de aglomerados maiores e de dureza superior responsáveis pelo bloqueio do reator, algo que também já foi constatado na literatura [209]. De acordo com estas observações, frações de lama superiores a 12,5 % m/m não são recomendadas. Os problemas de bloqueio dos carvões podem ser ultrapassados ao se mudar a configuração do reator para uma de leito fluidizado, e aqui as proporções de lama poderão eventualmente ser maiores [50]. Na Figura 5.26 ilustra-se um dos aglomerados de carvões encontrados no reator.



Figura 5.26 - Aglomerado de carvão formado no interior do reator, após a gaseificação de M2.

Relativamente à presença de metais pesados, verificou-se que as proporções foram superiores para as misturas contendo lamas (M2 e M3), de um modo em geral. Através das imposições estabelecidas no Decreto-Lei n.º 103/2015 relativa à utilização de fertilizantes, conclui-se que os carvões não apresentam valor para esse propósito porque os teores medidos são superiores aos limites legais (exceto para o Cd e Hg). No entanto, a presença relevante de Ca, Fe e K permite a aplicação como catalisadores para a decomposição dos alcatrões no processo de gaseificação, como já havia sido mencionado nos ensaios da 1.ª fase [44,279]. De facto, o aumento da concentração de Fe nos carvões resultante do aumento da fração de lama nas misturas iniciais foi provavelmente um dos fatores responsáveis pelo abaixamento da quantidade de alcatrão gerado, demonstrando assim o efeito catalítico desse subproduto no processo.

Na Figura 5.27 mostram-se os resultados para as massas volúmicas obtidas para as amostras de alcatrão. Em acréscimo, na Tabela C. 1 do Anexo C indicam-se todos os compostos orgânicos que foram identificados, através de cromatografia gasosa. As proporções relativas dos compostos mais relevantes estão ilustradas na Figura 5.28.

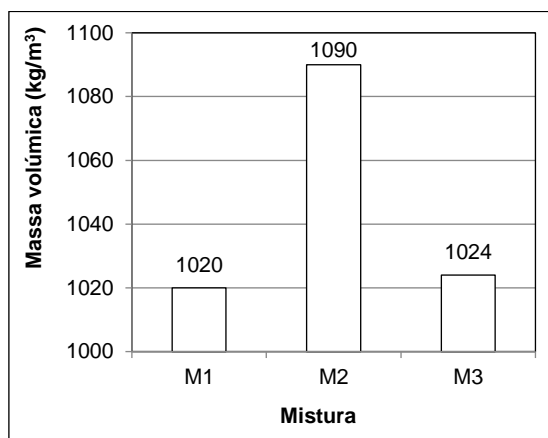


Figura 5.27 - Massas volúmicas dos alcatrões dos testes de cogaseificação da 2.ª fase.

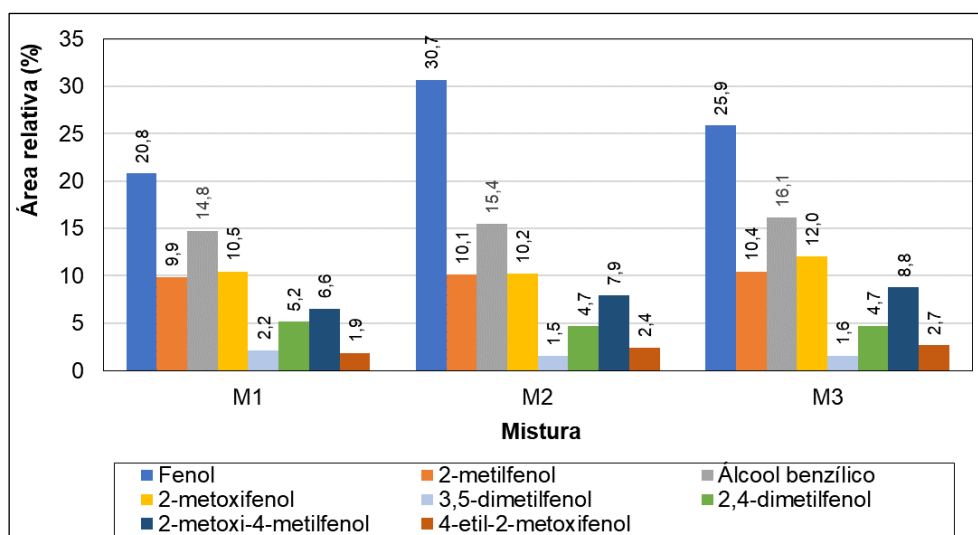


Figura 5.28 - Proporções relativas dos compostos maioritários nos alcatrões dos testes de cogaseificação da 2.ª fase.

A massa volúmica dos alcatrões manteve-se quase constante entre as amostras, oscilando entre 1020-1090 kg/m³ e com o valor máximo a ser alcançado em M2; a presença de possíveis sedimentos na amostra pode explicar este máximo. Muitos compostos orgânicos identificados nas amostras (Tabela C. 1 do Anexo C) possuem uma base fenólica, o que provavelmente se associa à degradação das estruturas dos resíduos lenhocelulósicos. O número de compostos orgânicos detetados no alcatrão de M1 (28 compostos) foi superior aos das amostras M2 e M3 (23 e 25 compostos, respetivamente), evidenciando o efeito catalítico das cinzas das lamas na decomposição dos hidrocarbonetos dissolvidos. Em acréscimo, existem trabalhos anteriores sobre gaseificação com resíduos de lamas ou madeiras que corroboram a identificação das moléculas de fenol e de 2-metilfenol (ou o-cresol) nas suas análises [110,111,280].

Os compostos orgânicos que apresentaram maiores proporções relativas em todas as amostras foram o fenol (21-31 %), ácido benzílico (15-16 %) e 2-metoxifenol (10-12 %). O aumento da fração de lama entre as misturas M1 e M3 conduziu a um incremento progressivo da concentração de diversos compostos como o 2-metilfenol (+0,5 %), ácido benzílico (+1,3 %), 2-metoxi-4-metilfenol (+2,2 %) e 4-etil-2-metoxifenol (+0,8 %). Uma vez que as moléculas de 4-etil-2-metoxifenol, 2-metoxi-4-metilfenol e 2-metoxifenol possuem massas molares mais altas (124-152 g/mol) e assumiram proporções maiores nos alcatrões de M2 e M3 em comparação com o de M1, estes factos podem também justificar em parte o motivo pelo qual as massas volúmicas das amostras M2 e M3 foram mais elevadas (1024-1090 kg/m³). A molécula de fenol e de derivados como o 2-metilfenol, por se encontrarem em concentrações relevantes, ampliam a natureza tóxica dos alcatrões para a saúde humana, o que significa que estes subprodutos devem ser encaminhados para tratamentos adequados com vista à respetiva descontaminação [281,282].

Em jeito de síntese, a mistura M1 produziu o gás com a melhor qualidade por causa do PCI mais alto (5,1 MJ/m³) e do teor de HCl menor (0,4 mg/m³).

5.3.3.3. Produtos dos testes de cogaseificação da 3.^a fase

A composição, PCI e teor de cloro dos gases produto obtidos dos testes de cogaseificação da 3.^a fase (misturas CSR3/M4, M5, M6 e M7) encontram-se na Tabela 5.16 e na Figura 5.29.

Tabela 5.16 - Composição dos gases produto para os testes de cogaseificação da 3.^a fase.

Composto	Mistura (valores em % v/v)			
	CSR3/M4	M5	M6	M7
CO ₂	11,6 ± 0,5	8,0 ± 1,7	11,4 ± 0,1	7,7 ± 0,8
C ₂ H ₄	0,0 ± 0,0	0,5 ± 0,5	2,0 ± 0,2	2,9 ± 0,2
N ₂	64,3 ± 0,9	54,6 ± 2,0	59,1 ± 0,1	57,1 ± 4,2
CH ₄	0,4 ± 0,1	1,6 ± 1,1	2,2 ± 0,2	3,1 ± 0,3
CO	14,2 ± 0,8	17,5 ± 2,2	13,2 ± 0,9	15,6 ± 1,8
H ₂	9,0 ± 0,8	13,8 ± 1,1	10,0 ± 0,2	10,4 ± 1,2

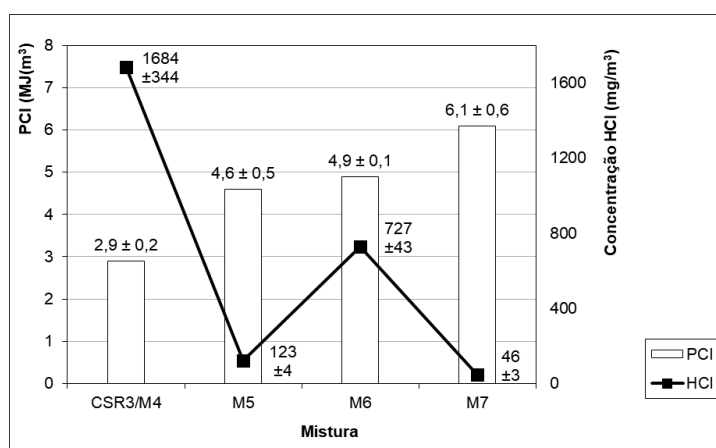


Figura 5.29 - Valores de PCI e de concentração de HCl para os gases produto dos testes de cogaseificação da 3.^a fase.

O estudo da composição dos gases obtidos das misturas brutas M4 e M5 revelou que a incorporação de lama aumentou as proporções de C₂H₄, CH₄, CO e H₂ entre +0,5 % v/v e +4,8 % v/v, sendo a variação maior para o H₂. Estes aumentos melhoraram substancialmente o PCI em +59 %, passando de 2,9 MJ/m³ para 4,6 MJ/m³. Os compostos gasosos à base de carbono podem ter sido originados pela quebra das ligações químicas entre os monómeros que compõem as frações poliméricas nos CSR's [48]. No trabalho de Chen et al. [259] relatou-se o mesmo aumento do PCI ao se combinar lamas com resíduos ácidos de hidrólise, o que se explicou pela presença de metais como Ni, K e Mg, com um efeito catalítico durante a decomposição das moléculas orgânicas; esse fenómeno pode também ter ocorrido no presente estudo. Além disso, a presença de proporções relevantes de Fe e Ca na lama pode também ter intensificado o fenómeno catalítico [43,44].

Por outro lado, as quantidades de CO₂ e de N₂ baixaram entre 4-10 % v/v, contribuindo para minimizar a diluição dos gases combustíveis e para aumentar o poder calorífico global [38]. A redução

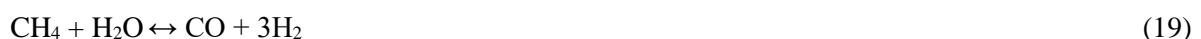
do teor de CO₂ pode ser uma consequência do menor ER observado para M5, pois existe menos oxigênio para reagir com o carbono das misturas através de reações de combustão.

A presença de HCl baixou consideravelmente em M5 (-93 %), revelando o papel importante da lama no abatimento daquele composto corrosivo. Mesmo assim, a concentração apurada (123 mg/m³) é superior ao limite mínimo recomendado para a queima em motores de combustão interna (50 mg/m³) [39]. São por isso requeridas estratégias para a descontaminação do gás no sentido de minimizar possíveis problemas nos equipamentos a jusante, como a integração dos filtros de areia ou atomizadores rotativos referidos nas secções anteriores [53,277].

O pré-tratamento de carbonização melhorou o PCI dos gases produzidos, como se observou nos resultados alcançados para as misturas M6 e M7 (4,9 MJ/m³ e 6,1 MJm³, respetivamente). Esta melhoria (mais evidente entre M4 e M6 (+69 %)) teve por base o incremento das proporções de C₂H₄ e de CH₄, assim como de H₂ no caso particular de M6. Efetivamente, a existência de uma concentração superior de carbono nas misturas carbonizadas pode ter justificado o aumento de C₂H₄ e de CH₄ através de reações como a da hidrogaseificação, exprimida na Equação (17) [38].



Também se observou uma ligeira redução do teor de CO em M6 e M7 (-1,5 % v/v), devido aos ER's mais baixos e ao menor teor de humidade no caso da primeira mistura. Deste modo, ficaram disponíveis menores quantidades de vapor de água e de O₂ para as reações *water-gas* e de reforma de vapor tipicamente associadas à gaseificação, representadas pelas Equações (18), (19) e (20) [38].



Por seu turno, os teores de CO₂ mantiveram-se praticamente inalterados entre as misturas brutas e carbonizadas.

Recari et al. [18] analisou o efeito da carbonização nas características do gás produto, onde foram alcançados resultados similares quer para a composição, quer para o poder calorífico em relação às misturas carbonizadas estudadas no presente trabalho. Devido à adição da fração de madeira em M7 que possui uma concentração superior de matéria volátil, o gás resultante mostrou um PCI mais elevado (6,1 MJ/m³).

A carbonização deteve um papel importante na minimização da concentração de HCl (-60 %) e que foi corroborado em trabalhos alternativos [18]. A mistura M7 produziu o gás com a menor concentração (46 mg/m³), sendo tolerável em motores de combustão interna desde que o nível total de

gases acídicos não ultrapasse 50 mg/m³ [39]. Nesta situação, as tecnologias para a remoção de HCl tornam-se dispensáveis, baixando o investimento total nesses sistemas.

Em todas as amostras de gás foram detetadas concentrações vestigiais de H₂S associadas à presença de pouco ou nenhum enxofre nas misturas originais.

De acordo com estes resultados, a mistura M7 é a que produz um gás com melhores qualidades para conversão energética devido ao PCI mais elevado e ao menor teor de HCl.

As propriedades determinadas para os carvões de cogaseificação encontram-se resumidas na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Propriedades dos carvões produzidos nos testes de cogaseificação da 3.^a fase.

Propriedade	Carvão de cogaseificação				
	CSR3/M4	M5	M6	M7	
PCS (MJ/kg bs)	4,6 ± 0,0	12,9	5,9 ± 0,0	25,0	
Cloro (% m/m bs)	4,2 ± 0,0	3,4 ± 0,0	4,0 ± 0,0	3,1 ± 0,0	
Cinzas (% m/m bs)	81,7 ± 0,0	56,9 ± 0,7	78,0 ± 0,0	24,3 ± 0,1	
Composição cinzas - óxidos (% m/m bs)	Al ₂ O ₃	4,9 ± 0,8	5,0 ± 0,8	5,8 ± 0,8	5,1 ± 1,1
	SiO ₂	15,9 ± 0,2	23,0 ± 0,2	16,6 ± 0,2	14,6 ± 4,2
	Fe ₂ O ₃	10,4 ± 0,1	19,1 ± 0,1	9,3 ± 0,1	12,8 ± 0,1
	CaO	29,5 ± 0,1	16,8 ± 0,1	30,5 ± 0,1	25,7 ± 0,1
	K ₂ O	2,7 ± 0,0	2,1 ± 0,0	2,4 ± 0,0	5,0 ± 0,0
	P ₂ O ₅	1,8 ± 0,1	12,6 ± 0,2	1,5 ± 0,1	6,1 ± 0,2
Composição cinzas - metais pesados (ppm m/m bs)	Cd	0	0	0	12,1 ± 8
	Pb	410 ± 12	605 ± 14	645 ± 15	1456 ± 25
	Cu	2988 ± 43	642 ± 21	2386 ± 38	901 ± 27
	Cr	1564 ± 27	463 ± 25	1208 ± 24	712 ± 21
	Hg	0	0	0	0
	Ni	713 ± 31	73 ± 22	879 ± 32	124 ± 26
	Zn	1568 ± 27	833 ± 20	1978 ± 30	1828 ± 32

Todos os carvões à exceção de M7 exibiram teores elevados de cinzas (>56 % m/m bs) que contribuíram para PCS's baixos (4,6-12,9 MJ/kg bs). Assim, os carvões produzidos pelas misturas M4-M6 não exibem propriedades adequadas para conversão energética.

No caso particular de M7, o carvão exibiu um PCS superior ao da mistura original (25 MJ/kg bs contra 21 MJ/kg bs), ao contrário do que se passou nos restantes casos. O teor de cinzas mais baixo (24 % m/m bs) sugere a existência de uma fração orgânica apreciável com conteúdo energético, o que explica o PCS obtido. Esta constatação é demonstrada por uma análise elementar posterior na qual o conteúdo de carbono medido (74 % m/m bs) foi maior do que o da mistura bruta M7 (61 % m/m bs). Esta mistura pode ter sido sujeita a um processo de pirólise durante a gaseificação que incrementou o

PCS do material sólido final, não sendo completamente convertido em gás através das reações termoquímicas associadas ao processo. Portanto, a amostra de carvão recolhida não é representativa da fração sólida obtida depois da gaseificação uma vez que não estava devidamente homogeneizada.

Os teores de cloro foram superiores aos das misturas originais, com um aumento médio de 2,3 % m/m bs. Esta migração de cloro para a fase sólida explica os menores teores de HCl encontrados nas amostras de gás, em particular para as misturas M5-M7.

Os metais pesados Cu, Cr e Zn apresentaram as concentrações mais preponderantes, com frações nas cinzas entre 987-1729 ppm m/m bs. A incorporação de lama em M5 e M7 mostrou um efeito de redução notável nas concentrações de Cu e Cr em relação aos valores nas misturas originais (-68 % em média). Dado que os carvões finais apresentaram um conteúdo significativo de cinzas e com muitos metais pesados a registrar níveis acima de 200 ppm m/m bs, esses carvões não possuem viabilidade para fertilização de acordo com o Decreto-Lei n.º 103/2015.

Os óxidos metálicos mais prevalentes foram o SiO_2 , Fe_2O_3 e CaO , com concentrações entre 13-26 % m/m bs. Também os compostos K_2O e Ni assumiram proporções elevadas em alguns casos, com valores médios de 3,1 % m/m bs e 447 ppm m/m bs. A literatura confirma que os elementos Fe, Ca, Ni e K exibem boas propriedades catalíticas na decomposição das frações orgânicas e dos alcatrões, tendo sido evidente que o aumento da incorporação de lama (rica em Fe) contribuiu para baixar a produção de alcatrão no decorrer dos ensaios [43,44,279]. Assim, e à semelhança das fases anteriores de testes, os carvões podem ser valorizados no próprio processo como catalisadores, permitindo reduzir os custos e a complexidade dos processos de descontaminação, assim como melhorar a eficiência da gaseificação. Outras opções de valorização consistem no emprego em materiais de construção para melhorar as respetivas propriedades [45,154].

Na Figura 5.30 apresenta-se o aspeto visual de um dos alcatrões recolhidos nos ensaios, sendo similar para todas as restantes amostras. Em acréscimo, as massas volúmicas medidas para cada alcatrão são apresentadas na Figura 5.31.



Figura 5.30 - Aspeto do alcatrão obtido da gaseificação da mistura M7.

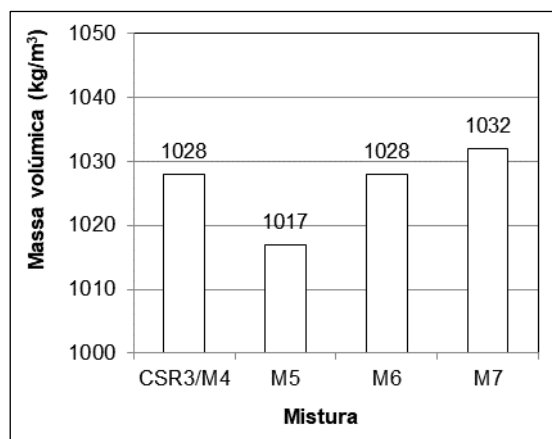


Figura 5.31 - Massas volúmicas obtidas para os alcatrões da 3.ª fase de cogaseificação.

No que diz respeito à caracterização dos alcatrões em termos de massa volúmica, verificou-se que os valores foram semelhantes entre as várias amostras. Assistiu-se a uma redução do valor em M5 (1017 kg/m³) relativamente ao de M4 (1028 kg/m³), possivelmente por causa do efeito catalítico da lama na decomposição dos hidrocarbonetos. A mistura M7 apresentou o maior resultado de entre todas as amostras (1032 kg/m³).

Os compostos orgânicos identificados nas amostras de alcatrão de M5 e M7 encontram-se na Tabela C. 1 do Anexo C. Na Figura 5.32 apresentam-se as proporções relativas dos compostos mais relevantes.

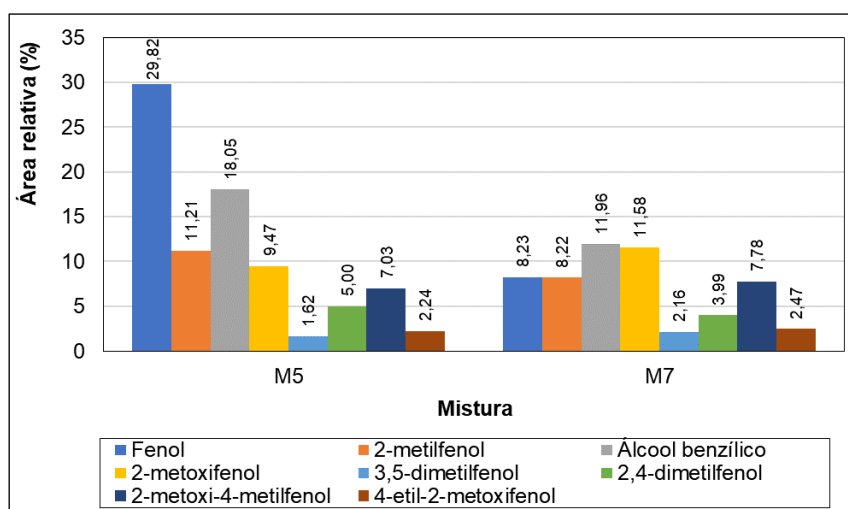


Figura 5.32 - Proporções relativas dos compostos orgânicos mais relevantes nos alcatrões de M5 e M7, nos ensaios de cogaseificação da 3.ª fase.

A análise de identificação dos compostos orgânicos presentes nos alcatrões de M5 e M7 mostrou um número superior na segunda mistura (28 compostos), o que em parte pode explicar a massa volúmica mais alta que lhe foi determinada. De facto, a incorporação do resíduo biomássico adicional em M7 pode ter aumentado o número de compostos encontrados, muitos dos quais possuem uma base fenólica

como já tinha ocorrido nos ensaios da 2.^a fase. A molécula de fenol foi também referida em trabalhos prévios sobre gaseificação com RSU's ou lamas [111,278].

Os compostos que registaram maiores frações foram o fenol (8-30 %), ácido benzílico (12-18 %), 2-metoxifenol (9-12 %) e 2-metilfenol (8-11 %). Foi também verificada uma redução da concentração de vários compostos entre M5 e M7, em particular da molécula de fenol cujo conteúdo baixou para mais de metade (-21,6 %). Assim, o efeito da fração carbonizada em combinação com o resíduo biomássico presente em M7 pode ter contribuído para a redução dessas concentrações no decurso da cogaseificação. A presença de moléculas de maior peso molecular no alcatrão de M12 como o 4-etil-2-metoxifenol, 2-metoxi-4-metilfenol e 2-metoxifenol (124-152 g/mol) pode também estar na base do maior valor de massa volúmica que lhe foi apurada (1032 kg/m³). À semelhança dos ensaios da 2.^a fase, a concentração significativa das moléculas de fenol e de derivados como o 2-metilfenol contribuem para o efeito tóxico dos alcatrões na saúde humana [281,282].

5.3.4. Comentários finais aos testes de cogaseificação

Após a análise das misturas de entrada, dos produtos finais e dos desempenhos dos testes de cogaseificação, interessa estabelecer alguns comentários a respeito das composições ótimas para as misturas.

Apesar de CSR2 ter evidenciado resultados mais balanceados ao nível do desempenho da gaseificação (melhor CGE e menor ER) e da qualidade do gás produto (maior PCI) nos testes da 1.^a fase (variação da fração polimérica), a produção de alcatrão e a concentração de HCl no gás foram maiores e podem assim contribuir para o aparecimento de problemas mais severos nos equipamentos (e.g. obstruções de fluxo, corrosão, formação de depósitos e menor eficiência na transferência de energia para o gás). Isto implica a adoção de medidas de descontaminação apropriadas que aumentam os custos globais correspondentes. Além disso, a mesma mistura não permite uma incorporação superior de resíduos poliméricos, que tornaria possível uma valorização mais rentável de todos os fluxos em simultâneo e que são recebidos pelo operador de resíduos. No seguimento destas observações, a mistura CSR3 que possui uma fração polimérica superior (20 % m/m) poderá representar a combinação ótima entre os resíduos individuais para gaseificação pelas seguintes razões: (i) produz menos alcatrões, carvões e HCl gasoso; (ii) produz mais gás; (iii) o PCI do gás encontra-se próximo do valor de CSR2. Um outro ponto positivo da utilização de CSR3 reside no menor caudal mássico à entrada do gaseificador e na produção de um gás com alto poder calorífico, o que significa que é possível produzir mais energia com menos matéria-prima. Contudo, a variação dos fluxos materiais recebidos anualmente pela empresa conduz a resultados que poderão ser substancialmente diferentes para as misturas daí produzidas, implicando um controlo e uma monitorização mais exigentes das misturas a preparar para cogaseificação.

No caso dos testes da 2.^a fase, a mistura M2 (87,5 % m/m resíduo de madeira e 12,5 % m/m lama) é a que apresenta a composição ótima devido à formação de menos aglomerados no reator (em comparação com M3), bons resultados para o PCI e produção de gás, baixa produção de alcatrões e CGE mais elevado.

Tendo em conta os resultados apurados nas duas primeiras fases, as misturas para a última fase deverão incluir na sua composição o CSR3 e uma componente de lamas não superior a 12,5 % m/m. Após a execução dos testes associados a esta fase verificou-se que a mistura M7 (50 % resíduo madeira + 50 % M5 carbonizado) produz resultados mais equilibrados ao nível de desempenho de processo (menor ER e maior CGE) e da qualidade do gás (PCI mais alto e teor de HCl mais baixo).

5.4. Conclusões do capítulo

No presente capítulo foram executados ensaios de cogaseificação num reator *downdraft* utilizando misturas com resíduos orgânicos provenientes de RSU's, RCD's e lamas de ETAR em várias proporções, com a missão de avaliar o desempenho do processo e a qualidade do gás produzido para conversão em energia. O efeito de um pré-tratamento de carbonização das misturas no comportamento dos testes foi também avaliado, assim como as propriedades dos subprodutos gerados (carvões e alcatrões) para estabelecer vias de valorização.

Relativamente aos testes da 1.^a fase (uso de CSR's com variação da fração polimérica), verificou-se uma melhoria na produção de gás e na redução da quantidade de carvões ao se adicionar resíduos de natureza plástica. O PCI do gás também melhorou como consequência do aumento dos teores de H₂, CH₄ e C₂H₄, devido à quebra das ligações entre monómeros. Por outro lado, a produção de alcatrões e de HCl gasoso aumentou, implicando métodos de descontaminação do gás para aplicações práticas (e.g. produção de energia elétrica e síntese de metanol), assim como para minimizar eventuais problemas e perdas de eficiência no processo. Não se encontrou uma relação linear entre a fração polimérica adicionada e as propriedades do gás ou o desempenho da gaseificação. A mistura CSR3 (com 20 % m/m de resíduos poliméricos) foi a que produziu os resultados ótimos por incorporar uma quantidade equilibrada de fluxos residuais para valorização energética, além de gerar mais gás e menos carvões (3,5 m³/kg e 28 g/kg), assim como níveis intermédios de alcatrões e de HCl gasoso (26 g/kg e 1,7 g/m³).

Nos testes da 2.^a fase (misturas com resíduos de madeira e lamas) constatou-se uma melhoria da eficiência energética do processo e da produção de gás, e uma diminuição dos alcatrões produzidos para as misturas com lamas (M2 e M3). As propriedades caloríficas dos gases obtidos a partir destas misturas não divergiram significativamente em relação à mistura M1, composta por 100 % m/m de madeira. No entanto, assistiu-se a um incremento na produção de HCl e de carvões que originaram aglomerados sólidos no interior do reator, provocando obstruções no fluxo do material. A mistura que conduziu aos melhores resultados foi a M2 (87,5 % m/m madeira e 12,5 % m/m lama), devido à maior eficiência de

conversão (92 %), à formação de uma quantidade intermédia de aglomerados no reator, aos resultados balanceados para o PCI e para a produção de gás (4,8 MJ/m³ e 3,2 m³/kg), e à possibilidade de valorização simultânea de dois resíduos diferentes.

Para os testes da 3.^a fase (misturas com CSR's e lamas) observou-se uma melhoria no PCI do gás e no CGE do processo, assim como uma redução na quantidade de alcatrões e de HCl gasoso com a introdução de lamas nas misturas. O aumento do PCI explicou-se pelo efeito catalítico da fração mineral das lamas na decomposição termoquímica das misturas. Em contrapartida, os níveis de produção de gás desceram enquanto os de carvões subiram, em virtude da elevada fração inorgânica da lama. O pré-tratamento de carbonização contribuiu para melhorar a eficiência da gaseificação e a qualidade do gás, nomeadamente no que diz respeito ao aumento do PCI e na redução do teor de HCl medido; no entanto, as produções de carvões e de gás assumiram resultados piores. Os carvões obtidos a partir da carbonização mostraram melhores características ao nível da massa volúmica, friabilidade, homogeneidade e natureza hidrofóbica, que são importantes em combustíveis sólidos para melhorar a sua conservação, reduzir custos de operação e diminuir os requisitos durante outros possíveis tratamentos (e.g. trituração). A mistura M7 (constituída por 50 % m/m madeira e 50 % m/m M5 carbonizado) foi a que gerou os resultados ótimos, com o PCI mais elevado para o gás (6,1 MJ/m³), menor concentração de HCl (46 mg/m³) e maior CGE (76 %).

Por avaliação dos resultados alcançados em todas as fases de cogaseificação, a mistura M7 é de longe a que apresentou a composição otimizada para um eventual processo em maior escala, permitindo um melhor equilíbrio entre os aspetos positivos e negativos associados ao comportamento do processo e à qualidade do gás obtido. Todavia, é essencial a realização de estudos tecno-económicos e de ciclo de vida preliminares no sentido de apurar a respetiva viabilidade.

Os carvões obtidos dos testes de cogaseificação apresentaram propriedades que os tornam aptos para valorização como catalisadores na degradação dos alcatrões, devido à presença de metais como o Fe, Ca e K. Uma outra alternativa consiste na sua incorporação em materiais para construção no sentido de se melhorar as respetivas propriedades, evitando a sua condução para outras opções de gestão menos vantajosas como a deposição em aterro.

No que diz respeito aos alcatrões, as massas volúmicas assumiram resultados semelhantes com valores ligeiramente superiores aos da água. Não se identificou uma relação lógica entre a evolução deste parâmetro e a composição das misturas. No entanto, acredita-se que nos testes da 3.^a fase a adição de lamas e da fração de madeira na mistura M7 detiveram um efeito minoritário na variação da massa volúmica, no qual a lama promoveu a redução desse parâmetro e a madeira o respetivo aumento. Em todas as amostras de alcatrões foi identificada uma composição rica em compostos de natureza fenólica que, devido ao seu carácter nocivo para a saúde, implicam a adoção de pós-tratamentos adequados. Uma possível via para a valorização dos alcatrões consiste na extração de compostos de base fenólica que podem apresentar valor para a indústria química.

Em suma, a cogaseificação de misturas contendo frações orgânicas de RSU's, RCD's e lamas combinada com um pré-tratamento de carbonização pode apresentar-se como uma solução viável para a valorização dos resíduos e até dos subprodutos que são gerados (carvões). Isto promove uma gestão mais sustentável com benefícios evidentes para o ambiente e para as comunidades envolvidas em comparação com a incineração e a deposição em aterro, que cada vez mais são desencorajadas por políticas e legislação ambiental.

CAPÍTULO 6 - ENSAIOS PILOTO DE REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES COM CARVÕES DE GASEIFICAÇÃO

6.1. Introdução

A gaseificação apresenta-se como uma solução versátil e atrativa para a valorização de resíduos de origem biomássica, convertendo-os diretamente em energia térmica e elétrica ou então em diversos combustíveis e produtos químicos, de entre os quais se realçam o hidrogénio, gás natural sintético, etanol, metanol, éter dimetílico e gasóleo por Fischer-Tropsch [35]. Contudo, os carvões produzidos constituem um subproduto inevitável que deve ser corretamente gerido e tratado, dado que pode alcançar quantidades apreciáveis quando o processo é implementado em larga escala. No caso dos resíduos de origem lenhocelulósica, a produção de carvão poderá corresponder a valores até c.a. 32 % da massa inicial do resíduo bruto, dependendo da natureza do material e das condições operacionais aplicadas durante a gaseificação [280,283]. Também as cinzas que resultam da combustão de resíduos biomássicos com vista à obtenção de energia apresentam problemas similares aos dos carvões de gaseificação, devendo por isso merecer a mesma atenção. Dados estes factos, a definição de estratégias com vista a valorizar estes dois subprodutos é um aspeto chave que contribui para um melhor equilíbrio ambiental e de sustentabilidade quer da gaseificação, quer da combustão.

As cinzas e os carvões podem exibir características superficiais como uma elevada área, porosidade e densidade de grupos funcionais que os tornam aptos para adsorver contaminantes de natureza orgânica e inorgânica presentes em efluentes, tais como os ácidos húmicos e fúlvicos, hidrocarbonetos aromáticos, pesticidas, corantes e metais pesados (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}). Esta remoção auxilia no ajuste dos níveis de CQO e de acidez do efluente durante o seu tratamento, antes da descarga nos recursos aquíferos naturais [177,188]. O desempenho de adsorção destes materiais pode ser melhorado através de outros tratamentos físicos e químicos, que podem envolver uma imersão em soluções ácidas/alcalinas (e.g. H_2SO_4 e KOH) ou um tratamento térmico em atmosfera de vapor de água ou de CO_2 [134,284]. A utilização das cinzas e dos carvões residuais como adsorventes na remediação de efluentes apresenta potencial para substituir o carvão ativado, que em geral regista maiores custos e requisitos energéticos de preparação, assim como pode requerer recursos fósseis como matéria-prima (para os quais se prevê o esgotamento num futuro próximo, entrando em competição com a sua utilização para fins energéticos) [172]. Os custos de produção associados ao carvão ativado oriundo do carvão fóssil e da lenhite foram estimados entre 1,03-1,80 €/kg, em 2009 [285].

A aplicação de adsorventes obtidos de resíduos na remediação dos efluentes corados das indústrias têxteis e dos lixiviados dos aterros exhibe duas vantagens importantes: por um lado, valoriza-se um resíduo sólido que poderia ser eliminado por métodos menos adequados e, por outro, reduz-se a carga poluente dos efluentes. Como referido no Capítulo 2 e para o caso dos efluentes têxteis, a carga poluente degrada o aspeto estético da água, é nociva e provoca vários efeitos adversos na saúde (e.g.

dificuldades respiratórias, confusão mental e danos oculares) [80,172,173]. Para o lixiviado de aterro verificam-se níveis de poluentes orgânicos e inorgânicos fora dos limites definidos em legislação para a descarga em recursos naturais, visível pelos elevados valores de CQO, CBO₅, pH, cloro e metais pesados [170].

Existem trabalhos que estudaram o uso de cinzas e carvões da combustão/gaseificação de resíduos biomássicos em testes de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes corados e lixiviados de aterro [200,202,286,287]. Estes adsorventes foram preparados a partir de materiais de origem diversa (e.g. estilha de madeira, madeira residual, lamas, abeto e óleo residual) e foram testados na remoção de poluentes como os corantes (azul de metileno, amaranço e violeta cristal), fosfatos, tiocianatos e Pb²⁺. As eficiências de remoção foram muito boas no caso dos corantes e Pb²⁺ (90-100 %) e mais baixas para os tiocianatos e fosfatos (32-62 %) [195,196,198,200–202]. De facto, alguns resultados superaram os do carvão ativado, demonstrando a viabilidade destes adsorventes residuais de baixo custo [200].

Do mesmo modo que os resíduos biomássicos referidos anteriormente, também os oriundos das acácias e do bagaço de azeitona podem ser produzidos em quantidades substanciais e valorizados através da gaseificação. No entanto, é imperativa a definição de estratégias para minimizar o impacto provocado pelos carvões obtidos como subproduto do processo.

Na sequência de ensaios de gaseificação com resíduos de natureza biomássica anteriormente executados numa unidade piloto de leito fluidizado e *downdraft* instalados no Instituto Politécnico de Portalegre, optou-se por avaliar a utilização de alguns carvões obtidos como subprodutos do processo na remediação de efluentes, através de mecanismos de adsorção de contaminantes. Estes carvões incluíram, entre outros, os provenientes da gaseificação de resíduos de acácia e de bagaço de azeitona acima introduzidos, e que foram usados como modelo para demonstrar de um modo preliminar o respetivo uso em processos de remediação. Esta intenção teve por missão definir uma estratégia para a valorização desses carvões e assim contribuir para uma melhor sustentabilidade ambiental de todo o processo, em vez de se recorrer a opções de eliminação (e.g. aterro) ou outras práticas de gestão menos convenientes. Tendo em conta que o processo termoquímico utilizado é o mesmo e que existem características com alguma similaridade entre os carvões de acácia, bagaço de azeitona, CSR e lama (nomeadamente ao nível dos grupos funcionais, composição elementar, área superficial, volume e dimensão dos poros), os resultados de adsorção obtidos para os dois primeiros carvões poderão ser semelhantes para os resultantes da gaseificação com CSR's e lamas, descrito no Capítulo 5 [288–291].

Assim, neste capítulo pretende-se estudar de uma forma preliminar o potencial de utilização de três tipos de carvões da gaseificação de resíduos biomássicos (acácia, bagaço de azeitona e mistura de carvões de origem lenhocelulósica) em processos de remediação de efluentes corados e de lixiviados de aterro. Para aumentar a eficiência da remediação, será testada a inclusão de uma etapa de adsorção adicional recorrendo a cinzas da combustão de biomassa e CDR. Diversos parâmetros físico-químicos

(e.g. concentração de contaminantes, CQO e condutividade elétrica) serão analisados nos efluentes para apurar os carvões com melhor eficiência de despoluição em cada caso.

6.2. Metodologia

Os estudos de adsorção de contaminantes com os carvões de gaseificação serão executados em quatro passos fundamentais:

- recolha e identificação dos materiais iniciais (carvões, cinzas e efluentes a tratar);
- avaliação das propriedades dos carvões, que permitirá compreender os resultados obtidos nos testes de adsorção ou mesmo identificar outras hipóteses de valorização;
- remediação piloto de efluentes corados com os carvões de gaseificação, usando dois tipos de corantes modelo (azul de metileno e laranja de metilo);
- remediação piloto de lixiviados de aterro através de um processo combinado de adsorção com cinzas de combustão e carvões de gaseificação.

As metodologias estabelecidas para cada fase serão descritas nas secções seguintes.

6.2.1. Recolha e identificação dos materiais

Como referido, os carvões foram obtidos a partir de ensaios de gaseificação anteriores realizados no Instituto Politécnico de Portalegre e com diferentes resíduos biomássicos, considerando condições distintas de operação. Estes carvões foram conservados após a execução desses ensaios no âmbito de outros trabalhos e projetos anteriores de investigação, recorrendo a unidades piloto de leito fluidizado e *downdraft*. Os materiais originais e as condições que deram origem aos carvões estão resumidos na Tabela 6.1, enquanto na Figura 6.1 ilustra-se o aspeto desses carvões.

Tabela 6.1 - Matérias-primas e condições de gaseificação para a obtenção dos carvões.

Código	Descrição	Condições de gaseificação
C-AR	Carvão da gaseificação de resíduos de acácia (recolhido no reator da unidade de gaseificação)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tipo de gaseificador: <i>downdraft</i> (AllPowerLabs, PP20). ▪ Capacidade máxima: 22 kg/h. ▪ Temperatura: 950-1020 °C.
C-AC	Carvão da gaseificação de resíduos de acácia (recolhido no ciclone para descontaminação do gás da unidade de gaseificação)	
C-BA	Carvão da gaseificação de bagaço de azeitona (recolhido no reator da unidade de gaseificação)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tipo gaseificador: leito fluidizado. ▪ Capacidade máxima: 100 kg/h. ▪ Temperatura: 791 °C.
C-Mix	Mistura de carvões da gaseificação de resíduos lenhocelulósicos (recolhidos no reator da unidade de gaseificação)*	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tipo gaseificador: leito fluidizado. ▪ Capacidade máxima: 100 kg/h. ▪ Temperatura: variada.

*Esta mistura resultou do armazenamento de diversos carvões que foram produzidos em testes anteriores com resíduos lenhocelulósicos diferentes, executados no gaseificador de leito fluidizado.

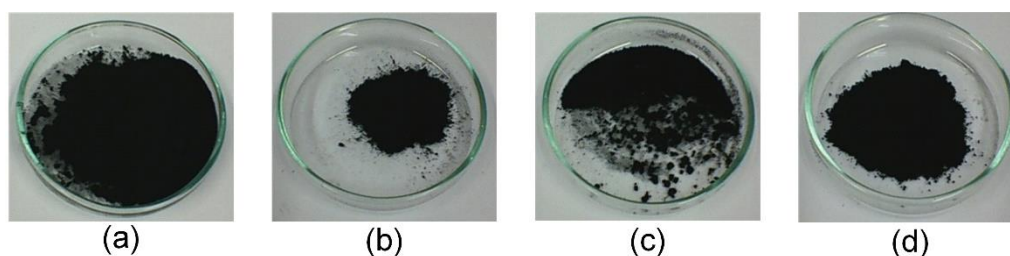


Figura 6.1 - Imagens dos carvões de gaseificação usados nos testes de adsorção: (a) C-AR; (b) C-AC; (c) C-BA; (d) C-Mix.

As cinzas de combustão foram fornecidas por uma empresa dedicada à produção de materiais de construção de natureza cerâmica. Estas foram recolhidas na base de um forno para queima de resíduos biomássicos misturados com CDR's. O aspeto destas cinzas é apresentado na Figura 6.2.

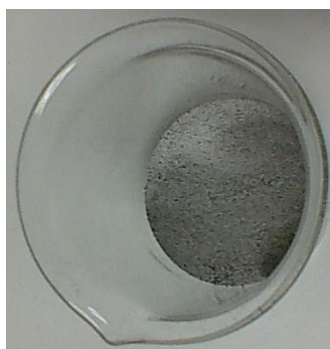


Figura 6.2 - Aspeto das cinzas de combustão utilizadas nos testes de adsorção.

O lixiviado de aterro foi cedido por uma empresa portuguesa que atua na área da gestão de resíduos de natureza industrial e não perigosa, procedendo à receção e tratamento dos mesmos. Em acréscimo, foram modelados dois efluentes corados a partir da dissolução de dois corantes de qualidade analítica (azul de metileno (AM) e laranja de metilo (LM)) em água destilada, numa proporção de 100 mg/L. Estas soluções permitem simular parcialmente os efluentes de natureza têxtil. Os corantes foram fornecidos pelas marcas LabChem (AM) e Merck (LM), que simulam a presença de contaminantes de

natureza catiónica e aniónica, respetivamente. A seleção do lixiviado de aterro e das soluções coradas para estes testes justificou-se pelos impactos ambiental e para a saúde nefastos que são induzidos, estando traduzidos pela resistência à biodegradabilidade dos compostos, sintomas patológicos, elevada carga orgânica e inorgânica poluente, e níveis desajustados de pH.

6.2.2. Caraterização dos carvões de gaseificação

Os carvões foram analisados ao nível da sua composição elementar para determinação dos teores de N, C, H e S, recorrendo a um analisador elementar (Thermo Finnigan-CE Instruments Flash EA 1112 CHNS Series); o teor de oxigénio+cinzas foi estimado por diferença. O PCS foi determinado numa bomba calorimétrica (IKA C200), enquanto a composição da parcela mineral foi apurada pelo método XRF através da média de três leituras consecutivas (analisador Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+). A análise termogravimétrica e diferencial térmica foi executada num analisador PerkinElmer STA 6000 entre 30-900 °C e com uma taxa de variação de 20 °C/min, em atmosfera de N₂ com um fluxo de 20 mL/min. Com estes dados, estimou-se posteriormente a análise imediata a partir das perdas de massa medidas nos gráficos de termogravimetria e tendo em conta os seguintes pressupostos:

- teor de humidade: variação de massa até ao final do primeiro pico da curva diferencial, localizado a c.a. 100 °C;
- teor de matéria volátil: variação de massa até ao final do segundo pico da curva diferencial;
- teor de carbono fixo e cinzas: calculado por diferença.

Após a descontaminação dos carvões em acetona e hexano (ver nas próximas secções da metodologia), procedeu-se à determinação da área superficial através da técnica de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) recorrendo a um analisador de porosimetria gasosa (Micromeritics ASAP 2010), e imergindo as amostras em azoto líquido a 77 K. Antes de cada determinação, as amostras foram desgaseificadas em vácuo a 150 °C e durante 6 h (no mínimo), para remoção de eventuais compostos gasosos e voláteis retidos nos poros e à superfície.

6.2.3. Testes de adsorção em efluentes corados

Uma parte dos quatro carvões de gaseificação foi sujeita a uma descontaminação por extração Soxhlet, passando-os continuamente em dois solventes diferentes (acetona e hexano) de forma a retirar contaminantes polares e apolares alojados nos poros, e que poderiam interferir no rendimento de adsorção. Para esse fim, os carvões foram embrulhados em papel para evitar que as fases líquida e sólida

se misturem no processo. A descontaminação perdurou durante horas até que cada um dos solventes apresentasse um aspeto limpo e transparente, sendo em seguida secos em estufa a 105 °C durante uma noite.

Os carvões nos estados bruto e descontaminado foram adicionados às soluções de AM e LM em tubos de ensaio, numa proporção de 5 g/L. Os testes de adsorção foram executados de imediato (adsorção rápida) e após 24 h de contacto entre o adsorvente e o adsorvato, com os dois em permanente agitação (adsorção prolongada) e seguindo um procedimento semelhante ao adotado por Correia [292]. No primeiro caso, as soluções foram imediatamente homogeneizadas num agitador durante 3 s (Heidolph Reax Top) e centrifugadas a 3500 rpm por 10 min (Hettich EBA 20), para separar a fase sólida da líquida. Em seguida, retirou-se uma porção da fase líquida (sobrenadante) para a medição da absorvância em duplicado num espectrofotómetro (Pharmacia LKB-Novaspec II), com incidência de feixes a 664 nm e a 464 nm para as soluções com AM e LM, respetivamente. A média das duas absorvâncias obtidas resultou na absorvância final para cada carvão em particular.

Para o teste de adsorção prolongada, os tubos de ensaio com as soluções foram colocados em constante agitação num agitador rotativo (Heidolph) a 15 rpm, durante um período de 24 h; no final, os tubos foram retirados e as soluções preparadas por agitação e centrifugação para a determinação das absorvâncias correspondentes, de acordo com o mesmo método anterior.

O cálculo da concentração dos corantes AM e LM presentes nas soluções finais foi efetuado através de retas de calibração, que estabelecem a relação entre a concentração e a absorvância média obtida. As retas foram construídas com 11 soluções-padrão de corantes com concentrações entre 0-100 mg/L; no final, foram validadas tendo em conta o coeficiente de Pearson, que deve ser superior a 0,99.

A capacidade de adsorção (q_t , em mg/g) e a eficiência de remoção dos corantes (E_{rem} , em %) foram determinados pelas Equações (21) e (22).

$$q_t = \frac{V_{solução}(C_{corante\ i} - C_{corante\ f})}{m_{carvão}} \quad (21)$$

$$E_{remoção} = 100 \frac{C_{corante\ i} - C_{corante\ f}}{C_{corante\ i}} \quad (22)$$

Nestas expressões, $C_{corante\ i}$ e $C_{corante\ f}$ representam as concentrações inicial e final dos corantes (mg/L), $V_{solução}$ o volume inicial da solução corada (L), e $m_{carvão}$ a massa de carvão adicionada na solução (mg).

6.2.4. Testes de adsorção em lixiviado de aterro

Para os ensaios de adsorção de contaminantes no lixiviado de aterro, procedeu-se a uma montagem composta por duas fases: remediação com as cinzas de combustão, seguida de remediação com cada um dos carvões de gaseificação. O desempenho de adsorção com os diferentes materiais foi avaliado com base em parâmetros químicos determinados para a fase líquida.

Na primeira fase, as cinzas foram sujeitas a uma crivagem a <500 µm e misturadas com o lixiviado em frascos com uma concentração de 160 g/L (valor ótimo determinado nos testes realizados por Nobre et al. [293]). Os frascos foram homogeneizados num agitador rotativo (Heidolph) durante 2 h a 15 rpm, sendo posteriormente colocados em repouso por 25 min para decantar a fração sólida. O líquido sobrenadante foi recolhido e filtrado em papel para reter vestígios de partículas sólidas dissolvidas.

Para a segunda fase, os quatro carvões de gaseificação (C-AR, C-AC, C-BA e C-Mix) foram descontaminados em acetona e hexano por extração Soxhlet e sujeitos a uma secagem, tal como se procedeu para os testes com soluções coradas. Mais tarde, os carvões foram adicionados à solução de lixiviado previamente tratada com as cinzas considerando uma dosagem de 1 g/L, tendo sido elaboradas réplicas em duplicado. As soluções foram novamente colocadas no agitador rotativo durante 3 h a 15 rpm, sendo depois passadas em papel de filtro e analisadas ao nível de diversos parâmetros químicos.

Com o propósito de estudar a eficácia de descontaminação através da adição sucessiva de carvões nos efluentes, foi executado um teste de adsorção tripla considerando o carvão que exibiu os resultados ótimos na primeira análise. Assim, repetiu-se a introdução de uma quantidade de 1 g/L do carvão ótimo na solução tratada, sendo esta depois homogeneizada, filtrada e analisada de acordo com o procedimento anterior. Este processo foi repetido por mais uma vez, recorrendo ao mesmo carvão.

Os parâmetros químicos avaliados no lixiviado bruto e nas soluções obtidas dos diferentes estágios de adsorção (com cinzas e carvões) foram os seguintes:

- pH, determinado à temperatura ambiente com um medidor Crison Micro pH 2001;
- condutividade elétrica, medida à temperatura ambiente com um condutivímetro Mettler Toledo MC 226;
- conteúdos de sólidos totais, voláteis e fixos, de acordo com os métodos normalizados "Sólidos totais secos a 103-105 °C" e "Sólidos fixos e voláteis inflamados a 550 °C" da *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [212];
- CQO, através do método titrimétrico de refluxo fechado da *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [212];
- eficiência de remoção de CQO (Δ_{CQO} , em %), calculada pela Equação (23):

$$\Delta_{CQO} = 100 \frac{CQO_i - CQO_f}{CQO_i} \quad (23)$$

com CQO_i e CQO_f a representarem os níveis de CQO (em mg/L) no lixiviado inicial e após o

tratamento de adsorção em cada estágio, respetivamente.

6.3. Resultados e discussão

Para apresentar os resultados obtidos nos diversos estágios do estudo de adsorção, a presente secção encontra-se estruturada nas seguintes partes:

- caracterização dos carvões de gaseificação;
- testes de adsorção realizados em efluentes corados com AM e LM;
- testes de adsorção realizados em lixiviado de aterro.

6.3.1. Caracterização dos carvões de gaseificação

A análise das propriedades dos carvões de gaseificação para os testes de adsorção é apresentada na Tabela 6.2, enquanto na Figura 6.3 se mostram os perfis termogravimétricos e diferenciais térmicos para cada um.

Tabela 6.2 - Caracterização dos carvões de gaseificação usados nos testes de adsorção.

Propriedade		Carvão gaseificação			
		C-AR	C-AC	C-BA	C-Mix
Análise imediata	Humidade (% m/m bh)	4,3	6,7	11,8	1,8
	Matéria volátil (% m/m bs)	14,8	11,1	12,9	24,6
	Carbono fixo + cinzas (% m/m bs)	85,2	88,9	87,1	75,4
Análise elementar (bs)	N	0,6	0,6	1,2	0,3
	C	84,7	40,1	19,3	61,9
	H	0,6	0,9	1,0	1,4
	S	0,0	0,2	2,1	0,0
	O + cinzas	14,1	58,3	76,3	36,4
Composição fração mineral (% m/m bs)	Si	55,6	22,1	17,5	46,3
	Fe	40,9	55,4	52,7	28,8
	Cu	0,0	0,8	1,0	0,5
	V	1,1	0,3	0,5	1,4
	Ti	1,5	0,6	0,9	1,3
	Zn	0,0	3,3	1,9	3,3
	Mn	1,3	1,4	0,0	6,0
	Cr	4,2	0,8	0,9	2,6
	Al	0,0	8,3	0,0	11,0
	P	0,0	9,3	3,3	0,0
PCS (MJ/kg bs)		24,3	14,2	0,0*	20,7
Área superficial (m ² /g)		468,1	60,1	12,3	29,1

*valor nulo, porque a amostra não entrou em combustão na bomba calorimétrica.

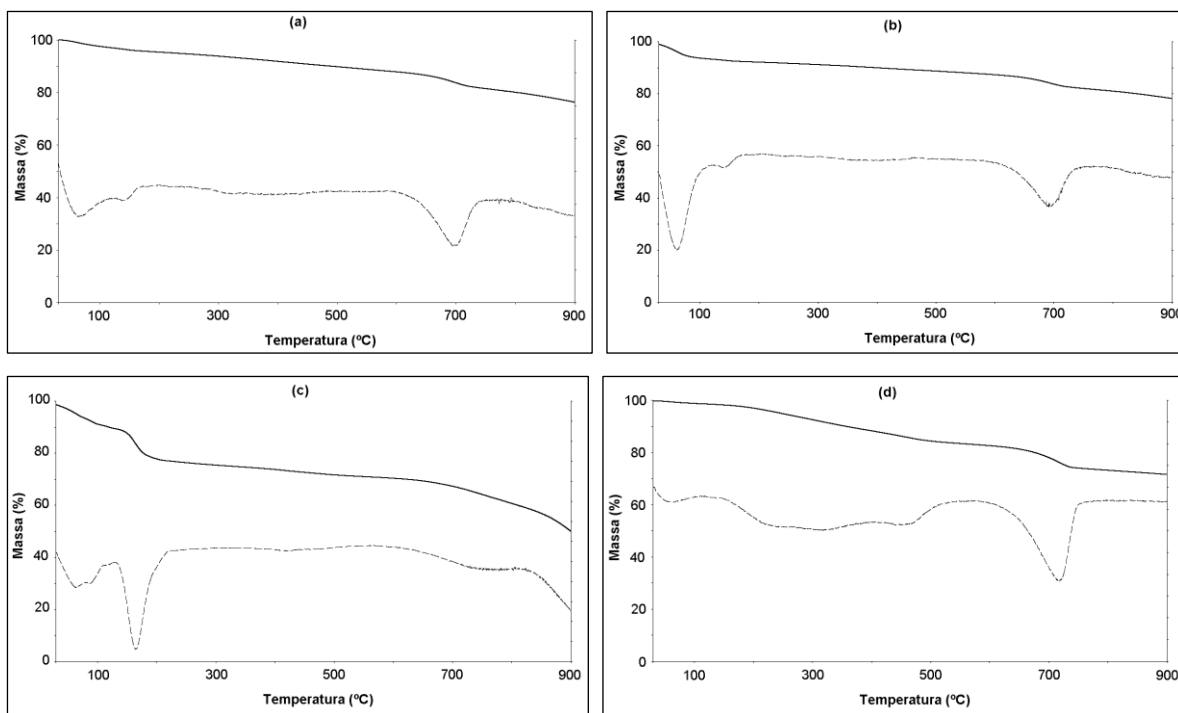


Figura 6.3 - Perfis termogravimétricos e diferenciais térmicos para os carvões de gaseificação: (a) C-AR; (b) C-AC; (c) C-BA; (d) C-Mix (o traço contínuo representa a perda de massa, enquanto o traço interrompido ilustra a variação diferencial).

O teor de humidade dos carvões é relativamente baixo (<12 % m/m bh) como consequência da natureza hidrofóbica tipicamente associada a estes resíduos. De todos os carvões, o C-BA foi o que registou o conteúdo mais elevado (11,8 % m/m bh) em virtude da maior capacidade de absorção de água.

Pelo contrário, as concentrações de carbono fixo e cinzas foram muito altas em todas as amostras, especialmente para C-AR, C-AC e C-BA (>85 % m/m bs); já no caso de C-Mix constatou-se uma presença apreciável de matéria volátil (25 % m/m bs). O teor de carbono significativo detetado em C-AR (85 % m/m bs) levou a deduzir que a quantidade de carbono fixo se sobrepõe à de cinzas, justificando o elevado PCS medido (24 MJ/kg bs). Para as amostras C-AC e C-BA passou-se uma situação contrária, com predominância do teor de oxigénio + cinzas (>58 % m/m bs) que levou ao abaixamento do poder calorífico no caso do primeiro (14 MJ/kg bs) e à inexistência dele no caso do segundo (porque não entrou em ignição na bomba calorimétrica).

Os altos conteúdos em carbono (62 % m/m bs) e matéria volátil (25 % m/m bs) observados em C-Mix constituem uma explicação plausível para o alto PCS medido (21 MJ/kg bs); desta forma, tanto este carvão como o C-AR e C-AC poderão em alternativa ser reutilizados para obtenção de energia devido aos bons conteúdos caloríficos exibidos (>14 MJ/kg bs). Efetivamente, seria expetável que estes carvões apresentassem valores de PCS mais baixos porque num processo de gaseificação a energia da matéria-prima deveria ser maioritariamente transferida para o gás. Não se tendo verificado esta ocorrência, conclui-se que a eficiência em termos de conversão energética foi menor, particularmente no que concerne aos resultados para o CGE e CCE dos testes que foram executados na altura.

Os níveis de azoto e de enxofre foram mais elevados para o caso de C-BA (1,2 % m/m bs e 2,1 % m/m bs, respetivamente), sendo praticamente negligenciáveis para as restantes amostras. Isto significa que, na hipótese de o carvão ser admitido para conversão em energia (e.g. combustão), a produção de gases tóxicos como NO_x, SO_x e H₂S poderá ser superior, o que implica a adoção de tecnologias de descontaminação gasosa mais elaboradas.

A composição inorgânica das frações minerais revelou a presença considerável de Fe e Si (29-55 % m/m bs e 18-56 % m/m bs, respetivamente), e com alguns vestígios de Mn, Zn, Al, Cr e P.

A área superficial de C-AR foi significativamente maior (468 m²/g) que pode demonstrar uma porosidade mais desenvolvida para a captura de contaminantes aquosos, o que sugere a sua utilização em processos de remediação de efluentes. A comparação deste valor com o do carvão ativado proveniente de fontes fósseis (980 m²/g) é ainda assim muito inferior; contudo, essa área pode ser melhorada por tratamentos de ativação de natureza térmica (alta temperatura ou injeção de vapor) ou química (com H₃PO₄, KOH e NaOH, por exemplo) [134,187,294]. No caso das restantes amostras (em particular C-BA e C-Mix), a área superficial foi muito mais baixa (<30 m²/g).

Os gráficos de termogravimetria foram semelhantes para os carvões oriundos da acácia (C-AR e C-AC), com algumas diferenças mais notáveis nos restantes casos. Através dos picos encontrados nas curvas diferenciais, verificou-se uma perda de humidade completa até 100-200 °C e de matéria volátil entre 700-800 °C, com exceção de C-BA onde a perda de matéria volátil ocorreu próximo de 200 °C. De uma forma geral, as perdas de massa no final das análises foram relativamente baixas para todas as amostras (50-80 %) em virtude dos elevados teores de carbono fixo e de cinzas presentes, como visto anteriormente. É de salientar que não foi possível estabelecer uma diferenciação entre as frações de carbono fixo e de cinzas por causa da atmosfera redutora usada nas análises (N₂).

6.3.2. Testes de adsorção em efluentes corados

Na Figura 6.4 apresenta-se o aspeto das soluções de AM e LM após o teste rápido de adsorção com os carvões, nos estados bruto e descontaminado.

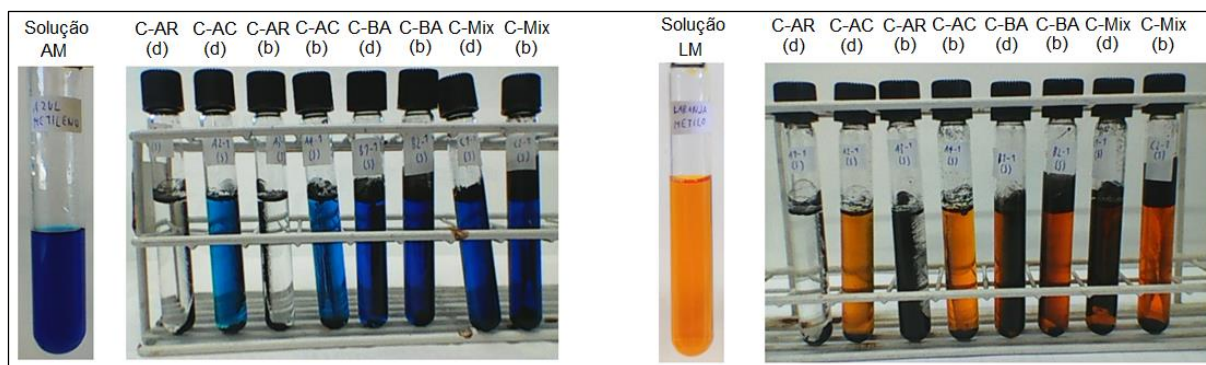


Figura 6.4 - Aspeto visual das soluções de AM e LM, após o teste de adsorção rápida com os carvões de gaseificação (legenda: b - carvão bruto; d - carvão descontaminado).

As capacidades de adsorção e as eficiências de remoção de AM e LM nos testes de adsorção rápida e prolongada (i.e. após 24 h de contacto) encontram-se representadas nos gráficos da Figura 6.5 e Figura 6.6.

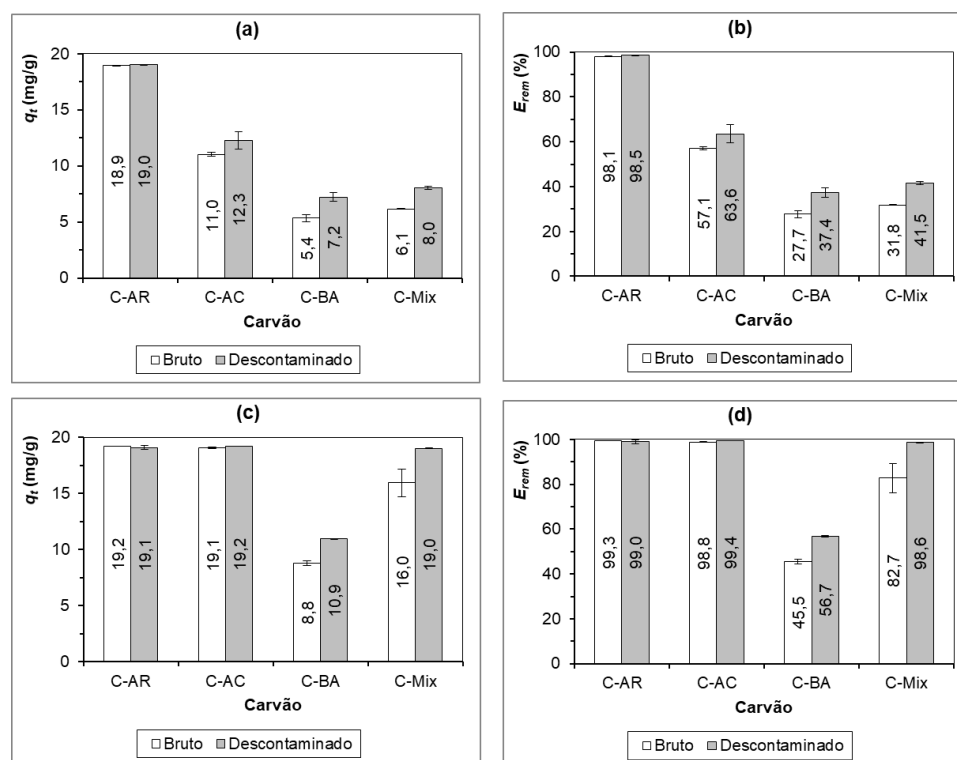


Figura 6.5 - Resultados dos testes de adsorção do corante AM: (a) capacidade de adsorção imediata; (b) eficiência de remoção imediata; (c) capacidade de adsorção prolongada; (d) eficiência de remoção prolongada.

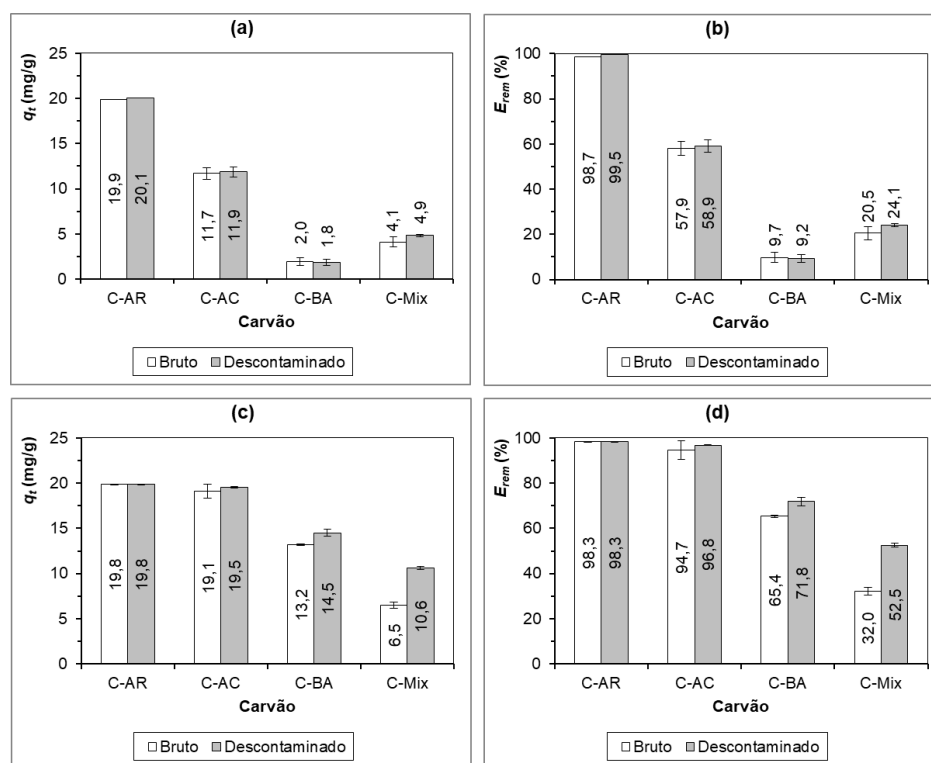


Figura 6.6 - Resultados dos testes de adsorção do corante LM: (a) capacidade de adsorção imediata; (b) eficiência de remoção imediata; (c) capacidade de adsorção prolongada; (d) eficiência de remoção prolongada.

O carvão C-AR foi de longe o que produziu os melhores resultados de adsorção imediata em relação aos dois corantes e sem o pré-tratamento de descontaminação, com capacidades de adsorção e eficiências de remoção que superaram 18 mg/g e 98 %, respetivamente. As pequenas barras de erro nos gráficos sugerem que os erros associados à medição desses parâmetros para o mesmo carvão foram ínfimos. De facto, a solução final apresentou um aspeto praticamente límpido (ver a Figura 6.4), ao contrário das restantes amostras. O carvão C-AR demonstrou assim uma boa afinidade para reter instantaneamente os dois corantes e, eventualmente, poderá exibir um bom potencial para adsorver outros compostos catiónicos e aniónicos presentes em solução; estes factos coadunam-se com a área superficial elevada (468 m²/g) e com uma superfície porosa mais desenvolvida. Além disso, o mesmo carvão exibiu um elevado grau de pureza e sem uma carga significativa de contaminantes retidos à superfície, dado que o tratamento de descontaminação não influenciou significativamente nos testes. O facto de as eficiências de remoção de LM no teste prolongado (98,3 %) serem ligeiramente inferiores às do teste imediato (98,7-99,5 %) pode ser uma consequência dos erros durante a medição das absorvâncias no espectrofotómetro.

Apesar de o carvão C-AC derivar da mesma matéria-prima, os resultados obtidos para as eficiências de remoção instantâneas foram significativamente inferiores (média de 60 % para AM e 58 % para LM), mas melhoraram substancialmente após o teste de contacto prolongado (valores superiores a 94 %). Além disso, o efeito do tratamento de descontaminação foi mais notável do que no caso de C-AR, que conduziu a melhores resultados em comparação com os do mesmo carvão no estado bruto. A

afinidade para a captura do AM foi superior do que para o LM, conforme se observou no teste prolongado (valores médios de 99 % e 69 %, respetivamente). O desempenho menor de C-AC pode ser explicado por uma eventual retenção de compostos gasosos e voláteis na superfície do carvão, resultante de uma possível condensação e arrefecimento do gás ao passar pelo ciclone. A tonalidade mais colorida das soluções após os testes está em acordo com estes resultados.

Os carvões C-BA e C-Mix exibiram os piores desempenhos, com resultados a variarem de acordo com as condições impostas nos testes (tipo de corante, tratamento de descontaminação e tempo de contacto). A descontaminação melhorou a eficiência de remoção dos dois carvões, particularmente no teste com AM (incremento médio de 11,6 %), revelando uma maior presença de poluentes à superfície; no entanto, o tempo de contacto foi o parâmetro que mais influenciou na eficiência de remoção de ambos os corantes (+39 %). Nos testes de adsorção imediata executados com C-BA e C-Mix o desempenho foi melhor para o corante AM ($E_{rem} = 35$ % em média), enquanto no teste prolongado assistiu-se a uma divergência no comportamento dos carvões: o primeiro foi mais eficaz na retenção de LM ($E_{rem} = 69$ % em média) e o segundo na retenção de AM ($E_{rem} = 91$ % em média).

As diferenças no comportamento dos vários carvões sugerem a existência de mecanismos de adsorção também diferentes, associados a parâmetros como a área superficial, tamanho dos poros e conjunto de grupos funcionais de cada um.

Tendo em conta os resultados obtidos, é nítido o potencial de utilização do carvão C-AR em processos de remediação de efluentes corados contendo AM e LM e nas condições consideradas para os testes: para além de alcançar melhores eficiências de remoção, é dispensável o pré-tratamento de descontaminação e o uso de tempos longos de agitação para promover o contacto entre adsorvente e adsorvato. No entanto, a literatura revelou outros carvões provenientes de resíduos biomássicos sujeitos a tratamentos de ativação posteriores, com os quais se alcançaram capacidades de adsorção muito maiores (≥ 50 mg/g), apesar da variedade dos tempos de contacto e dos corantes usados (ver a Tabela 2.11). Portanto, seria interessante explorar a aplicação desses tratamentos de ativação em futuros trabalhos no caso concreto do C-AR, assim como a execução de testes com novos corantes e o aumento da respetiva concentração para valores acima de 100 mg/L (o facto de as eficiências de remoção atingirem valores próximos de 100 % permite inferir que as superfícies dos carvões podem não ter ficado saturadas, podendo reter mais moléculas de corante eventualmente em várias camadas agregadas (modelo de *Freundlich*)).

6.3.3. Testes de adsorção em lixiviado de aterro

Na Tabela 6.3 mencionam-se os resultados dos testes de adsorção simples executados com as cinzas de combustão e os carvões de gaseificação introduzidos na amostra de lixiviado de aterro.

Tabela 6.3 - Resultados para os testes de adsorção simples em lixiviado de aterro, utilizando as cinzas de combustão e os carvões de gaseificação.

Propriedade	Tratamento de remediação simples						
	Nenhum	Cinzas	Cinzas + C-AR	Cinzas + C-AC	Cinzas + C-BA	Cinzas + C-Mix	
pH	8,0 ± 0,1	12,5 ± 0,2	12,9 ± 0,0	12,8 ± 0,0	12,7 ± 0,0	12,7 ± 0,0	
Condutividade elétrica (mS/cm)	27,6 ± 0,8	39,2 ± 0,6	36,1 ± 0,4	38,1 ± 0,6	34,8 ± 0,5	39,8 ± 0,3	
CQO (g/L)	8,1 ± 0,0	2,3 ± 0,4	2,0 ± 0,0	2,2 ± 0,3	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,0	
ΔC_{QO} (%)	-	71,9 ± 4,4	75,0 ± 0,0	72,5 ± 3,5	78,1 ± 2,7	80,0 ± 0,0	
Teor sólidos (g/L)	Volátil	4,8 ± 0,3	6,1 ± 2,2	5,5 ± 0,4	4,0 ± 1,7	1,8 ± 0,3	2,9 ± 0,1
	Fixo	15,2 ± 0,2	26,1 ± 0,4	21,4 ± 0,8	22,6 ± 0,6	24,2 ± 0,3	25,0 ± 0,8
	Total	20,0 ± 0,1	32,2 ± 1,8	26,9 ± 0,4	26,6 ± 1,1	26,0 ± 0,0	27,9 ± 0,7

A análise dos parâmetros para o lixiviado inicial (i.e. sem tratamento) mostra um pH ligeiramente alcalino (8) mas dentro dos limites definidos em legislação para a descarga em recursos naturais (entre 6-9, segundo o Decreto-Lei n.º 236/98). No entanto, o valor de CQO foi substancialmente alto (8 g/L) e muito acima do limite legal (0,15 g/L), em virtude da carga elevada de poluentes orgânicos. Os valores de pH e de CQO indiciam uma idade intermédia entre 5-10 anos para o lixiviado, e ambos estão dentro da mesma ordem de grandeza em relação aos resultados da literatura [295–297].

A carga de sólidos presente apresenta uma natureza essencialmente fixa (ocupando 76 % do valor total), o que demonstra a existência de uma fração inorgânica relevante no lixiviado.

Tendo em conta os resultados anteriores, torna-se imperativo o estabelecimento de métodos de remediação adequados para atenuar o impacto ambiental associado a esse efluente.

O tratamento com as cinzas de combustão contribuiu para aumentar os níveis de pH e da condutividade elétrica, com particular incidência no primeiro (+4,5), o que se explica pelas características fortemente alcalinas e iónicas das cinzas. Por seu turno, o tratamento subsequente com os carvões de gaseificação registou uma influência negligenciável no pH mas reduziu a condutividade elétrica nos casos de C-AR, C-AC e C-BA, em particular para o último carvão que apresentou a maior descida (-11 %). A combinação física ou química entre os carvões e as cinzas pode explicar de certa maneira a perda de carga iónica observada.

A adição das cinzas também contribuiu para uma forte redução do CQO, cuja eficiência de remoção alcançou 72 % em concordância com os resultados de outros trabalhos [24]. Os carvões contribuíram para melhorar esta eficiência de remoção em 1-8 %, traduzindo-se num aumento ligeiro provavelmente ligado à baixa dosagem de carvão incorporado (1 g/L) em comparação com a de cinzas (160 g/L). Contudo, em todos os casos verificou-se que o valor final de CQO manteve-se acima do limite legal (0,15 g/L), sendo por esse motivo requeridos outros tratamentos para a remoção da carga orgânica restante, como os de natureza biológica. O uso combinado das cinzas e do carvão C-Mix foi o

que conduziu ao resultado ótimo de remoção de CQO, com uma eficiência final de 80 %, demonstrando um bom potencial na retenção de poluentes orgânicos.

Apesar de o carvão C-AR ter apresentado a maior área superficial e que pode explicar o desempenho excepcional nos testes de adsorção de corantes, no caso do lixiviado esse parâmetro não deteve um efeito relevante na remoção de CQO. Assim, uma área e porosidade superficiais bem desenvolvidas não constituíram fatores determinantes na retenção dos poluentes orgânicos presentes no lixiviado, sugerindo assim que os grupos funcionais e outros mecanismos de adsorção possuíram um papel mais importante no processo.

Como esperado, a concentração de sólidos totais subiu com a adição das cinzas em virtude do aumento preponderante da fração fixa (+11 g/L). O tratamento com os carvões diminuiu a quantidade de sólidos totais, em especial para o C-BA (26 g/L) devido ao abaixamento relevante da fração volátil; ainda assim, este valor ficou acima do resultado para o lixiviado original (20 g/L). É de salientar que, em todos os testes realizados, o teor de sólidos voláteis baixou para valores menores do que os originais nos casos de C-AC, C-BA e C-Mix (<4,8 g/L). Por outro lado, a análise destes sólidos em termos de conteúdo de metais pesados revela-se imprescindível uma vez que as cinzas introduzidas derivaram da queima de uma fração de CDR no resíduo original, a qual pode apresentar uma fração inorgânica mais tóxica.

Em suma, a combinação das cinzas com o carvão C-BA produziu os melhores resultados de descontaminação, por causa das maiores reduções na condutividade elétrica e no teor de sólidos totais em relação ao tratamento isolado com as cinzas, e por causa do bom resultado para a eficiência de remoção de CQO (78 %). Assim, o carvão C-BA foi selecionado para o teste de adsorção múltipla.

Na Figura 6.7 mostra-se uma comparação visual do lixiviado de aterro ao longo dos diversos estágios no teste de adsorção múltipla, enquanto na Tabela 6.4 são referidos os valores para os parâmetros químicos medidos.

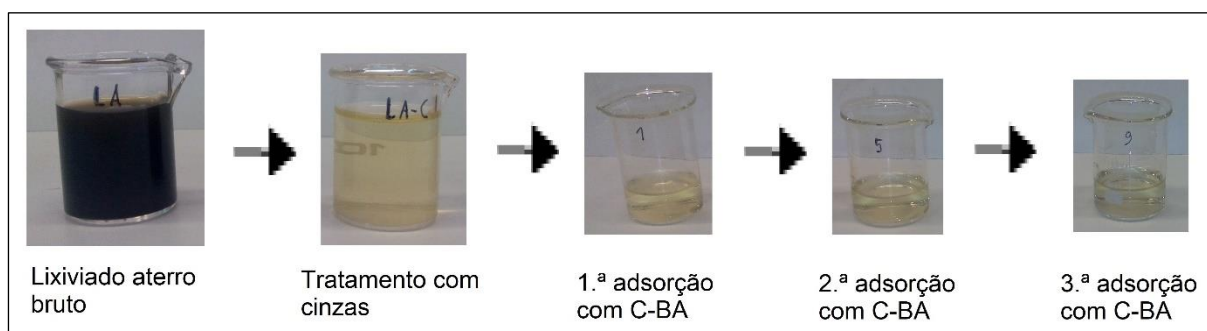


Figura 6.7 - Aspeto do lixiviado de aterro ao longo das várias fases do teste de adsorção múltipla com cinzas e carvão C-BA.

Tabela 6.4 - Resultados para os testes de adsorção múltipla em lixiviado de aterro, utilizando as cinzas e o carvão C-BA.

Propriedade	Tratamento de remediação múltipla					
	Nenhum	Cinzas	Cinzas + 1×C-BA	Cinzas + 2×C-BA	Cinzas + 3×C-BA	
pH	8,0 ± 0,1	12,5 ± 0,2	12,0 ± 0,0	12,0 ± 0,0	11,9 ± 0,1	
Condutividade elétrica (mS/cm)	27,6 ± 0,8	39,2 ± 0,6	35,4 ± 0,6	35,0 ± 0,5	34,7 ± 0,6	
CQO (g/L)	8,1 ± 0,0	2,3 ± 0,4	1,2 ± 0,0	0,8 ± 0,0	1,4 ± 0,3	
Δ_{CQO} (%)	-	71,9 ± 4,4	85,4 ± 0,0	90,3 ± 0,0	83,0 ± 3,4	
Teor sólidos (g/L)	Volátil	4,8 ± 0,3	6,1 ± 2,2	5,1 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,9 ± 1,3
	Fixo	15,2 ± 0,2	26,1 ± 0,4	26,7 ± 0,4	25,8 ± 2,3	25,9 ± 0,1
	Total	20,0 ± 0,1	32,2 ± 1,8	31,8 ± 0,3	29,7 ± 2,4	30,8 ± 1,1

Ao nível visual, o tratamento com cinzas modificou significativamente a coloração do lixiviado, passando de uma cor escura para uma mais clara e quase transparente em virtude da remoção da maior parte da carga orgânica presente, conforme se pôde observar pela eficiência de remoção de CQO (71,9 %). Por seu turno, a adição do carvão C-BA nos diferentes estágios do teste de adsorção e na proporção de 1 g/L não revelou uma modificação visível da cor, tendo contribuído para uma diminuição mais ligeira de CQO (entre 11-18 % relativamente ao tratamento com cinzas).

Os níveis de pH e de condutividade elétrica baixaram ligeiramente após a primeira adsorção com C-BA, em comparação com os valores do tratamento com as cinzas. Isto revela a contribuição benéfica do carvão no equilíbrio desses dois indicadores, provavelmente associado à natureza mais ácida e à capacidade de neutralização da carga iónica existente (e.g. por ligação ou retenção de compostos iónicos). Nos testes de 2.^a e 3.^a adsorções, tanto o pH como a condutividade elétrica mantiveram-se praticamente inalteráveis, apresentando reduções de 5 % e 11 % após a realização do último teste.

O valor ótimo para a eficiência de remoção de CQO foi atingido após a segunda adsorção com C-BA (90 %), descendo no teste de adsorção seguinte (83 %). O mesmo se sucedeu com o teor de sólidos totais que foi mínimo no segundo teste (29,7 g/L) e subiu no último (30,8 g/L); no entanto, este parâmetro não sofreu alterações tão significativas como o CQO. O pior desempenho observado na 3.^a adsorção pode explicar-se por uma eventual saturação na capacidade de retenção e transferência de compostos orgânicos do carvão para a solução, que não ficaram devidamente agregados na matriz sólida; por outro lado, pode ter ocorrido um problema durante a filtração das soluções antes das respetivas análises.

De uma perspetiva global, o tratamento com as cinzas seguido da adsorção dupla com o carvão C-BA permitiu obter os resultados ótimos e mais balanceados para os parâmetros químicos, especialmente devido à maior eficiência de remoção de CQO (90 %) e redução do teor de sólidos totais em comparação com o tratamento isolado com as cinzas (-8 %). No entanto, deve ser tomada uma especial atenção aos valores finais de CQO (0,8 g/L) e de pH (12) que se encontram acima dos limites regulatórios para a descarga nos recursos naturais estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 236/98 (0,15 g/L e

pH entre 6-9), implicando a integração de tratamentos de descontaminação subsequentes para melhorar esses indicadores.

6.3.4. Comentários finais aos testes de adsorção

O estudo das propriedades dos carvões de gaseificação revelou a possibilidade de serem usados em duas potenciais aplicações: produção de energia (para C-AR, C-AC e C-Mix) e adsorção de contaminantes presentes em efluentes (para C-AR).

A primeira aplicação justificou-se pelos valores de poder calorífico razoáveis (>14 MJ/kg bs), apesar de o teor de cinzas poder ser muito alto para gerar mais subproduto a gerir após a conversão energética. Nesta perspetiva, esta opção poderá constituir-se inviável para implementação em processos reais.

A área superficial elevada apresentada por C-AR serve de base para propor a segunda aplicação. De facto, os bons desempenhos nos testes de adsorção de AM e LM demonstraram essa ideia, sem necessidade de um pré-tratamento de descontaminação. Outras substâncias catiónicas e aniónicas também poderão ser adsorvidas pelo mesmo tipo de carvão, devido ao carácter iónico apresentado pelas duas moléculas de corantes. O facto de se ter alcançado eficiências de remoção próximas de 100 % indicia que a concentração dos corantes em solução poderá ser incrementada, pois o ponto de saturação do adsorvente não terá sido atingido.

Todavia, o C-AR não apresentou um desempenho tão bom quanto o do C-BA nos testes de remediação do lixiviado de aterro, mostrando que aqui a área superficial não foi relevante na retenção dos contaminantes orgânicos, mas antes outros mecanismos de adsorção (e.g. grupos funcionais). O ensaio executado com as cinzas e mais duas adsorções com C-BA apresentou os resultados ótimos, sendo que o aumento da dosagem ou a realização de mais uma adsorção conduziria a um abaixamento do desempenho observado devido a libertação de compostos orgânicos do carvão para a solução.

Assim, o uso do carvão mais adequado para um processo de remediação por adsorção depende do tipo de efluente e das respetivas características. Deve-se salientar a necessidade de introdução de outros pós-tratamentos para baixar o CQO remanescente, os níveis de pH e de condutividade elétrica, e ainda o conteúdo de sólidos totais para valores que possam estar conforme as indicações legais, antes da descarga nos recursos naturais.

6.4. Conclusões do capítulo

Neste capítulo procedeu-se a uma análise das propriedades e da utilização de carvões de gaseificação com origem biomássica em processos de remediação de efluentes corados e de lixiviado

de aterro. Os carvões abordados foram obtidos de resíduos de acácia (recolhidos no reator e no ciclone de um gaseificador), bagaço de azeitona, e de uma mistura de carvões de natureza lenhocelulósica.

O carvão de acácia recolhido do reator apresentou o melhor desempenho na adsorção instantânea dos corantes AM e LM em solução, sendo desnecessário qualquer pré-tratamento de descontaminação. A justificação mais plausível para este desempenho está ligada à elevada área superficial do carvão. No caso das restantes amostras, a descontaminação prévia e o efeito do tempo de contacto com o adsorvato foram determinantes na melhoria do comportamento durante a retenção dos corantes.

Para a remediação do lixiviado de aterro, o tratamento executado com as cinzas de combustão e a dupla adsorção com o carvão de bagaço de azeitona produziu o resultado ótimo em termos de diminuição do CQO. No entanto, é imprescindível a adoção de outros tratamentos posteriores (e.g. biológicos e filtração) no sentido de atenuar os parâmetros químicos para valores abaixo dos limites legais, a fim de o efluente apresentar características adequadas para a descarga nos recursos aquíferos.

Desta forma, o trabalho demonstrou a possibilidade de valorizar os carvões de gaseificação em processos de remediação de efluentes, evitando o seu encaminhamento para eliminação (aterro) e contribuindo para uma operação de gaseificação mais sustentável, assim como um melhor equilíbrio ambiental.

CAPÍTULO 7 - ESTUDO TECNO-ECONÓMICO PARA UMA PEQUENA UNIDADE DE COGASEIFICAÇÃO

7.1. Introdução

A gaseificação é um processo versátil para o tratamento e conversão de resíduos de natureza orgânica em outros bens de valor acrescentado, assegurando uma gestão mais sustentável tanto para a sociedade como para o ambiente. Entre os bens produzidos inclui-se a energia elétrica e o hidrogénio com aplicações industriais ou para utilização como combustível para a mobilidade [26,298].

Na primeira opção, o gás produto é descontaminado e convertido em energia elétrica para uma rede local ou pública através de sistemas com turbinas a vapor ou de gás, ou com motores a gás acoplados a geradores. Esta conversão pode alcançar eficiências entre 14-30 % [26]. Em Portugal foram contabilizadas quatro unidades de incineração em funcionamento que processam um total de 1052400 t/ano de resíduos (RSU's e resíduos industriais, hospitalares e animais), com capacidade para gerar 75,1 MW_e de energia elétrica. No entanto, não foi identificada nenhuma unidade de gaseificação com esse propósito [4]. Por observação do aumento de produção de energia elétrica a partir de resíduos urbanos e do menor impacto ambiental causado pela gaseificação relativamente à incineração, existe em Portugal uma boa oportunidade para a implantação descentralizada de unidades de gaseificação de RSU's que permitem valorizar esse recurso residual [6].

Por outro lado, o gás produto resultante da gaseificação de resíduos é habitualmente rico em H₂ (9-32 % v/v), que pode ser recuperado para outras aplicações [3,217,299]. Este composto é considerado uma fonte alternativa viável, com um bom poder calorífico em base mássica (120 MJ/kg) e emissões limpas, já consagrado no plano nacional energia e clima para 2030 para ser integrado no sistema energético português [300,301]. O plano prevê uma meta de 2,72 PJ para utilização do hidrogénio no setor dos transportes, assim como a respetiva injeção na rede de gás natural para atenuar as emissões de gases de efeito de estufa [4]. Além disso, o hidrogénio pode ser igualmente admitido na indústria química para produção de álcoois, amónia, aminas e outros produtos com valor [302]. Nos próximos anos prevê-se uma queda do preço do hidrogénio em contraste com o que se espera dos combustíveis fósseis, o que o torna numa fonte energética mais competitiva [303–305]. Considerando a versatilidade de aplicações do produto final, os benefícios ambientais e económicos comparativamente a outras vias de produção (e.g. reforma de gás natural) e a possibilidade de valorização de recursos residuais, a gaseificação mostra-se como uma tecnologia relevante e apelativa para a obtenção de hidrogénio [300,303].

A produção de hidrogénio a partir da gaseificação incorpora etapas como a separação do ar de entrada (nomeadamente de N₂ e outras impurezas), gaseificação, limpeza do gás, reforma do metano e conversão *water-gas shift* (ambos para melhorar o rendimento de produção de hidrogénio através da reação de CH₄ e CO com vapor), e separação final de hidrogénio numa unidade de adsorção por

oscilação de pressão (*pressure-swing adsorption*), de membrana ou de adsorção de gás [298,306–308]. O produto final pode registar uma pureza superior a 99,99 %, que é adequada para utilização em células de combustível para geração de energia elétrica [309].

Os estudos de avaliação tecno-económica permitem aferir a viabilidade de implementação, a otimização dos processos internos e a seleção das melhores estratégias para unidades reais de gaseificação, especialmente para as tecnologias menos maduras [46]. Como referido no Capítulo 2, existem estudos que provaram a viabilidade da gaseificação para produção de energia elétrica a partir de resíduos como as lamas, restos de alimentos e de origem urbana, com alguns a afirmar a obtenção de melhores desempenhos económicos comparativamente à combustão [39,46,47,266]. O investimento total em algumas destas unidades oscilou entre c.a. 220-618000 k€ para potências elétricas de saída entre 17 kW e 16 MW. No entanto, a viabilidade económica poderá ser melhorada através da otimização do poder calorífico das matérias-primas, da eficiência de conversão e dos custos de construção e operação, sendo imprescindível os apoios governamentais para promover e disseminar o processo [47,266].

No que diz respeito às instalações para a produção de hidrogénio, foram igualmente testadas matérias-primas como o carvão fóssil, biomassas e combustíveis originados a partir de resíduos. Para matérias-primas biomássicas, os custos mínimos de produção de hidrogénio oscilaram entre 1,3-10 €/kg e os preços mínimos de venda entre 2,6-4,9 €/kg; para os CDR's, os custos de produção variaram entre 3,9-4,9 €/kg. Estes valores foram determinados considerando diferentes configurações para o gaseificador (e.g. leito fluidizado, leito arrastado e reforma melhorada por sorção) e produção de outros produtos adicionais para além do hidrogénio (e.g. energia elétrica e etanol). Algumas destas unidades foram concebidas para capacidades de produção de hidrogénio entre 28-18900 kg/h, com investimentos iniciais reportados a oscilar entre 121-541 M€ [11,160–163].

De acordo com a presente pesquisa bibliográfica, existem poucas análises tecno-económicas sobre gaseificação com produção de energia elétrica ou hidrogénio a partir da combinação de RSU's, RCD's, lamas e outros combustíveis oriundos de resíduos. Esta perspetiva inovadora apresenta um interesse crescente devido ao elevado fluxo de resíduos gerados e ao papel importante do hidrogénio no setor energético, que se adivinha num futuro próximo.

No presente capítulo pretende-se examinar a viabilidade económica de uma pequena instalação de gaseificação para processar resíduos de lamas e CSR's preparados a partir de RSU's e RCD's, tendo em conta dois cenários possíveis para os produtos finais: produção de energia elétrica, e produção de hidrogénio. Os resultados experimentais obtidos no Capítulo 5 a respeito das misturas com lamas e CSR's servirão como suporte de informação para a realização do estudo. Como não houve possibilidade de se realizar ensaios de remediação de efluentes com os carvões da gaseificação de CSR's e lamas e de validar a semelhança dos resultados com os dos carvões biomássicos utilizados nos testes de adsorção do Capítulo 6, não se procedeu a um estudo de viabilidade económica focado na valorização dos primeiros carvões para a remediação de efluentes.

7.2. Materiais e métodos

A metodologia seguida para a execução do estudo de viabilidade tecno-económica divide-se nas seguintes partes fundamentais:

- definição dos esquemas de processo e das hipóteses iniciais para os cenários de estudo;
- análise do balanço mássico e energético da unidade;
- determinação das receitas e despesas associadas à implementação e operação da unidade;
- cálculo de indicadores económicos para a avaliação de viabilidade;
- análise de sensibilidade à viabilidade com variação de alguns parâmetros económicos de entrada, para apurar os que são mais influentes.

Nas próximas secções descreve-se em pormenor cada passo da metodologia.

7.2.1. Descrição geral da unidade e hipóteses assumidas

A unidade foi projetada para processar uma mistura com lama e CSR derivado de frações orgânicas de RSU's e RCD's, com um fluxo mássico de entrada de 883 kg/h (i.e. 500 kg/h de CSR combinado com 383 kg/h de lama bruta), um tempo de operação de 7500 h/ano, e um período de vida expetável de 25 anos [39,46]. Os fluxos seleccionados para os resíduos foram estabelecidos de forma a gerar uma mistura constituída por 90 % m/m de CSR e 10 % m/m de lama a ser admitida no gaseificador, após a pré-secagem da lama. Esta mistura é idêntica à mistura M5 que foi usada nos testes de gaseificação apresentados no Capítulo 5. Dado que não houve possibilidade de se realizar ensaios com esta mesma mistura a uma escala industrial, optou-se por aproveitar os resultados à escala piloto obtidos no capítulo referido; no entanto, a passagem para uma escala maior pode eventualmente conduzir a algumas alterações na composição do gás, nos parâmetros operacionais e no desempenho do processo. A composição dos componentes individuais de CSR e de lama foi assumida como sendo invariável ao longo do ano, embora na prática possam ocorrer algumas alterações por motivos sazonais.

Foram propostos dois cenários para a configuração da planta, tendo em conta o tipo de produto final a ser gerado:

- cenário A: produção de energia eléctrica;
- cenário B: produção de hidrogénio.

Também se admitiu que parte do syngas foi aproveitado para gerar energia eléctrica para autoconsumo da unidade. Na Figura 7.1 apresentam-se os diagramas de processos para cada cenário, incluindo a identificação de algumas variáveis usadas no estudo do balanço mássico e energético.

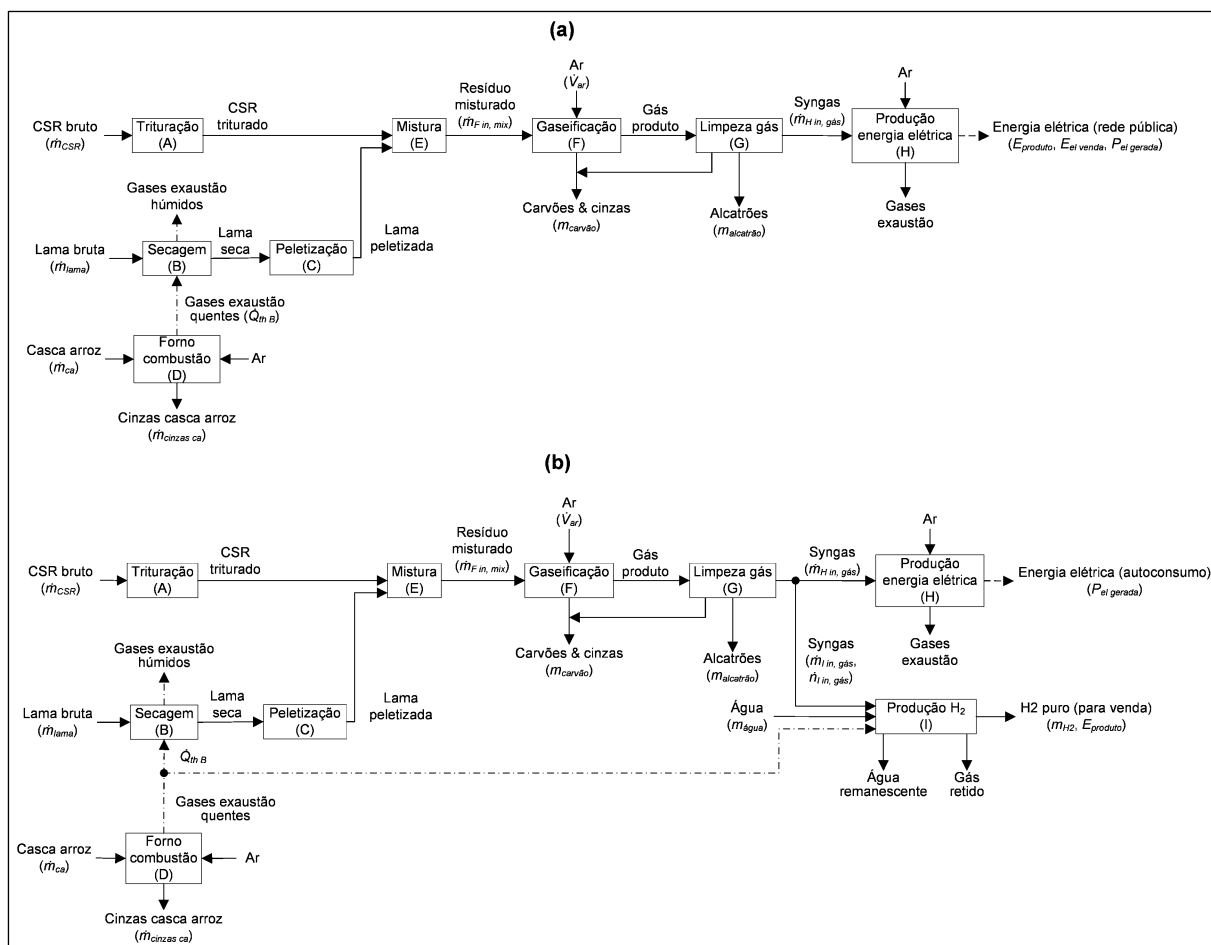


Figura 7.1 - Cenários para a configuração da instalação de gaseificação de pequena escala: (a) cenário A com produção de energia elétrica; (b) cenário B com produção de hidrogénio.

A parte comum de ambos os cenários é constituída pelos seguintes processos:

- trituração (A): o CSR é inicialmente sujeito a um processo de redução de tamanho das partículas para que possam ser admitidas no gaseificador (<4 cm);
- secagem (B): para remover o excesso de água na lama bruta, o resíduo é conduzido para um secador de tambor rotativo de forma a baixar o conteúdo de humidade até valores inferiores a 8 % m/m bh, que se consideram apropriados para a gaseificação [38]. O tambor é aquecido a c.a. 150 °C através de uma circulação direta dos gases de exaustão produzidos no forno de combustão;
- peletização (C): a lama seca é agregada em péletes cilíndricos com um tamanho adequado para o gaseificador (c.a. 2 cm);
- forno de combustão (D): providencia o calor necessário para as etapas de secagem da lama e de produção de H₂ através da queima de biomassa, transferindo-o para os gases de exaustão que se comportam como o meio de transmissão térmica. Para este fim, são usados resíduos de casca de arroz como matéria-prima para mitigar as emissões de carbono no processo;
- mistura (E): o CSR triturado e os péletes de lama são combinados e homogeneizados para produzir a mistura final para gaseificação;

- gaseificação (F): a mistura anterior é convertida em gás num reator do tipo *downdraft* a 700-800 °C, utilizando o ar como agente oxidante. As reações termoquímicas de combustão providenciam o calor necessário para garantir a sustentabilidade térmica do processo [160]. Os subprodutos sólidos (carvões e cinzas) são continuamente retirados do reator para evitar obstruções e diminuição da eficiência;
- limpeza do gás produto (G): este sistema inclui um ciclone e um filtro (para reter partículas sólidas), uma unidade de fracionamento térmico (para abater alcatrões de maior peso e convertê-los em hidrocarbonetos mais leves com um eventual valor acrescentado) e um *wet scrubber* (para condensar o vapor presente no gás e remover partículas residuais, alcatrões voláteis e outros contaminantes vestigiais como NH₃, HCl e H₂S). Esta limpeza remove outros compostos tóxicos eventualmente gerados pelas frações plásticas presentes no CSR, contribuindo para que o syngas final apresente uma qualidade apropriada para ser admitido nos módulos processuais seguintes [39]. O efluente gerado pelo *wet scrubber* pode eventualmente ser tratado numa unidade de tratamento dedicada. Um esquema-síntese com a constituição e os fluxos deste módulo de limpeza do gás produto é ilustrado na Figura 7.2;

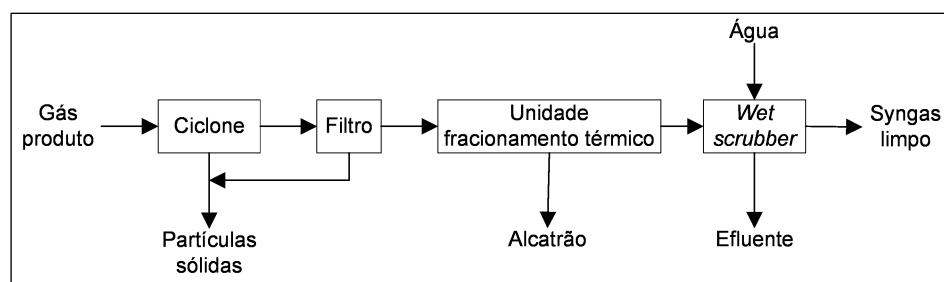


Figura 7.2 - Composição e fluxos do módulo de limpeza do gás produto (módulo G).

- produção de energia elétrica (H): o syngas é queimado num motor de combustão interna acoplado a um gerador para produzir energia elétrica.

Um dos propósitos importantes da unidade de gaseificação em análise consiste na valorização energética de um fluxo residual de lama, evitando o respetivo encaminhamento para destinos mais desvantajosos como o aterro, a incineração e a utilização para fins agrícolas. Este resíduo de lama requer uma quantidade significativa de calor a ser produzido pelo forno de combustão (módulo D) para a remoção da humidade impregnada antes da gaseificação, mas a utilização de recursos fósseis como o carvão e o gás natural tornariam a solução menos sustentável do ponto de vista ambiental. Assim, seleccionou-se um resíduo de casca de arroz resultante de atividades agrícolas colaterais para o fornecimento de calor para o forno, o qual apresenta dois pontos fortes relevantes: (i) a pegada carbónica originada após combustão regista um impacto ambiental menor, já que o carbono libertado é de origem

biogénica; (ii) a utilização da casca de arroz possibilita a valorização de um resíduo de baixo custo em calor útil para o processo, melhorando a sustentabilidade global de toda a instalação.

No caso do cenário A, parte da energia elétrica gerada é usada para autoconsumo enquanto a restante fração se destina para ser comercializada na rede elétrica. Por sua vez, toda a energia produzida no cenário B é usada para alimentar a instalação, sendo o syngas remanescente encaminhado para o módulo de produção de H₂. Este último é composto pelos subprocessos identificados na Figura 7.3, onde se identificam algumas das variáveis aplicadas no balanço mássico e energético.

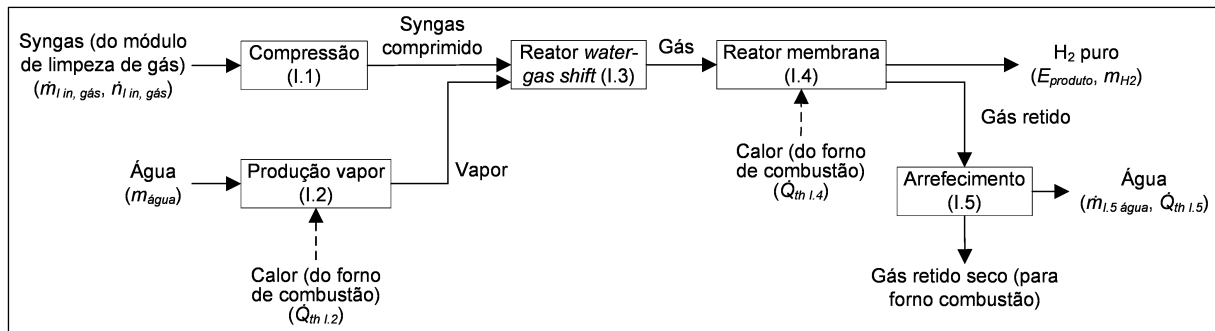


Figura 7.3 - Subprocessos do módulo de produção de H₂ (I) pertencente ao cenário B.

Na lista seguinte apresenta-se uma descrição sucinta dos subprocessos que integram o módulo de produção de H₂:

- compressão (I.1): o syngas é comprimido a 2,5 MPa para ser admitido nos reatores *water-gas shift* e de membrana, garantindo o respetivo funcionamento nas condições normais. O compressor é do tipo multi-estágio, com 9 estágios de compressão [309,310];
- produção de vapor (I.2): a água de entrada é descontaminada num tanque de desionização preenchida com um leito de resina, que evita possíveis obstruções e corrosão nos dispositivos. Posteriormente, essa água é encaminhada para uma caldeira aquecida pelos gases de exaustão do forno de combustão (D), resultando daqui vapor a 400 °C necessário para os reatores *water-gas shift* e de membrana [309,311];
- reator *water-gas shift* (I.3): uma vez que o syngas é rico em CO (6-13 % v/v) e com vista a melhorar a eficiência de produção de H₂, o CO é combinado com o vapor produzido no submódulo I.2 através da reação definida na Equação (24) [19,312,313].



A conversão decorre a alta pressão e temperatura (2,5 MPa e 400 °C, respetivamente), assim como na presença de um catalisador à base de Fe. À reação é acrescentado um excesso de vapor para se obter razões molares H₂O:CO entre 2-3, em regime de equilíbrio [307,309,311,314]. A modelação da reação no estudo foi realizada considerando a respetiva estequiometria química e a aplicação de

um rendimento de conversão de CO (η_{CO}), definido como a fração molar de CO total que entra no reator e que é efetivamente convertida por meio da reação *water-gas shift*;

- reator de membrana (I.4): a conversão do CH₄ presente no syngas em H₂, assim como a separação deste gás da corrente gasosa são efetuadas neste módulo. A reação de reforma metano-vapor é utilizada para gerar mais H₂ através da Equação (25) [313].



O vapor remanescente do reator *water-gas shift* é usado para desencadear esta reação que ocorre num leito catalítico compactado à base de Ni [309,310].

Numa fase posterior, o H₂ existente no gás é separado por uma membrana construída com uma liga de paládio-prata (Pd₂₃Ag) que facilita a passagem daquele componente e melhora a estabilidade mecânica do dispositivo [309]. O H₂ recuperado apresenta um grau de pureza superior a 99,99 %, enquanto o gás restante (ou gás retido) é encaminhado para o módulo de arrefecimento (I.5). Este gás retido é constituído por N₂, CO₂ e H₂O, e também eventuais vestígios de CO e CH₄ que não foram totalmente convertidos nos estágios anteriores [309,315]

Toda a operação é desencadeada a 575 °C e 2,5 MPa para melhorar o grau de permeabilidade da membrana ao H₂ e para providenciar o calor necessário à reação endotérmica de reforma metano-vapor [309]. O nível de maturidade tecnológica (*technology readiness level*, TRL) do reator de membrana encontra-se estimada em 4 (i.e. tecnologia validada em laboratório), de acordo com a descrição providenciada por Shafiee et al. [313];

- arrefecimento (I.5): os vestígios de CO e CH₄ contidos no gás retido devem ser eliminados devido à natureza tóxica e à forte contribuição para o efeito de estufa. Esta operação é efetuada através do encaminhamento do gás para o forno de combustão, mas em primeiro lugar é necessário retirar o vapor/água residual presente [316]. Assim, é incorporada uma etapa intermédia de arrefecimento do gás no presente módulo para condensar e separar a água.

O H₂ puro final que sai do reator de membrana pode ser armazenado ou injetado numa rede de condutas para ser vendido como combustível ou um produto químico intermediário.

Existem vários subprodutos gerados pelos processos integrados na instalação e que incluem os carvões e cinzas do forno de combustão e do gaseificador, assim como partículas sólidas, alcatrões e água contaminada resultantes da descontaminação do gás produto ou proveniente do arrefecimento do gás retido (módulos G e I.5). Os gases de combustão produzidos no forno são direcionados para a atmosfera.

Dado que a combustão de biomassa e a gaseificação da mistura residual possibilitou uma redução significativa do seu volume sob a forma de carvões, partículas sólidas e cinzas finais, assumiu-se que estes seriam encaminhados para aterro. Contudo, alguns destes resíduos poderão ser avaliados de forma

a se estabelecer outros destinos de valorização, como a produção de materiais cerâmicos, catalisadores e adsorventes de contaminantes [45,183,317].

A água residual gerada pelo *wet scrubber* do módulo de limpeza do gás (G) pode se remetida para uma estação de tratamento dedicada, enquanto a água recuperada no módulo de arrefecimento poderá recircular para o *wet scrubber* ou para o módulo de produção de vapor (I.2). À partida, estas possíveis utilizações não irão causar problemas nos processos porque a água de entrada foi previamente desionizada no módulo de produção de vapor (I.2).

Os gases de exaustão do forno detêm uma importante fração de carbono oriunda de frações de natureza biológica, designadamente os resíduos de madeira e de casca de arroz. Por outro lado, os materiais poliméricos que compõem o CSR libertam carbono de origem fóssil. Mesmo assim, é expetável que o impacto ambiental provocado pela mistura da lama com CSR seja globalmente menor comparativamente ao uso de outras matérias-primas puramente fósseis na unidade de gaseificação.

7.2.2. Balanço mássico e energético

A determinação do balanço de massa e de energia associado aos fluxos internos, à entrada e à saída da unidade foi realizada através de uma modelação matemática e desenvolvida numa folha de cálculo [160].

Para o cenário A, o caudal mássico da mistura de CSR + lama seca à entrada do gaseificador ($\dot{m}_{F\ in,\ mix}$, em kg/s) foi calculado pela Equação (26).

$$\dot{m}_{F\ in,\ mix} = \dot{m}_{CSR} + \frac{1-x_{humidade\ lama,\ i}}{1-x_{humidade\ lama,\ f}} \dot{m}_{lama} \quad (26)$$

Aqui, \dot{m}_{CSR} e \dot{m}_{lama} são os caudais mássicos de CSR e de lama brutos que entram na unidade (kg/s), e $x_{humidade\ lama,\ i}$ e $x_{humidade\ lama,\ f}$ são as frações mássicas de humidade presentes na lama bruta e após a secagem, respetivamente.

As massas de carvão e de alcatrão produzidos na gaseificação ($m_{carvão}$ e $m_{alcatrão}$, em kg/ano) foram determinadas pelas Equações (27) e (28).

$$m_{carvão} = Y_{carvão} \cdot \dot{m}_{F\ in,\ mix} \cdot t_{operação} \quad (27)$$

$$m_{alcatrão} = Y_{alcatrão} \cdot \dot{m}_{F\ in,\ mix} \cdot t_{operação} \quad (28)$$

Nestas expressões, $\dot{m}_{F\ in,\ mix}$ é o caudal mássico de mistura residual na entrada do gaseificador (kg/s), $Y_{carvão}$ e $Y_{alcatrão}$ são as produções mássicas de carvão e de alcatrão determinadas nos testes experimentais (kg/kg mistura), e $t_{operação}$ corresponde ao tempo de operação anual da unidade (s/ano).

O fluxo mássico de syngas destinado à produção de energia elétrica ($\dot{m}_{H\ in, \ g\acute{a}s}$, em kg/s) foi apurado através da Equação (29).

$$\dot{m}_{H\ in, \ g\acute{a}s} = \dot{m}_{F\ in, \ mix}(Y_{g\acute{a}s} \cdot \rho_{g\acute{a}s} - Y_{alcatr\acute{a}o}) \quad (29)$$

$Y_{g\acute{a}s}$ representa a produção de gás produto no gaseificador (m^3/kg mistura) e $\rho_{g\acute{a}s}$ a massa volúmica do gás (kg/m^3), ambos estimados nos testes de cogaseificação.

A potência elétrica total consumida pela unidade ($P_{el\ consumida}$, em W) resultou da soma dos valores consumidos pelos componentes individuais existentes em cada módulo. Estes valores individuais foram deduzidos a partir de dados energéticos sobre equipamentos pesquisados, e em alguns casos estimados por proporcionalidade de escala relativamente a dados de referência. Na Tabela D. 1 do Anexo D sintetizam-se as potências elétricas determinadas para cada um dos módulos incorporados em ambos os cenários A e B.

A potência térmica necessária para secar a lama ($\dot{Q}_{th\ B}$, em W) foi estimada a partir do fluxo de calor sensível da lama desde 298 K até 423 K ($\dot{Q}_{sens\ ível\ lama}$, em W), e do fluxo de calor latente para evaporar a humidade nela existente ($\dot{Q}_{latente\ \acute{a}gua}$, em W) para alcançar um teor final de humidade de 8,4 % m/m bh (valor obtido nos testes de cogaseificação). A expressão deduzida encontra-se na Equação (30).

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{th\ B} &= \dot{Q}_{sens\ ível\ lama} + \dot{Q}_{latente\ \acute{a}gua} = \\ &= \dot{m}_{lama} \left(c_{p\ lama} (T_{B\ lama, \ f} - T_{B\ lama, \ i}) + L_{\acute{a}gua} \left(x_{humidade\ lama, \ i} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \frac{1 - x_{humidade\ lama, \ i}}{1 - x_{humidade\ lama, \ f}} x_{humidade\ lama, \ f} \right) \right) \end{aligned} \quad (30)$$

Nesta equação, $c_{p\ lama}$ é o calor específico da lama bruta (J/(kg.K)), $T_{B\ lama, \ i}$ e $T_{B\ lama, \ f}$ são as temperaturas da lama antes e depois da secagem no módulo B (em K), e $L_{\acute{a}gua}$ o calor latente da água (J/kg). Por seu turno, o calor específico da lama $c_{p\ lama}$ foi estimado pela Equação (31) para uma temperatura ambiente de 25 °C [318].

$$c_{p\ lama} = 4184 x_{humidade\ lama, \ i} + 1516(1 - x_{humidade\ lama, \ i}) \quad (31)$$

A massa de casca de arroz para gerar calor no forno do módulo D (m_{ca} , em kg/ano) e a quantidade de cinzas produzidas ($m_{cinzas\ ca}$, em kg/ano) foram calculadas pelas Equações (32) e (33).

$$m_{ca} = \frac{\dot{Q}_{th\ B} \cdot t_{operação}}{PCI_{ca} \cdot \eta_{th\ B+D}} \quad (32)$$

$$m_{cinzas\ ca} = m_{ca} \cdot x_{cinzas\ ca} \quad (33)$$

Aqui, PCI_{ca} é o poder calorífico inferior da casca de arroz (J/kg bh), $\eta_{th\ B+D}$ é a eficiência térmica do secador combinado com o forno de combustão (módulos B e D), e $x_{cinzas\ ca}$ é a fração mássica de cinza contida na casca de arroz.

A potência térmica produzida pelo gaseificador ($P_{th\ F}$, em W) e a potência elétrica debitada pelo gerador ($P_{el\ gerada}$, em W) foram dadas pelas Equações (34) e (35).

$$\dot{Q}_{th\ F} = \dot{m}_{F\ in, mix} \cdot Y_{gás} \cdot PCI_{gás} \cdot \eta_{th\ F} \quad (34)$$

$$P_{el\ gerada} = \frac{\dot{m}_{H\ in, gás} \cdot PCI_{gás} \cdot \eta_{el\ H}}{\rho_{gás}} \quad (35)$$

Aqui, $PCI_{gás}$ é o poder calorífico inferior do gás apurado experimentalmente (em J/m³), e $\eta_{th\ F}$ e $\eta_{th\ H}$ são os rendimentos térmicos do gaseificador e do módulo de produção de energia elétrica (módulos F e H, respetivamente).

A energia elétrica disponível para venda e injeção na rede pública ($E_{el\ venda}$, em J/ano) foi determinada pela Equação (36), tendo em conta que parte do total produzido foi utilizada na própria unidade.

$$E_{el\ venda} = t_{operação} (P_{el\ gerada} - P_{el\ consumida}) \quad (36)$$

No cenário B, parte do syngas produzido foi usada para gerar energia elétrica para a própria instalação, enquanto que a remanescente foi direcionada para a produção de H₂. Os caudais mássico e molar de syngas para este último propósito ($\dot{m}_{I\ in, gás}$ e $\dot{n}_{I\ in, gás}$, respetivamente em kg/s e mol/s) foram determinados através das Equações (37) e (38).

$$\dot{m}_{I\ in, gás} = \dot{m}_{F\ in, mix} (Y_{gás} \cdot \rho_{gás} - Y_{alcatrão}) - \frac{P_{el\ consumida} \cdot \rho_{gás}}{PCI_{gás} \cdot \eta_{el\ H}} \quad (37)$$

$$\dot{n}_{I\ in, gás} = \dot{m}_{I\ in, gás} \cdot M_{gás} \quad (38)$$

Nestas expressões, $M_{gás}$ corresponde à massa molar do syngas.

A massa de água anual requerida para o módulo de produção de H₂ ($m_{água}$, em kg/ano) assumindo uma razão molar vapor:CO de $R_{H_2O:CO} = 2$ foi deduzida pela Equação (39) [307].

$$m_{água} = R_{H_2O:CO} \cdot x_{CO, gás} \cdot \dot{n}_{I\ in, gás} \cdot M_{água} \cdot t_{operação} \quad (39)$$

A variável $x_{CO, gás}$ representa a fração volumétrica de CO na corrente de gás e $M_{água}$ a massa molar da água (kg/mol).

Os catalisadores utilizados nos reatores *water-gas shift* e de membrana são substituídos periodicamente devido ao efeito da degradação com o uso. Essa substituição correspondeu à introdução

dos catalisadores a uma razão equivalente a $1,56 \times 10^{-7}$ kg/mol gás e $1,82 \times 10^{-7}$ kg/mol gás, respetivamente [309,310].

A massa anual de H₂ produzido (m_{H_2} , em kg/ano) foi apurada considerando uma eficiência de conversão do CO no reator *water-gas shift* de $\eta_{CO} = 0,79$, assim como eficiências de conversão do CH₄ e de recuperação do H₂ no reator de membrana de $\eta_{CH_4} = 0,89$ e $\eta_{H_2} = 0,96$, respetivamente [309,311]. A Equação (40) apresenta a expressão completa que foi deduzida para o cálculo da referida massa a partir das eficiências e das reações químicas que conduzem os processos nos reatores representadas nas Equações (24) e (25).

$$m_{H_2} = t_{operação} \cdot M_{H_2} \cdot \eta_{H_2} \cdot \dot{n}_{in, gás} (x_{H_2, gás} + \eta_{CO} \cdot x_{CO, gás} + 3 \eta_{CH_4} \cdot x_{CH_4, gás}) \quad (40)$$

Na expressão, M_{H_2} é a massa molar do H₂ (kg/mol), e $x_{H_2, gás}$, $x_{CO, gás}$ e $x_{CH_4, gás}$ são as frações volumétricas de H₂, CO e CH₄ presentes na corrente gasosa.

A potência térmica para gerar vapor de água para o reator *water-gas shift* ($\dot{Q}_{th\ 1.2}$, em W) é determinada através dos valores de entalpia da água nos estados inicial (líquido) e final (vapor), durante o processo de aquecimento. Como aproximação, esta potência térmica foi calculada através dos fluxos de calor sensível ($\dot{Q}_{sensível\ água}$ e $\dot{Q}_{sensível\ vapor}$, em J/s) e latente ($\dot{Q}_{latente\ água}$, em J/s) para aquecer a água desde a temperatura ambiente ($T_{1.2i} = 25$ °C) até à temperatura final de $T_{1.2f} = 420$ °C (considerando um excesso de 20 °C para simular eventuais perdas térmicas no processo) [309,311]. Além disso, admitiu-se a produção de uma potência térmica adicional para o reator de membrana ($\dot{Q}_{th\ 1.4}$, em W) de modo a elevar a temperatura até $T_{1.4f} = 595$ °C (com um excesso de 20 °C incluído) [309]. Esta potência foi apurada através dos fluxos de calor sensível associados a cada componente presente no gás que ali entra. Os resultados para as potências térmicas $\dot{Q}_{th\ 1.2}$ e $\dot{Q}_{th\ 1.4}$ encontram-se nas Equações (41) e (42) [38].

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{th\ 1.2} &= \dot{m}_{água} (h_{T\ 1.2,f} - h_{T\ 1.2,i}) \approx \\ &\approx \dot{Q}_{sensível\ água} + \dot{Q}_{latente\ água} + \dot{Q}_{sensível\ vapor} = \\ &= \dot{m}_{água} (c_p\ água (373 - T_{1.2, i}) + L_{água} + c_p\ vapor (T_{1.2, f} - 373)) \end{aligned} \quad (41)$$

$$\dot{Q}_{th\ 1.4} = (T_{1.4, f} - T_{1.4, i}) \cdot \sum (c_p\ i \cdot \dot{n}_i) \quad (42)$$

Nas expressões, $\dot{m}_{água}$ é o caudal mássico de água (kg/s), $h_{T\ 1.2, i}$ e $h_{T\ 1.2, f}$ correspondem às entalpias da água nos estados inicial (líquido) e final (vapor) expressos em J/kg, $c_p\ água$ e $c_p\ vapor$ os calores específicos da água nos estados líquido e gasoso (J/(kg.K)), $T_{1.2, i}$ e $T_{1.2, f}$ as temperaturas do fluxo de água inicial e final no reator *water-gas shift* (K), $T_{1.4, i}$ e $T_{1.4, f}$ as temperaturas inicial e final da corrente de gás no reator de membrana (K), $c_p\ i$ e \dot{n}_i o calor específico e o caudal molar do componente i na corrente gasosa, respetivamente (J/(kg.K) e mol/s), onde i representa os gases individuais CO₂, N₂, H₂, CH₄, CO

e H₂O.

A massa total de casca de arroz para alimentar o forno (m_{ca} , em kg/ano) é agora usada não só para produzir calor para o secador (módulo B), mas também vapor (módulo I.2) e para aquecer o reator de membrana (módulo I.4). Esta massa foi calculada através da Equação (43).

$$m_{ca} = t_{operação} \left(\frac{\dot{Q}_{thB}}{PCI_{ca} \cdot \eta_{thB+D}} + \frac{\dot{Q}_{thI.2+PthI.4}}{PCI_{ca}} \right) \quad (43)$$

A potência térmica expelida pelo módulo de arrefecimento do gás I.5 ($\dot{Q}_{thI.5}$, em W) resultou do fluxo de calor sensível do gás e latente da água incorporada, como se refere na Equação (44).

$$\dot{Q}_{thI.5} = (T_{I.5, f} - T_{I.5, i}) \cdot \sum (c_{p,i} \cdot \dot{n}_i) + L_{água} \cdot \dot{m}_{I.5 \text{ água}} \quad (44)$$

Na expressão, $T_{I.5, i}$ e $T_{I.5, f}$ são as temperaturas inicial e final do fluxo gasoso no módulo (K), e $\dot{m}_{I.5 \text{ água}}$ é o caudal mássico de água removido pelo módulo (kg/s).

A avaliação do desempenho da instalação em termos de conversão de energia ($\eta_{instalação}$) foi efetuada através do resultado da Equação (45) [162,163].

$$\eta_{instalação} = \frac{E_{produto}}{PCI_{lama} \cdot m_{lama \text{ bs}} + PCI_{CSR} \cdot m_{CSR \text{ bs}} + PCI_{ca} \cdot m_{ca \text{ bs}}} \quad (45)$$

Aqui, $E_{produto}$ é a energia anual contida no produto final (energia elétrica ou H₂), PCI_{lama} e PCI_{CSR} são os poderes caloríficos da lama e do CSR (J/kg bs), e $m_{lama \text{ bs}}$, $m_{CSR \text{ bs}}$ e $m_{ca \text{ bs}}$ são, respetivamente, as massas anuais de lama, CSR e casca de arroz admitidas na unidade, em base seca (kg/ano bs).

Na Tabela D. 2 do Anexo D faz-se uma síntese dos valores para as variáveis definidas no balanço mássico e energético, com algumas retiradas da literatura e outras dos resultados experimentais dos testes de cogaseificação.

7.2.3. Determinação das receitas e despesas da unidade

As fontes de receita assumidas traduziram-se num valor cobrado pelo tratamento dos resíduos recebidos e no preço de venda do produto final (energia elétrica ou hidrogénio).

No primeiro caso, o valor assumido foi de 0,05 €/kg de resíduo tratado, sendo inferior a alguns preços praticados em Portugal entre 0,060-0,075 €/kg [319,320]. Os preços de venda de energia elétrica e de hidrogénio foram considerados iguais a 0,092 €/kWh) e 3,95 €/kg para os cenários A e B, respetivamente [303,321].

A despesa global é constituída pela fração capital ($C_{capital}$, em €) e pela fração operacional ($C_{operacional}$, em €/ano). A primeira refere-se a todo o investimento inicial a aplicar na instalação, designadamente aos custos com os equipamentos adquiridos e com as atividades relacionadas com o levantamento e operação da instalação (projeto, construção e preparação para o arranque efetivo); no caso da segunda estão incorporadas todas as despesas com os recursos materiais e humanos necessários ao funcionamento da unidade, ao longo do ano.

Na despesa capital, o custo dos equipamentos ($C_{equipamentos}$, em €) foi obtido a partir de literatura diversa e atualizados para o ano de 2019², tendo em conta os índices do Eurostat para os preços de produção na indústria [6,322]. Na Equação (46) encontra-se a fórmula usada para se proceder à atualização dos custos (C_{atual} , em €) [38].

$$C_{atual} = C_{antigo} \frac{I_{PP \text{ atual}}}{I_{PP \text{ antigo}}} \quad (46)$$

Na expressão, C_{antigo} é o custo do equipamento no ano antigo ou original (€), e $I_{PP \text{ atual}}$ e $I_{PP \text{ antigo}}$ são os índices dos preços de produção do Eurostat no ano atual e antigo, respetivamente.

Os preços obtidos através da expressão anterior foram em seguida ajustados às capacidades de processamento de cada equipamento integrado na unidade ($C_{equipamento \ i}$), sendo calculados através da Equação (47) [46,47].

$$C_{equipamento \ i} = C_{referência \ i} \left(\frac{S_{equipamento \ i}}{S_{referência \ i}} \right)^n \quad (47)$$

Na expressão, $C_{referência \ i}$ é o custo de referência do equipamento i (€) retirado da literatura, $S_{equipamento \ i}$ e $S_{referência \ i}$ referem-se às capacidades de processamento do equipamento dimensionado para a unidade e de referência, respetivamente (e.g. caudal mássico, caudal molar e potência térmica), e n corresponde ao fator de escala associado ao equipamento. Na Tabela D. 3 do Anexo D indicam-se as capacidades de processamento e os preços dos equipamentos (expondo-se os valores de referência e os valores ajustados para a unidade), assim como os fatores de escala e de atualização de preços ($I_{PPI \text{ atual}} / I_{PPI \text{ antigo}}$) que foram considerados.

O custo capital com as atividades ($C_{atividades}$, em €) foi determinado a partir da soma de percentagens diferentes de incremento em relação ao custo total dos equipamentos, onde cada percentagem corresponde a uma despesa associada a uma atividade específica como o projeto, construção, serviços ou a introdução de outros recursos na unidade. As percentagens estabelecidas para o cálculo encontram-se na Tabela D. 4 do Anexo D.

Assim, o custo capital global ($C_{capital}$, em €) resultou da soma do custo dos equipamentos ($C_{equipamentos}$, em €) com o custo das atividades ($C_{atividades}$, em €), incrementado por uma percentagem

² Corresponde ao ano em que o estudo económico foi elaborado.

relativa à colocação da instalação em funcionamento (10 %) de acordo com a Equação (48) [39].

$$C_{capital} = 1,1(C_{equipamentos} + C_{atividades}) \quad (48)$$

Por seu turno, o custo operacional ($C_{operacional}$, em €/ano) integra as despesas com os funcionários, despesas de operação e manutenção da instalação, limpeza do gás produto, outras matérias-primas (biomassa para produção de calor e água para produção de vapor), taxas associadas à recepção dos resíduos e aterro dos subprodutos, e catalisadores requeridos pelos reatores para a obtenção de H₂. Estas despesas foram atualizadas para o ano corrente (2019) usando a mesma metodologia anterior para os custos dos equipamentos, sempre que necessário. Na Tabela D. 5 do Anexo D discriminam-se os valores assumidos para o cálculo do custo operacional.

7.2.4. Indicadores económicos de viabilidade

A viabilidade económica de cada cenário foi analisada a partir de três indicadores: VAL, TIR e período de retorno do investimento (PRI). O cenário é admitido como viável quanto o VAL é positivo após o período de vida expetável para a unidade (25 anos). O VAL foi obtido com a Equação (49), considerando uma taxa de juro de 10 % para a atualização dos preços em cada ano [39,46,161,323].

$$VAL = \sum_{k=1}^{25} \left(\frac{R_{total} - C_{operacional}}{(1+i)^k} \right) - C_{capital} \quad (49)$$

Na expressão, k corresponde ao índice do ano, R_{total} à receita total anual (€/ano), e i a taxa de juro.

Quando diversos cenários apresentaram viabilidade económica para concretização, a seleção do melhor foi efetuada através da análise do TIR e do PRI. O primeiro foi determinado matematicamente a partir da taxa de juro que produz um VAL nulo, enquanto o segundo correspondeu ao período (em anos) a partir do qual o VAL se tornou positivo. Assim, o cenário mais atrativo correspondeu ao que regista o TIR mais elevado e o PRI mais baixo [39,323].

7.2.5. Análise de sensibilidade à viabilidade económica

As variações e incertezas associadas a algumas variáveis económicas presentes nas despesas capitais e operacionais podem afetar os indicadores económicos introduzidos anteriormente, e dessa maneira também a viabilidade da unidade. Para avaliar esta influência foi conduzida uma análise de sensibilidade ao TIR e PRI através da variação das seguintes variáveis de entrada, dentro de um intervalo de ± 20 % em relação aos valores nominais de referência: preço de venda do produto final, despesa

capital, despesa operacional e capacidade de processamento da unidade. Este conjunto de variáveis foi também usado em outros estudos económicos [11,46,47,160,163,266].

7.3. Resultados e discussão

Os resultados alcançados ao longo do estudo e a respetiva discussão encontram-se divididos em quatro secções fundamentais, que se apresentam a seguir:

- análise técnica e energética da operação da unidade de gaseificação nos dois cenários de estudo;
- receitas e despesas totais geradas;
- análise da viabilidade económica para cada cenário de estudo;
- análise de sensibilidade à viabilidade económica dos cenários.

7.3.1. Avaliação técnica da operação da unidade

Os fluxos de matérias-primas à entrada e de produtos à saída, assim como os valores de eficiência energética global para cada cenário encontram-se resumidos na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Fluxos de matérias-primas e de produtos na unidade, para cada cenário de estudo.

Tipo de fluxo	Descrição do fluxo	Cenário A	Cenário B
Entrada	Massa CSR (t/ano)	3750	3750
	Massa lama (t/ano)	2870	2870
	Massa biomassa (t/ano)	598	1408
	Massa água (kg/ano)	-	2764
	Massa catalisador - reator <i>water-gas shift</i> (kg/ano)	-	92
	Massa catalisador - reator de membrana (kg/ano)	-	11
Saída	Massa gás produto (t/ano)	13,662	13,662
	Energia elétrica - total produzido (MWh/ano)	3838	808
	Energia elétrica - total consumido (MWh/ano)	551	808
	Energia elétrica - total exportado (MWh/ano)	3287	-
	Massa de H ₂ (t/ano)	-	269
	Massa de contaminantes gasosos (alcatrão e HCl) (t/ano)	82	82
	Massa de carvões/cinzas (t/ano)	540	658
	Massa de água (após arrefecimento do vapor) (t/ano)	-	1566
Eficiência de conversão energética (%)		13	32

De acordo com estes resultados, o cenário B com produção de H₂ requereu mais recursos materiais

que se traduziu em mais biomassa para produção de calor destinado não só à secagem da lama, mas também para a produção do vapor necessário para as reações nos reatores *water-gas shift* (submódulo I.3) e de membrana (submódulo I.4). Como a necessidade de biomassa foi 2,4 vezes superior à do cenário A, a produção de carvões e cinzas foi também maior (+22 %). No cenário A, verificou-se que 86 % da energia elétrica produzida se encontrava disponível para injeção na rede pública. O cenário B registou um maior consumo de energia elétrica devido ao compressor e bomba de água localizados no módulo de produção de H₂ (+47 %).

A eficiência de conversão do vapor de água nos reatores *water-gas shift* e de membrana alcançou 43 %. Dado que a água expelida pelos módulos foi inicialmente descontaminada por desionização, ela pode ser recuperada para uma nova etapa de produção de vapor de forma a otimizar os custos globais e melhorar a respetiva conversão.

A eficiência de conversão energética foi significativamente alta no cenário B (32 %), evidenciando que a transferência de energia entre os fluxos de entrada (resíduos e calor) e o produto final (H₂) foi mais eficaz. Existem duas razões que podem justificar esta ocorrência: (i) a baixa eficiência de conversão em energia elétrica no motor de combustão interna do cenário A (24 %); (ii) a conversão do CO presente no syngas através da reação *water-gas shift*, que melhorou a produção de H₂. No trabalho de Schweitzer et al. [163] também se atingiu uma eficiência semelhante.

Para analisar os balanços de massa e de energia por módulo incorporado em cada cenário, a Figura 7.4 e a Figura 7.5 mostram os principais dados para os fluxos de massa e de energia, respetivamente, enquanto a Figura 7.6 reporta a distribuição das potências elétrica e térmica consumidas.

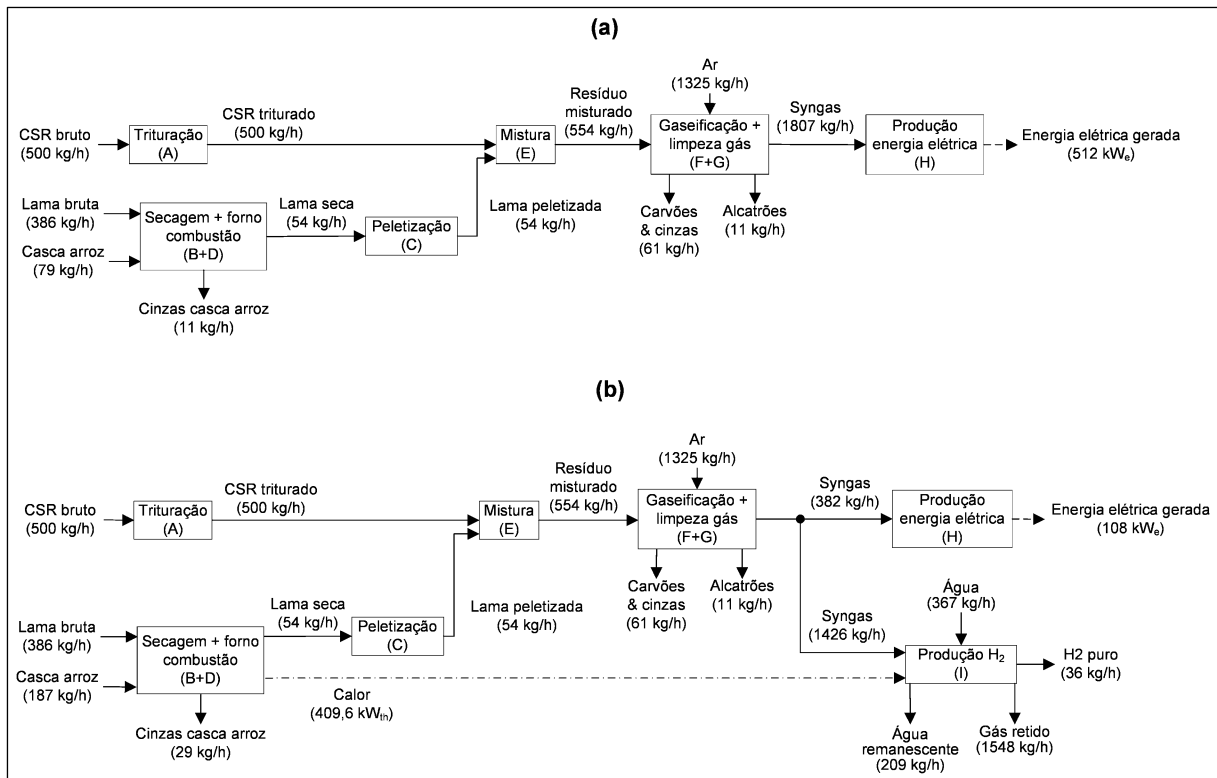


Figura 7.4 - Dados relevantes para o balanço mássico no: (a) cenário A; (b) cenário B.

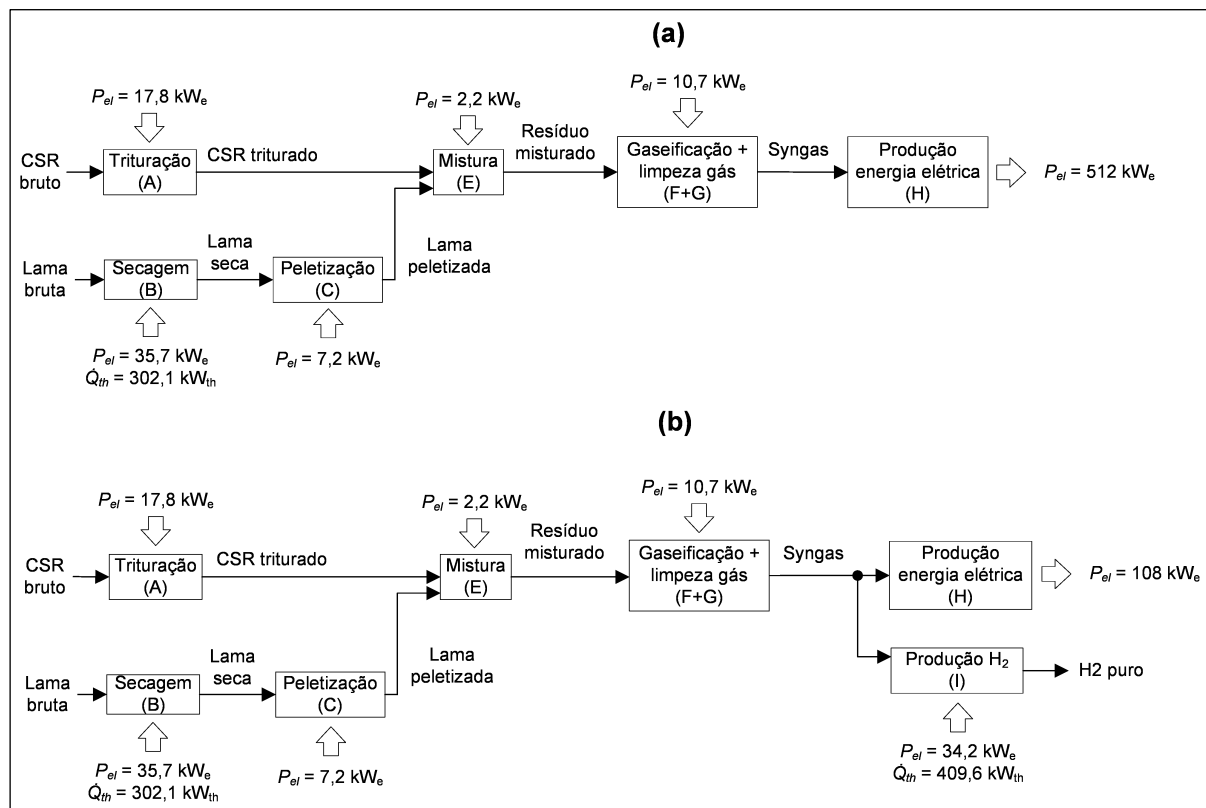


Figura 7.5 - Dados relevantes para o balanço energético no: (a) cenário A; (b) cenário B.

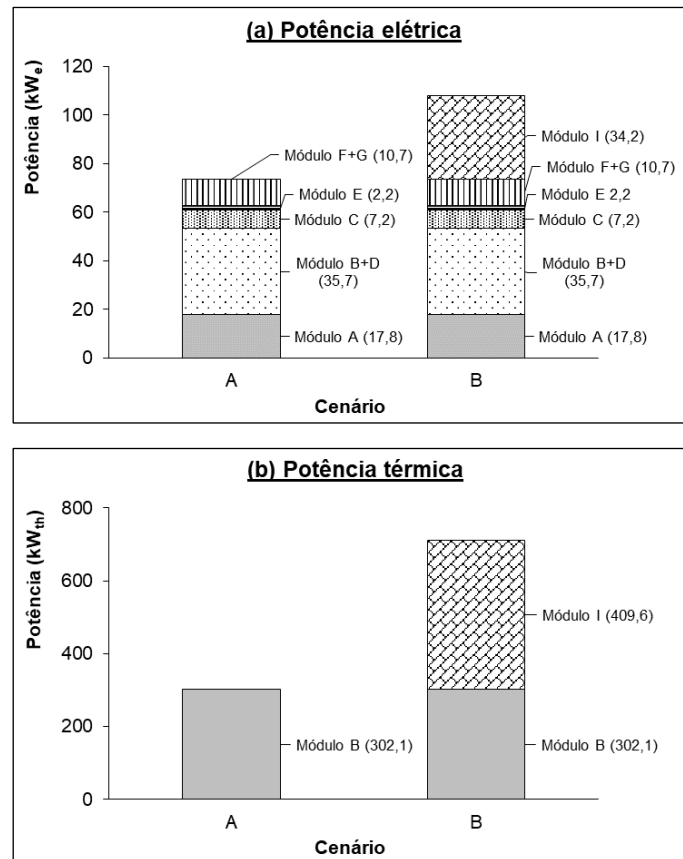


Figura 7.6 - Potências energéticas consumidas pelos módulos de cada cenário: (a) potência elétrica; (b) potência térmica.

Os módulos com maiores consumos no cenário A foram os da secagem da lama (módulo B) e da trituração de CSR (módulo A), com valores de 35,7 kW_e + 302,1 kW_{th} no primeiro caso e 17,8 kW_e no segundo. Quase metade do consumo elétrico total da unidade (73,5 kW_e) foi atribuída ao módulo B. As variações das características dos resíduos recebidos ao longo do tempo (e.g. teor de humidade e friabilidade dos materiais) podem conduzir a mudanças nos consumos registados pelos módulos A e B.

No cenário B, a inclusão do módulo I de produção de H₂ mudou significativamente as proporções das potências consumidas. A potência elétrica foi maior nos módulos B (35,7 kW_e), I (34,2 kW_e) e A (17,8 kW_e), enquanto a potência térmica foi distribuída unicamente pelos módulos I (409,6 kW_{th}) e B (302,1 kW_{th}). A caldeira instalada no módulo de produção de vapor (módulo I.2) e o compressor de syngas explicam o elevado consumo do módulo I. Desta forma, os módulos B e I detiveram em conjunto o maior consumo energético na planta, com uma percentagem de 95 % em relação ao total admitido.

Em ambos os cenários observou-se que a energia térmica ocupou uma fração significativa da energia global consumida, com um valor médio de 84 %. Para atenuar este consumo no futuro, propõe-se a reutilização de parte do calor dos gases de combustão libertados pelo motor de combustão interna, recorrendo a um permutador de calor; outras possibilidades incluem a recuperação do calor sensível presente no gás produto que sai do gaseificador, e a introdução de um módulo para a desidratação mecânica da lama (e.g. prensagem e centrifugação), antes da etapa de secagem térmica no módulo B. A

casca de arroz para a alimentação pode ser substituída por outros resíduos biomássicos como os florestais e as frações lenhocelulósicas dos resíduos municipais, quando se prever problemas relacionados com a disponibilidade ou alteração nos preços de aquisição.

7.3.2. Receitas e despesas geradas

Os proveitos anuais produzidos por cada cenário assumido para a configuração da unidade encontram-se discriminados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Proveitos anuais para cada cenário de estudo.

Tipo proveito	Valor (k€/ano)	
	Cenário A	Cenário B
Venda energia elétrica	301,9	-
Venda H ₂	-	1062,1
Receção resíduos	331,0	331,0
Total	632,9	1393,1

A configuração assumida para o cenário B mostrou um melhor proveito que foi 2,2 vezes superior ao registado pelo cenário A, em virtude da contribuição apresentada pela venda de H₂ e do preço assumido (3,95 €/kg). A proporção da receita resultante do preço cobrado pela receção de resíduos foi mais equilibrada no cenário A (52 % do valor total), ao contrário do que se sucedeu no cenário B que mostrou um valor mais baixo (24 %). Ao se analisar os preços por unidade de energia vendida de cada produto, verificou-se que o primeiro cenário apresentou um valor menor (0,09 €/(kWh)) em comparação com o segundo (0,12 €/(kWh)), para um valor de 122 MJ/kg assumido para o PCI do H₂ [38]. Isto mostrou, assim, que o custo da energia gerada pelo hidrogénio foi mais caro.

Os resultados para as despesas capitais e operacionais da unidade e as suas distribuições relativas encontram-se na Tabela 7.3 e na Figura 7.7, respetivamente.

Tabela 7.3 - Despesas capitais e operacionais para cada cenário de estudo.

Tipo despesa	Descrição	Cenário	
		A	B
Capital (k€)	Equipamento	776,3	2078,4
	Atividades	833,8	2232,2
	Arranque	161,0	431,1
	Total	1771,1	4741,7
Operacional (k€/ano)	Funcionários	63,0	63,0
	Operação e manutenção	184,2	493,1
	Taxas	21,7	22,9
	Matérias-primas	26,1	62,4
	Recursos para operação	-	21,0
	Outros	9,9	9,9
	Total	304,9	672,3

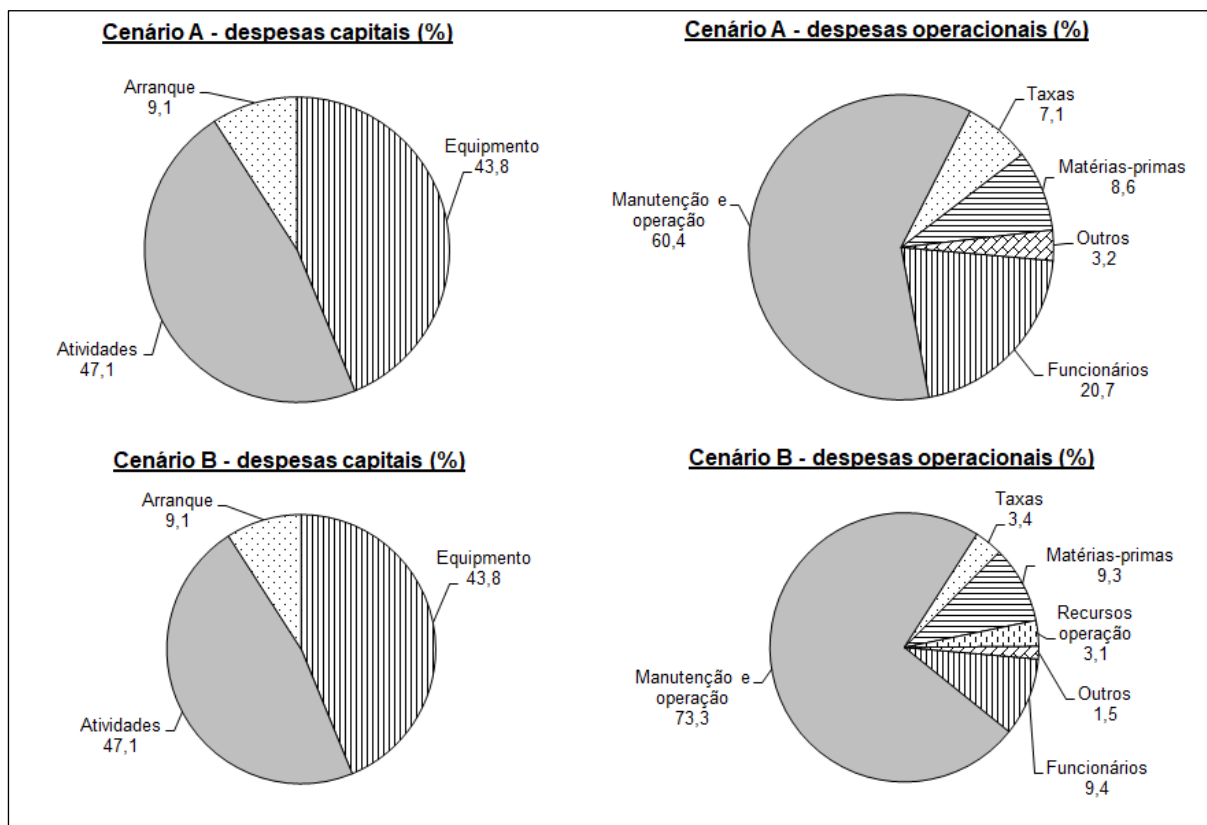


Figura 7.7 - Proporções relativas das despesas capitais e operacionais nos cenários de estudo.

Apesar de o cenário B ter apresentado um proveito superior, as despesas capital e operacional foram cerca de 2,7 vezes e 2,2 vezes maiores do que as apuradas no cenário A, respetivamente. Os custos com as atividades e com os equipamentos possuíram as maiores contribuições na despesa capital (47,1 % e 43,8 %), que foram equivalentes em ambos os cenários.

As despesas operacionais apresentaram distribuições diferentes devido aos requisitos em termos de recursos para cada cenário. Os custos de manutenção e operação ocuparam mais de metade dessa despesa, sendo ligeiramente maior no cenário B (73,3 %) por depender do valor total da despesa capital, como admitido na metodologia. Seguiram-se os custos com os funcionários e com as matérias-primas, com proporções entre 9,4-20,7 % e 8,6-9,3 %, respetivamente. O custo com as matérias-primas foi maior no cenário B devido às maiores necessidades de biomassa para o forno e de água para o módulo de produção de H₂; no entanto, esse custo pode ser abatido se parte da água rejeitada pela unidade de arrefecimento de gás (módulo I.5) for recuperada para a produção de vapor (no módulo I.2), ou se for recuperado parte do calor contido nos gases de exaustão do motor de combustão interna (módulo H) e no gás produto do gaseificador (módulo F). O custo relativo às taxas de deposição das cinzas/carvões em aterro podem ser reduzidas ou convertidas em novos proveitos se for considerada possível a valorização desses subprodutos para novos fins (e.g. aplicação em materiais cerâmicos ou adsorção de contaminantes aquosos [183,317]). Os recursos de operação no cenário B estão associados aos catalisadores usados nos reatores *water-gas shift* e de membrana, ocupando uma fração de 3,1 %.

Os resultados para as despesas capitais encontraram-se entre 1,8-4,7 M€ e podem estar em acordo para unidades de gaseificação de pequena capacidade, possibilitando a sua distribuição em locais estratégicos no território nacional para o tratamento de resíduos gerados ao nível regional. Para o cenário A de produção de energia elétrica, a despesa calculada (c.a. 1,8 M€) encontrou-se em bom acordo com a reportada por Luz et al. [39] para uma unidade com capacidade de produção similar (508 kW_e), sendo ligeiramente maior provavelmente por causa dos requisitos para realizar o pré-tratamento da lama. No trabalho de Yassin et al. [47] apurou-se uma despesa estimada em 3544 €/kW_e para uma unidade a processar RSU's com capacidade de 12,6 t/h, um resultado próximo do determinado no estudo corrente (3496 €/kW_e) apesar de a configuração do reator ser diferente (leito fluidizado). O cenário B de produção de hidrogénio mostrou uma despesa capital de 85 k€ por unidade de capacidade de processamento (1 t/d), que esteve próxima do intervalo indicado por Wang et al. [11] (88-167 k€/(t/d)) onde se simulou a gaseificação de CDR's com a capacidade a oscilar entre 1500-2500 t/d. Vários trabalhos demonstraram que o aumento da capacidade de processamento ou de produção final implicaram um aumento nos investimentos capitais [46,47]. Apesar das diferenças relacionadas com o tipo de matéria-prima utilizada, configuração de processo e capacidade, estas comparações com a literatura mostraram que os resultados obtidos no presente estudo apresentam algum acordo.

7.3.3. Análise de viabilidade económica

Na Tabela 7.4 incluem-se os resultados para os indicadores económicos de viabilidade VAL, TIR e PRI obtidos para os dois cenários.

Tabela 7.4 - Resultados para os indicadores de viabilidade económica relativos aos cenários de estudo.

Indicador	Cenário	
	A	B
VAL (k€)	1205,6	1801,7
TIR (%)	7,5	4,3
PRI (ano)	9	12

Ambos os cenários mostraram-se economicamente viáveis para implementação porque o VAL assumiu sempre resultados positivos. No entanto, o cenário A mostrou-se economicamente mais atrativo devido ao PRI menor (9 anos) e ao TIR superior (7,5 %), pelo que aparenta ser mais rentável e favorável para os investidores a curto prazo. O TIR obtido foi mais baixo em comparação com os valores de uma unidade de gaseificação de leito fluidizado a operar a 12,6 t/h (entre 11,1-11,7 %), o que evidencia o facto de as unidades de maior escala possuírem uma tendência para aumentar o TIR e eventualmente melhorar a atratividade económica dos projetos [47].

Por outro lado, o cenário B mostrou uma rendibilidade maior depois do tempo de vida assumido para a unidade (25 anos) devido ao maior VAL (1801,7 k€). No caso de os investidores estarem disponíveis para aguardar por esse período, então esse é o cenário mais atrativo. Existem trabalhos sobre estudos efetuados a instalações de gaseificação de biomassa que reportaram valores menores para o PRI (<4 anos), que provavelmente se explicam pelos maiores requisitos de pré-tratamento dos CSR's e das lamas (trituração, secagem e peletização) [11,160].

Presentemente, o nível de maturidade tecnológica (TRL) para instalações de gaseificação de biomassa com produção de energia elétrica encontra-se à escala comercial (nível 9), abrindo a possibilidade de aumentar a capacidade de processamento do cenário A com viabilidade técnica e económica (>883 kg/h). Por seu turno, as unidades dedicadas à produção de H₂ apresentam-se com uma maturidade mais baixa à escala piloto ou de demonstração (TRL de nível 5), sendo por essa razão necessários mais estudos de desenvolvimento tecnológico e de avaliação a esta escolha [164,324]. É expetável que se venha a assistir a uma melhoria da maturidade da tecnologia de produção de H₂ através da gaseificação devido ao aumento da procura desse recurso nos próximos anos, o que permitirá também incrementar a capacidade de processamento do cenário B com investimentos mais atrativos.

7.3.4. Análise de sensibilidade à viabilidade económica

Os resultados para a análise de sensibilidade à viabilidade económica dos dois cenários em função dos parâmetros de entrada selecionados (preço do produto final, e despesas capital e operacional) são ilustrados na Figura 7.8.

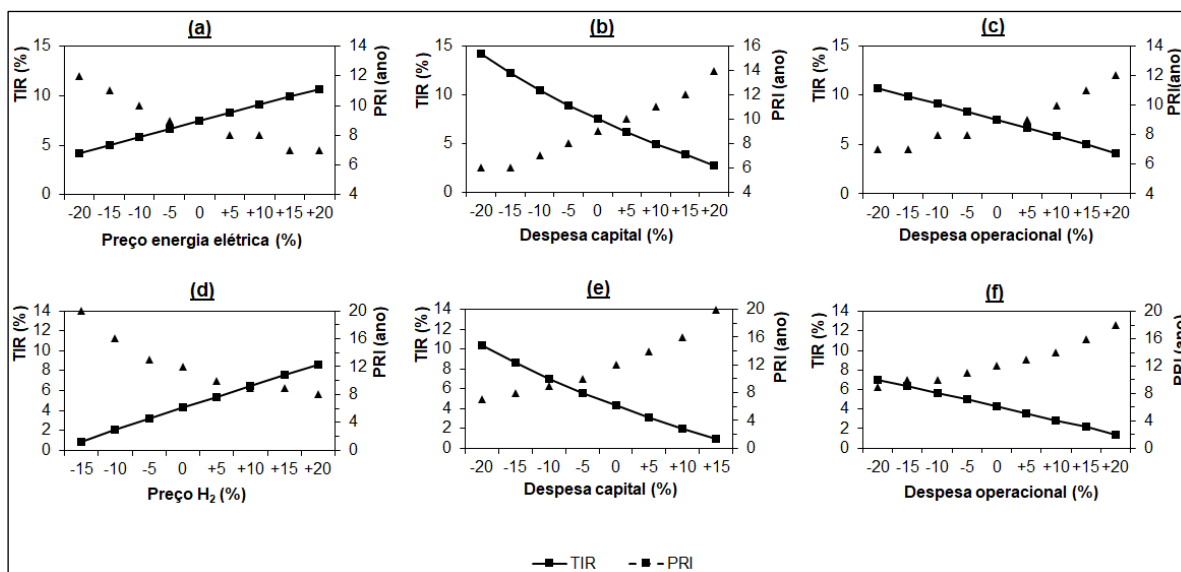


Figura 7.8 - Resultados para a análise de sensibilidade: (a) variação do preço da energia elétrica no cenário A; (b) variação da despesa capital no cenário A; (c) variação da despesa operacional no cenário A; (d) variação do preço de H₂ no cenário B; (e) variação da despesa capital no cenário B; (f) variação da despesa operacional no cenário B.

Os indicadores económicos TIR e PRI foram mais sensíveis à variação das despesas capitais em ambos os cenários por terem variado mais entre os extremos do intervalo de variação para os parâmetros de entrada. Tal como expetável, o aumento do preço do produto final contribuiu para aumentar a rentabilidade através do TIR e baixar o PRI, enquanto o aumento das despesas capital e operacional mostrou o efeito contrário. Com o estabelecimento de incentivos fiscais e o desenvolvimento destas tecnologias de conversão de resíduos nos próximos anos, as despesas capitais poderão ser abatidas progressivamente assim como os PRI's, que se tornarão mais atrativos (ver os gráficos (b) e (e) da Figura 7.8).

Algumas fontes literárias mostraram preços de comercialização do H₂ ao cliente final entre 9,5-13,0 €/kg, o que significa que existe alguma margem para aumentar o valor de 3,95 €/kg adotado no presente estudo [4,325]. Ao se considerar um aumento deste preço em +20 % (4,74 €/kg), o cenário B tornava-se mais favorável a curto prazo com valores para o TIR e o PRI de 8,6 % e 8 anos, respetivamente. Por outro lado, é importante que estes aumentos incorporem outros custos relacionados com o fornecimento de H₂ aos clientes, designadamente ao nível do armazenamento e do transporte. É de salientar que a redução do preço do hidrogénio ou o aumento da despesa capital em 20 % no cenário B torná-lo-ia inviável ao nível económico e dentro do tempo de vida previsto para a unidade (25 anos), pelo que ambos os casos não foram representados nos gráficos da análise de sensibilidade.

O efeito da variação da capacidade de processamento na viabilidade económica dos dois cenários (através dos parâmetros TIR e PRI) é ilustrado na Figura 7.9.

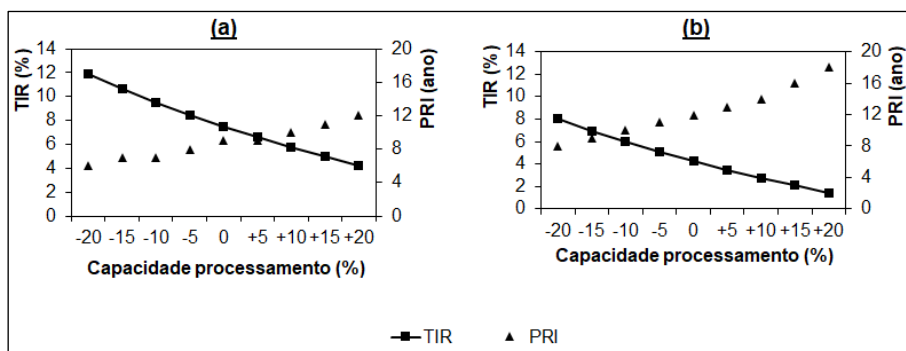


Figura 7.9 - Resultados da análise de sensibilidade com variação da capacidade de processamento da unidade para: (a) cenário A; (b) cenário B.

A variação da capacidade de processamento entre $\pm 20\%$ em relação ao valor nominal (883 kg/h) provocou flutuações no TIR e no PRI entre 4,2-11,9 % e 6-12 anos para o cenário A, e entre 1,4-8,0 % e 8-18 anos para o cenário B, respectivamente. O aumento da capacidade permitiu reduzir o TIR e aumentar o PRI, o que significa que as despesas globais (capital e operacional) exercem uma influência superior na viabilidade económica dos cenários relativamente às receitas que são obtidas com as suas operações. O efeito da variação da capacidade de processamento foi mais notável no cenário B, onde o TIR e o PRI variaram de um modo mais significativo; ainda assim, o impacto dessa variável foi menor em comparação com o da despesa capital, conforme se verificou anteriormente.

A alteração das proporções de lama e de CSR nas misturas admitidas pela unidade é algo que merece especial atenção, porque as concentrações significativas de qualquer dos fluxos pode originar problemas técnicos durante a operação e, por consequência, o aumento dos custos de manutenção e da despesa operacional. As concentrações elevadas de cloro que podem ser encontradas no CSR (designadamente nos materiais poliméricos clorados como o PVC) criam problemas de corrosão e de formação de depósitos sólidos nos equipamentos; por outro lado, a quantidade considerável de cinzas na lama aumenta a produção de um subproduto a ser posteriormente gerido e tratado após a gaseificação, bem como a possibilidade de formação de aglomerados no interior do reator que dificultam o fluxo de materiais e um funcionamento eficiente. Estudos experimentais anteriores que se basearam na gaseificação de lamas com outros resíduos num reator piloto *downdraft* reportaram concentrações máximas para o primeiro entre 12,5-20,0 % m/m, sem causar problemas significativos no processo [209,326]. Desta forma, uma proporção de 10 % m/m para a lama nas misturas como assumido no presente estudo não deverá ser consideravelmente alterada para prevenir a ocorrência dos problemas referidos.

7.4. Conclusões do capítulo

Neste capítulo elaborou-se um estudo tecno-económico para uma unidade de gaseificação de misturas com resíduos de lamas e CSR's, tendo sido analisados dois cenários para os produtos finais: produção de energia elétrica (A) e produção de hidrogénio (B).

Os resultados revelaram que a viabilidade dos dois cenários A e B foi confirmada dentro de um tempo de vida de 25 anos, apresentando PRI's de 9 anos e 12 anos assim como TIR's de 7,5 % e 4,3 %, respetivamente. Da perspetiva do investidor, o primeiro cenário foi mais atrativo a curto prazo devido ao menor PRI e ao TIR superior, enquanto o segundo aparenta ser mais rentável a longo prazo e após o tempo de vida projetado para a unidade, uma vez que o VAL assumiu um valor maior (1802 k€). O custo capital foi a variável económica com maior influência na viabilidade dos cenários, de acordo com a análise de sensibilidade. O aumento do preço de venda do H₂ em +20 % (4,74 €/kg) relativamente ao valor nominal (3,95 €/kg) tornaria o cenário de produção de hidrogénio mais atrativo em comparação com a venda de energia elétrica, tendo em conta uma análise a curto prazo. Os processos com maiores requisitos energéticos foram a secagem da lama, a trituração dos CSR's e a conversão do syngas em H₂.

Com o objetivo de reduzir os consumos energéticos e os custos associados ao funcionamento da unidade, poderão ser ainda implementadas outras medidas de otimização como a recuperação de parte do calor sensível dos gases quentes (do gaseificador e do motor de combustão interna), reutilização da água condensada durante a produção de hidrogénio, inclusão de uma etapa para desidratação mecânica da lama, e exploração de vias para a valorização dos carvões e cinzas gerados. A avaliação do efeito destas medidas no desempenho e rentabilidade da unidade em conjunto com uma análise de impacto ambiental constituem recomendações possíveis para estudos futuros.

Assim, este estudo demonstrou a viabilidade da gaseificação para conversão de resíduos em produtos de valor acrescentado, contribuindo para uma melhor sustentabilidade ambiental através de três caminhos: (i) diminuição do consumo de combustíveis fósseis e da pegada carbónica; (ii) diminuição das emissões de contaminantes e do impacto ambiental relativamente às opções convencionais de deposição em aterro e incineração de resíduos; (iii) valorização simultânea de fluxos diferentes de resíduos (lamas e frações orgânicas de RSU's e RCD's).

CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES GERAIS

8.1. Considerações finais

Neste trabalho avaliou-se a utilização de misturas com frações orgânicas de RSU's, RCD's e lamas num processo de cogaseificação, visando promover a valorização energética desses resíduos. Em acréscimo, estudou-se o efeito do pré-tratamento de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica nas misturas, com o propósito de melhorar as propriedades combustíveis para utilização em processos de conversão termoquímica posteriores. Por último, e como estratégia para valorizar os carvões da gaseificação de resíduos biomássicos, efetuaram-se testes preliminares de remediação de efluentes com os carvões.

A pesquisa da literatura revelou que o pré-tratamento de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica contribui para melhorar as características combustíveis dos resíduos de partida, originando carvões mais friáveis e com um conteúdo energético superior, e reduzindo em simultâneo as concentrações de cloro, azoto e enxofre. A cogaseificação com misturas de resíduos diferentes estimula os efeitos sinérgicos entre si, resultando na obtenção de um gás produto em maior quantidade, rico em hidrogénio e com um poder calorífico melhorado. Em acréscimo, os subprodutos gerados pelo processo (carvões e alcatrões) detêm potencial para valorização como adsorventes, catalisadores e extração de novos produtos químicos, garantindo uma melhor sustentabilidade global. Medidas de segurança ocupacional como a regulação da granulometria das matérias-primas durante o acondicionamento, pressão positiva nas divisões e válvulas antirretorno nas condutas podem ser adotadas em instalações de gaseificação para baixar a ocorrência e a gravidade dos acidentes; porém, são necessários mais estudos sobre acidentes ocorridos no passado e sobre análises de ciclos de vida acerca dos riscos associados. Os carvões de gaseificação de origem biomássica apresentam potencial para reter uma diversidade de poluentes aquosos e substituir o carvão ativado de origem fóssil, com possível redução dos custos envolvidos. Contudo, não se identificaram estudos que exploraram misturas com lamas e CSR's oriundos de RSU's e RCD's em testes combinados com torrefação/carbonização e gaseificação, evidenciando um ponto inovador do presente trabalho.

A caracterização dos resíduos individuais para os ensaios de torrefação/carbonização e de cogaseificação mostrou que os de natureza essencialmente polimérica e os compostos de plásticos + papel/cartão apresentam um poder calorífico melhorado (25-30 MJ/kg bs); no entanto, existem alguns resíduos (plásticos e isolamentos de RCD's) com teores significativos de cloro (>7 % m/m bs), os quais podem formar gases nocivos e problemas de corrosão. Muitas frações plásticas apresentaram uma menor friabilidade, conduzindo a possíveis dificuldades durante a trituração. A quantidade apreciável de cinzas nas lamas (23-50 % m/m bs) pode condicionar a operação do gaseificador e originar muito subproduto no final, que deve ser devidamente tratado. Uma combinação adequada entre todos os resíduos individuais poderá compensar os efeitos negativos de cada uma em processos termoquímicos para

obtenção de energia. A correlação desenvolvida para modelar o PCS dos resíduos individuais mostrou-se válida devido à precisão superior em comparação com outras expressões da literatura, mas não se aconselha a sua utilização para resíduos de lama, poliuretano, papel/cartão e misturas com plásticos e papel/cartão.

Os testes de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica melhoraram diversas propriedades combustíveis do CSR original como a homogeneidade, friabilidade e poder calorífico, baixando também o teor de cinzas no caso da carbonização hidrotérmica. O teor de cloro foi menor do que o do resíduo original em vários testes de natureza hidrotérmica (<2,3 % m/m bs), sendo superior nos restantes casos provavelmente devido à recondensação/agregação do cloro na superfície dos carvões, e à inexistência de um fluxo de gás inerte (e.g. N₂) para expulsar o cloro libertado. A incorporação de OAU no CSR original (20 % m/m bh) potenciou o melhor resultado para o PCS no hidrocarvão (33 MJ/kg bs), combinado com um baixo teor de cloro (1,8 % m/m bs). Apesar de a carbonização hidrotérmica produzir hidrocarvões com melhores qualidades combustíveis, a necessidade de introdução de um solvente adicional no processo (água), a remediação imperativa da água de processo tóxica (com baixo pH e níveis elevados de CQO e de fenólicos) e a secagem do hidrocarvão final conduzem a maiores exigências energéticas e económicas. Assim, a carbonização seca a 350 °C durante 30 min poderá ser mais indicada para o CSR em causa, com produção de um carvão de alto teor energético (27 MJ/kg bs) e com teores de cinzas e de cloro de 6,6 % m/m bs e 3,3 % m/m bs, respetivamente. Sugere-se ainda a introdução de um fluxo de azoto no decorrer da conversão para limitar a adsorção de cloro pelo carvão.

Nos testes de cogaseificação com as misturas residuais, verificou-se que a introdução de frações poliméricas no CSR melhorou a produção e o PCI do gás (máximos de 3,5 m³/kg e 3,5 MJ/m³), baixando a quantidade de carvão como subproduto (28 g/kg); por outro lado, os níveis de produção de alcatrão e de HCl no gás aumentaram (máximos de 29 g/kg e 1,9 g/m³), com implicações negativas no desempenho do processo e na ocorrência de obstruções nos equipamentos. A lama nas misturas com o resíduo de madeira melhorou a eficiência de conversão energética e a produção de gás (máximos de 92 % e 3,3 m³/kg), reduzindo também a quantidade de alcatrões (4 g/kg). O principal problema residiu no aumento da quantidade de carvão formado (máximo de 127 g/kg), que culminou na síntese de aglomerados no reator. Para os ensaios com CSR's e lamas, verificou-se que a mistura carbonizada com os dois resíduos (50 % m/m) combinada com o resíduo de madeira (50 % m/m) gerou os resultados ótimos em todos os testes efetuados, devido ao maior PCI do gás (6,1 MJ/m³), menor teor de HCl (46 mg/m³) e boa eficiência de conversão energética (76 %); no entanto, a produção de gás foi menor (2,2 m³/kg) e as de alcatrão e de carvão foram superiores (17 g/kg e 141 g/kg). Estes resultados explicam-se pelo estímulo da reação da hidrogaseificação e pelo maior teor de carbono na fração carbonizada. Os carvões de gaseificação apresentaram uma fração inorgânica rica em Fe₂O₃ (5-20 % m/m bs) e CaO (17-40 % m/m bs), o que permite uma possível reutilização como catalisadores para a decomposição dos alcatrões ou como aditivos para materiais de construção. Por seu turno, os alcatrões poderão ser valorizados através da

extração de compostos orgânicos aromáticos para a indústria química (nomeadamente os de natureza fenólica, por se encontrarem em proporções significativas (>44 % de área relativa nos cromatogramas)).

Nos ensaios de adsorção com os carvões de gaseificação de origem biomássica, as soluções com os corantes AM e LM foram quase totalmente remediadas pelo carvão de acácia recolhido no reator do gaseificador, com eficiências de remoção superiores a 98 %. Tais resultados foram obtidos de forma imediata e sem necessidade de descontaminação prévia. Este desempenho excepcional pode estar relacionado com a elevada área superficial e boa porosidade do carvão (468 m²/g). Por outro lado, o tratamento executado com as cinzas de combustão e duas adsorções em carvão de bagaço de azeitona foi mais eficaz na remediação do lixiviado de aterro, com uma eficiência de remoção de CQO de 90 %. A aplicação das cinzas deteve um contributo relevante nesta eficiência, mas aumentou o pH, a condutividade elétrica e o teor de sólidos em relação aos valores originais do lixiviado. A introdução do carvão de gaseificação permitiu equilibrar parcialmente esses parâmetros, sendo sempre necessária a inclusão de outros tratamentos posteriores antes da descarga do efluente em recursos naturais.

O estudo económico para a pequena unidade de cogaseificação demonstrou a respetiva viabilidade para os dois cenários de estudo (produção de energia elétrica e produção de hidrogénio). O primeiro cenário foi mais atrativo a curto prazo devido ao TIR superior (7,5 %) e ao menor PRI (9 anos), com valores de CapEx e OpEx de 1771 k€ e 305 k€/ano, respetivamente. De todas as variáveis estudadas na análise de sensibilidade, o custo capital foi o mais determinante na viabilidade do projeto.

Em suma, os resultados apresentados demonstraram a possibilidade técnica e económica para a valorização de resíduos de lamas combinados com frações orgânicas de RSU's e de RCD's através da cogaseificação, com produção de um gás que pode ser convertido em energia. A combinação de um pré-tratamento de carbonização ajudou a melhorar a eficiência do processo, assim como a qualidade combustível do gás. Em acréscimo, abriu-se um possível caminho para a valorização dos carvões de gaseificação com origem biomássica, aplicando-o em operações de remediação de efluentes. Tendo em conta estes factos, a gaseificação mostrou-se atrativa e mais sustentável para tratar e atribuir valor acrescentado aos resíduos, permitindo substituir os processos convencionais da deposição em aterro, incineração e aplicação como fertilizantes com piores impactos ambientais. O estudo apresentado neste trabalho contribuiu também para estabelecer uma solução para produção de energia sem recorrer às fontes fósseis, auxiliando no cumprimento das metas europeias e mundiais relativas à descarbonização do ambiente.

8.2. Recomendações para investigações futuras

Atendendo à importância e ao potencial demonstrado pela tecnologia de cogaseificação para a valorização energética de resíduos de lamas e CSR's, existem alguns caminhos que poderão ser seguidos

futuramente no sentido de atribuir uma continuidade ao presente estudo e melhorar o proveito de todo o processo. Assim, algumas propostas para esses trabalhos futuros incluem as seguintes:

- avaliar a utilização dos efluentes e das águas de processo dos ensaios de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica num processo contínuo de recirculação para o reator, produção de novos produtos químicos com valor acrescentado ou encaminhamento para outros reatores de digestão anaeróbia, de forma a estabelecer uma via para o reaproveitamento dos efluentes e reduzir a quantidade e os custos associados ao respetivo tratamento [233];
- realizar uma análise da eficiência energética associada aos testes de torrefação/carbonização seca e hidrotérmica do CSR, no sentido de apurar qual das variantes apresenta melhor elegibilidade em termos de requisitos de energia;
- testar o uso dos subprodutos da cogaseificação (i.e. alcatrões e carvões) em aplicações para a respetiva valorização, tendo em conta os resultados obtidos durante a caracterização. Algumas propostas para explorar a viabilidade de valorização dos carvões consistem na utilização como materiais catalisadores em processos de gaseificação, adsorventes para a remediação de efluentes, ou como aditivos para materiais de construção [44,45,64]. No caso dos alcatrões, estes poderão recircular de forma controlada para o gaseificador no sentido de melhorar a conversão, ou então aplicados em processos para extração de produtos químicos ou produção de novos combustíveis [42,168];
- executar novos ensaios de gaseificação variando outros parâmetros operativos como a temperatura, razão de equivalência e, em especial, a configuração do reator (e.g. leito fluidizado), para avaliar o efeito no processo e identificar as condições que conduzem aos resultados ótimos com os resíduos de estudo (i.e. produção de um gás com melhor qualidade e com menores custos de investimento ou de operação) [139];
- prosseguir com os testes de remediação de efluentes com os carvões da gaseificação de resíduos biomássicos em regime contínuo (e.g. adsorção em colunas), utilizando os que produziram os melhores resultados neste trabalho. Este próximo estágio de testes poderá ser executado em colunas preenchidas com o carvão adsorvente para simular o processo de remediação em funcionamento contínuo, avaliando a reutilização do mesmo material após um tratamento de regeneração [180,205]. Também se sugere modificar a concentração do adsorvente/adsorvato em solução para examinar o rendimento do processo;
- realizar uma análise de ciclo de vida e de impacto ambiental para a unidade de cogaseificação proposta no estudo económico, com o objetivo de analisar os benefícios e prejuízos induzidos na sociedade e na natureza envolvente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Wilson D, Rodic L, Soos R, Rogero A, Velis C, Iyer M, et al. Global Waste Management Outlook. United Nations Environment Programme; 2015.
- [2] Matsakas L, Gao Q, Jansson S, Rova U, Christakopoulos P. Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. *Electron J Biotechnol* 2017;26:69–83.
<https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2017.01.004>.
- [3] Manara P, Zabaniotou A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion - A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:2566–82.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.074>.
- [4] Agência Portuguesa do Ambiente. Agência Portuguesa do Ambiente 2020. www.apambiente.pt (accessed May 25, 2020).
- [5] U. S. Environmental Protection Agency. U. S. Environmental Protection Agency 2020.
<https://www.epa.gov/> (accessed August 20, 2020).
- [6] European Commission. Eurostat - Your key to European statistics 2020.
<https://ec.europa.eu/eurostat/> (accessed August 3, 2020).
- [7] Agência Portuguesa do Ambiente. PERSU 2020+ - Reflexão estratégica e ajustamentos às medidas do PERSU 2020. 2019.
- [8] Viegas S. Caracterização e Quantificação de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e Resíduos de Construção e Demolição (RCD). Universidade Católica Portuguesa, 2012.
- [9] Agência Portuguesa do Ambiente. Relatório Anual de Resíduos Urbanos - 2018. Amadora: 2019.
- [10] Hu M, Guo D, Ma C, Hu Z, Zhang B, Xiao B, et al. Hydrogen-rich gas production by the gasification of wet MSW (municipal solid waste) coupled with carbon dioxide capture. *Energy* 2015;90:857–63. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.122>.
- [11] Wang GR, Li DX, Ruan WB, Jin CL. Simulation and economic study of hydrogen production from biomass and RDF gasification. *Energy Sources, Part B Econ Plan Policy* 2017;12:1061–5.
<https://doi.org/10.1080/15567249.2017.1356884>.
- [12] Di Lonardo MC, Franzese M, Costa G, Gavasci R, Lombardi F. The application of SRF vs. RDF classification and specifications to the material flows of two mechanical-biological treatment plants of Rome: Comparison and implications. *Waste Manag* 2016;47:195–205.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.018>.
- [13] International Environmental Agency. Trends on use of solid recovered fuels - Summary series. 2020.
- [14] Agência Portuguesa do Ambiente. Relatório Anual Resíduos Urbanos 2019. 2020.
- [15] Nasrullah M, Vainikka P, Hannula J, Hurme M, Kärki J. Mass, energy and material balances of SRF production process. Part 2: SRF produced from construction and demolition waste. *Waste*

- Manag 2014;34:2163–70. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.009>.
- [16] Nasrullah M, Vainikka P, Hannula J, Hurme M, Koskinen J, Oinas P. Elemental balance of SRF production process: Solid recovered fuel produced from construction and demolition waste. *Fuel* 2016;159:280–8. <https://doi.org/10.1177/0734242X15615697>.
- [17] Syed-Hassan SSA, Wang Y, Hu S, Su S, Xiang J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;80:888–913. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>.
- [18] Recari J, Berruero C, Puy N, Alier S, Bartrolí J, Farriol X. Torrefaction of a solid recovered fuel (SRF) to improve the fuel properties for gasification processes. *Appl Energy* 2017;203:177–88. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.014>.
- [19] Recari J, Berruero C, Abelló S, Montané D, Farriol X. Gasification of two solid recovered fuels (SRFs) in a lab-scale fluidized bed reactor: Influence of experimental conditions on process performance and release of HCl, H₂S, HCN and NH₃. *Fuel Process Technol* 2016;142:107–14. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.10.006>.
- [20] SUEZ recycling and recovery UK. SUEZ in the UK 2020. <https://www.suez.co.uk/> (accessed November 9, 2020).
- [21] Prins MJ, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy* 2006;31:3458–70. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008>.
- [22] Agência Portuguesa do Ambiente. Resíduos de Construção e Demolição - Resultados 2018 e Evolução 2016-2018. 2019.
- [23] Borgianni C, De Filippis P, Pochetti F, Paolucci M. Gasification process of wastes containing PVC. *Fuel* 2002;81:1827–33. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00097-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00097-2).
- [24] Kaur K, Mor S, Ravindra K. Removal of chemical oxygen demand from landfill leachate using cow-dung ash as a low-cost adsorbent. *J Colloid Interface Sci* 2016;469:338–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.025>.
- [25] Furness DT, Hoggett LA, Judd SJ. Thermochemical treatment of sewage sludge. *J Chart Inst Water Environ Manag* 2000;14:57–65.
- [26] Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Manag* 2012;32:625–39. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>.
- [27] Vonk G, Piriou B, Wolbert D, Cammarano C, Vaïtilingom G. Analysis of pollutants in the product gas of a pilot scale downdraft gasifier fed with wood, or mixtures of wood and waste materials. *Biomass and Bioenergy* 2019;125:139–50. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.018>.
- [28] Lombardi L, Carnevale E, Corti A. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste. *Waste Manag* 2015;37:26–44. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.010>.
- [29] Scarlat N, Fahl F, Dallemand JF. Status and Opportunities for Energy Recovery from

- Municipal Solid Waste in Europe. *Waste and Biomass Valorization* 2019;10:2425–44.
<https://doi.org/10.1007/s12649-018-0297-7>.
- [30] Piedade M, Aguiar P. *Opções de gestão de resíduos urbanos*. Lisboa: ERSAR - Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos; 2010.
- [31] Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering - Treatment and reuse*. Boston: McGraw-Hill; 2004.
- [32] Fytli D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12:116–40.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014>.
- [33] Krüger B, Mrotzek A, Wirtz S. Separation of harmful impurities from refuse derived fuels (RDF) by a fluidized bed. *Waste Manag* 2014;34:390–401.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.021>.
- [34] He M, Hu Z, Xiao B, Li J, Guo X, Luo S, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:195–203.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.070>.
- [35] Molino A, Larocca V, Chianese S, Musmarra D. Biofuels production by biomass gasification: A review. *Energies* 2018;11:1–31. <https://doi.org/10.3390/en11040811>.
- [36] Richardson Y, Blin J, Julbe A. A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38:765–81.
<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2011.12.001>.
- [37] Rönsch S, Schneider J, Matthischke S, Schlüter M, Götz M, Lefebvre J, et al. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* 2016;166:276–96.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [38] Basu P. *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction - Practical design and theory*. 2nd ed. Academic Press; 2013.
- [39] Luz FC, Rocha MH, Lora EES, Venturini OJ, Andrade RV, Leme MMV, et al. Techno-economic analysis of municipal solid waste gasification for electricity generation in Brazil. *Energy Convers Manag* 2015;103:321–37. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.06.074>.
- [40] Woolcock PJ, Brown RC. Review: A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy* 2013;52:54–84.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.036>.
- [41] Ramos A, Monteiro E, Silva V, Rouboa A. Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81:380–98.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.025>.
- [42] Li C, Suzuki K. Resources, properties and utilization of tar. *Resour Conserv Recycl* 2010;54:905–15. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.01.009>.

- [43] Shen Y. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;43:281–95. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.061>.
- [44] Yao D, Hu Q, Wang D, Yang H, Wu C, Wang X, et al. Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst/support. *Bioresour Technol* 2016;216:159–64. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.011>.
- [45] Andreola F, Barbieri L, Lancellotti I, Pozzi P, Vezzali V. Char valorization in construction materials. In: Vilarinho C, Castro F, Gonçalves M, Fernando A, editors. *Wastes Solut. Treat. Oppor. III*, London: Taylor & Francis Group; 2020, p. 230–5.
- [46] You S, Tong H, Armin-Hoiland J, Tong YW, Wang CH. Techno-economic and greenhouse gas savings assessment of decentralized biomass gasification for electrifying the rural areas of Indonesia. *Appl Energy* 2017;208:495–510. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.001>.
- [47] Yassin L, Lettieri P, Simons SJRR, Germanà A. Techno-economic performance of energy-from-waste fluidized bed combustion and gasification processes in the UK context. *Chem Eng J* 2009;146:315–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.014>.
- [48] Zaccariello L, Mastellone ML. Fluidized-bed gasification of plastic waste, wood, and their blends with coal. *Energies* 2015;8:8052–68. <https://doi.org/10.3390/en8088052>.
- [49] Wagland ST, Kilgallon P, Coveney R, Garg A, Smith R, Longhurst PJ, et al. Comparison of coal/solid recovered fuel (SRF) with coal/refuse derived fuel (RDF) in a fluidised bed reactor. *Waste Manag* 2011;31:1176–83. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.001>.
- [50] Lee KW, Lee WC, Lee HJ, Dong JI. Gasification characteristics of sewage sludge combined with wood biomass. *J Mater Cycles Waste Manag* 2014;16:642–9. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0270-x>.
- [51] García G, Arauzo J, Gonzalo A, Sánchez JL, Ábrego J. Influence of feedstock composition in fluidised bed co-gasification of mixtures of lignite, bituminous coal and sewage sludge. *Chem Eng J* 2013;222:345–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.073>.
- [52] Tanvir Alam M, Park SW, Lee SY, Jeong YO, de Girolamo A, Seo YC, et al. Co-gasification of treated solid recovered fuel residue by using minerals bed and biomass waste blends. *Energies* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13082081>.
- [53] Silva RB, Fragoso R, Sanches C, Costa M, Martins-Dias S. Which chlorine ions are currently being quantified as total chlorine on solid alternative fuels? *Fuel Process Technol* 2014;128:61–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.003>.
- [54] Nobre C, Vilarinho C, Alves O, Mendes B, Gonçalves M. Upgrading of refuse derived fuel through torrefaction and carbonization: Evaluation of RDF char fuel properties. *Energy* 2019;181:66–76. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.105>.
- [55] Lu X, Jordan B, Berge ND. Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste

- management techniques. *Waste Manag* 2012;32:1353–65.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.02.012>.
- [56] Berge ND, Ro KS, Mao J, Flora JRV V., Chappell MA, Bae S. Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. *Environ Sci Technol* 2011;45:5696–703.
<https://doi.org/10.1021/es2004528>.
- [57] Lin YY, Ma X, Peng X, Yu Z, Fang S, Lin YY, et al. Combustion, pyrolysis and char CO₂-gasification characteristics of hydrothermal carbonization solid fuel from municipal solid wastes. *Fuel* 2016;181:905–15. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.031>.
- [58] Hwang IH, Aoyama H, Matsuto T, Nakagishi T, Matsuo T. Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water. *Waste Manag* 2012;32:410–6. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.006>.
- [59] Associação Nacional de Conservação da Natureza. Infestantes invasoras lenhosas: O problema das acácias em Portugal n.d. <https://www.quercus.pt/comunicados/2018/fevereiro/5538-infestantes-invasoras-lenhosas-o-problema-das-acacias-em-portugal> (accessed August 8, 2020).
- [60] Almeida A, Neto P, Pereira I, Ribeiro A, Pilão R. Effect of temperature on the gasification of olive bagasse particles. *J Energy Inst* 2019;92:153–60.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.012>.
- [61] Fundação Francisco Manuel dos Santos. Pordata - Base de dados Portugal contemporâneo 2019. www.pordata.pt (accessed March 1, 2019).
- [62] Ahmed A, Abu Bakar MS, Azad AK, Sukri RS, Mahlia TMI. Potential thermochemical conversion of bioenergy from Acacia species in Brunei Darussalam: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:3060–76. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.032>.
- [63] André RN, Pinto F, Franco C, Dias M, Gulyurtlu I, Matos MAA, et al. Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes. *Fuel* 2005;84:1635–44.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.02.018>.
- [64] Nakagawa K, Tamon H, Suzuki T, Nagano S. Preparation and characterization of activated carbons from refuse derived fuel (RDF). *J Porous Mater* 2002;9:25–33.
<https://doi.org/10.1023/A:1014395520344>.
- [65] Poudel J, Ohm T-II, Lee S-HH, Oh SC. A study on torrefaction of sewage sludge to enhance solid fuel qualities. *Waste Manag* 2015;40:112–8.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.012>.
- [66] Acharya B, Dutta A, Minaret J. Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustain Energy Technol Assessments* 2015;12:26–37.
<https://doi.org/10.1016/j.seta.2015.08.003>.
- [67] Energy Research Centre of the Netherlands. Torrefaction Technology for the production of solid bioenergy carriers from biomass and waste. 2011.
- [68] Nobre C, Alves O, Longo A, Vilarinho C, Gonçalves M. Torrefaction and carbonization of

- refuse derived fuel: Char characterization and evaluation of gaseous and liquid emissions. *Bioresour Technol* 2019;285:121325. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121325>.
- [69] Bilgic E, Yaman S, Haykiri-Acma H, Kucukbayrak S. Is torrefaction of polysaccharides-rich biomass equivalent to carbonization of lignin-rich biomass? *Bioresour Technol* 2016;200:201–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.032>.
- [70] Park SW, Jang CH. Effects of carbonization and solvent-extraction on change in fuel characteristics of sewage sludge. *Bioresour Technol* 2011;102:8205–10. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.072>.
- [71] Buah WKK, Cunliffe AMM, Williams PTT. Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste. *Process Saf Environ Prot* 2007;85:450–7. <https://doi.org/10.1205/psep07024>.
- [72] Yuan H, Wang Y, Kobayashi N, Zhao D, Xing S. Study of Fuel Properties of Torrefied Municipal Solid Waste. *Energy and Fuels* 2015;29:4976–80. <https://doi.org/10.1021/ef502277u>.
- [73] Lohri CR, Rajabu HM, Sweeney DJ, Zurbrügg C. Char fuel production in developing countries - A review of urban biowaste carbonization. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;59:1514–30. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.088>.
- [74] Chen WH, Peng J, Bi XT. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;44:847–66. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>.
- [75] International Environmental Agency. Status overview of torrefaction technologies. 2015.
- [76] Nhuchhen DR, Basu P, Acharya B. Torrefaction of Poplar in a Continuous Two-Stage, Indirectly Heated Rotary Torrefier. *Energy and Fuels* 2016;30:1027–38. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02288>.
- [77] Ciolkosz D, Wallace R. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 2011;5:317–29. <https://doi.org/10.1002/bbb>.
- [78] Zhao P, Shen Y, Ge S, Yoshikawa K. Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization. *Energy Convers Manag* 2014;78:815–21. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.11.026>.
- [79] Kim D, Lee K, Park KY. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel* 2014;130:120–5. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.030>.
- [80] Nobre CP. Thermochemical upgrading of Refuse Derived Fuel. Universidade NOVA de Lisboa, 2019.
- [81] Atienza-Martínez M, Fonts I, ábrego J, Ceamanos J, Gea G. Sewage sludge torrefaction in a fluidized bed reactor. *Chem Eng J* 2013;222:534–45. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.075>.
- [82] Takemura S, Kan K, Enda Y, Sugiyama S, Sugimoto F, Imai T, et al. Sewage Sludge Reuse for

- Reducing Environmental Risks and Development of Multi-Functional Products with a Novel Disposal Technology. *Shigen-to-Sozai* 2005;121:96–102.
<https://doi.org/10.2473/shigentosozai.121.96>.
- [83] Li M, Wang H, Huang Z, Yuan X, Tan M, Jiang L, et al. Comparison of atmospheric pressure and gas-pressurized torrefaction of municipal sewage sludge: Properties of solid products. *Energy Convers Manag* 2020;213:112793. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112793>.
- [84] Nguyen Q, Nguyen DD, Vothi H, He C, Goodarzi M, Bach QV. Isothermal torrefaction kinetics for sewage sludge pretreatment. *Fuel* 2020;277:118103.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118103>.
- [85] Huang YF, Sung H Te, Chiueh P Te, Lo SL. Co-torrefaction of sewage sludge and leucaena by using microwave heating. *Energy* 2016;116:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.102>.
- [86] Wang NY, Shih CH, Chiueh P Te, Huang YF. Environmental effects of sewage sludge carbonization and other treatment alternatives. *Energies* 2013;6:871–83.
<https://doi.org/10.3390/en6020871>.
- [87] Białowiec A, Pulka J, Stępień P, Manczarski P, Gołaszewski J. The RDF/SRF torrefaction: An effect of temperature on characterization of the product – Carbonized Refuse Derived Fuel. *Waste Manag* 2017;70:91–100. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.020>.
- [88] Rago YP, Collard FX, Görgens JF, Surroop D, Mohee R. Torrefaction of biomass and plastic from municipal solid waste streams and their blends: Evaluation of interactive effects. *Fuel* 2020;277:118089. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118089>.
- [89] Abdul Samad NAF, Jamin NA, Saleh S. Torrefaction of Municipal Solid Waste in Malaysia. *Energy Procedia* 2017;138:313–8. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.106>.
- [90] Kuo WC, Lasek J, Słowik K, Głód K, Jagustyn B, Li YH, et al. Low-temperature pre-treatment of municipal solid waste for efficient application in combustion systems. *Energy Convers Manag* 2019;196:525–35. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.007>.
- [91] Stępień P, Białowiec A. Kinetic parameters of torrefaction process of alternative fuel produced from municipal solid waste and characteristic of carbonized refuse derived fuel. *Detritus* 2018;3:75–83. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2018.13702>.
- [92] Danso-Boateng E, Shama G, Wheatley AD, Martin SJ, Holdich RG. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresour Technol* 2015;177:318–27.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.096>.
- [93] He C, Giannis A, Wang JY. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl Energy* 2013;111:257–66. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.084>.
- [94] Parshetti GK, Liu Z, Jain A, Srinivasan MP, Balasubramanian R. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. *Fuel* 2013;111:201–10.

- <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.052>.
- [95] Merzari F, Goldfarb J, Andreottola G, Mimmo T, Volpe M, Fiori L. Hydrothermal carbonization as a strategy for sewage sludge management: Influence of process withdrawal point on hydrochar properties. *Energies* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13112890>.
- [96] Lin Y, Ge Y, Xiao H, He Q, Wang W, Chen B. Investigation of hydrothermal co-carbonization of waste textile with waste wood, waste paper and waste food from typical municipal solid wastes. *Energy* 2020;210. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118606>.
- [97] Pawlak-Kruczek H, Niedzwiecki L, Sieradzka M, Mlonka-Mędrala A, Baranowski M, Serafin-Tkaczuk M, et al. Hydrothermal carbonization of agricultural and municipal solid waste digestates – Structure and energetic properties of the solid products. *Fuel* 2020;275. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117837>.
- [98] Nobre C, Alves O, Durão L, Şen A, Vilarinho C, Gonçalves M. Characterization of hydrochar and process water from the hydrothermal carbonization of Refuse Derived Fuel. *Waste Manag* 2021;120:303–13. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.040>.
- [99] Ischia G, Fiori L, Gao L, Goldfarb JL. Valorizing municipal solid waste via integrating hydrothermal carbonization and downstream extraction for biofuel production. *J Clean Prod* 2021;289:125781. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125781>.
- [100] McKendry P. Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies. *Bioresour Technol* 2002;83:55–63. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00120-1).
- [101] Abdoulmoumine N, Adhikari S, Kulkarni A, Chattanathan S. A review on biomass gasification syngas cleanup. *Appl Energy* 2015;155:294–307. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.095>.
- [102] Pinto F, André RN, Lopes H, Dias M, Gulyurtlu I, Cabrita I. Effect of experimental conditions on gas quality and solids produced by sewage sludge cogasification. 1. Sewage sludge mixed with coal. *Energy and Fuels* 2008;22:2314–25. <https://doi.org/10.1021/ef700767q>.
- [103] Ragazzi M, Rada EC. Multi-step approach for comparing the local air pollution contributions of conventional and innovative MSW thermo-chemical treatments. *Chemosphere* 2012;89:694–701. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.024>.
- [104] Marrero TW, McAuley BP, Sutterlin WR, Morris JS, Manahan SE. Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of sewage sludge. *Waste Manag* 2004;24:193–8. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00127-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00127-2).
- [105] Wu MH, Lin CL, Zeng WY. Effect of waste incineration and gasification processes on heavy metal distribution. *Fuel Process Technol* 2014;125:67–72. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.027>.
- [106] Di Gianfilippo M, Costa G, Pantini S, Allegrini E, Lombardi F, Astrup TF. LCA of management strategies for RDF incineration and gasification bottom ash based on experimental leaching data. *Waste Manag* 2016;47:285–98. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.032>.

- [107] Lonati G, Zanoni F. Probabilistic health risk assessment of carcinogenic emissions from a MSW gasification plant. *Environ Int* 2012;44:80–91.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.01.013>.
- [108] Werle S, Dudziak M. Analysis of organic and inorganic contaminants in dried sewage sludge and by-products of dried sewage sludge gasification. *Energies* 2014;7:462–76.
<https://doi.org/10.3390/en7010462>.
- [109] Arena U, Di Gregorio F. Gasification of a solid recovered fuel in a pilot scale fluidized bed reactor. *Fuel* 2014;117:528–36. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.044>.
- [110] Valin S, Ravel S, Pons de Vincent P, Thiery S, Miller H. Fluidized bed air gasification of solid recovered fuel and woody biomass: Influence of experimental conditions on product gas and pollutant release. *Fuel* 2019;242:664–72. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.094>.
- [111] Gil-Lalaguna N, Sánchez JL, Murillo MB, Rodríguez E, Gea G. Air-steam gasification of sewage sludge in a fluidized bed. Influence of some operating conditions. *Chem Eng J* 2014;248:373–82. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.055>.
- [112] Roche E, De Andrés JM, Narros A, Rodríguez ME. Air and air-steam gasification of sewage sludge. The influence of dolomite and throughput in tar production and composition. *Fuel* 2014;115:54–61. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.003>.
- [113] Liu H, Hu H, Luo G, Li A, Xu M, Yao H. Enhancement of hydrogen production in steam gasification of sewage sludge by reusing the calcium in lime-conditioned sludge. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:1332–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.072>.
- [114] Andrés JM, Narros A, Rodríguez ME. Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst. *Fuel Process Technol* 2011;92:433–40.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.006>.
- [115] Barisano D, Freda C, Nanna F, Fanelli E, Villone A. Biomass gasification and in-bed contaminants removal: Performance of iron enriched Olivine and bauxite in a process of steam/O₂ gasification. *Bioresour Technol* 2012;118:187–94.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.011>.
- [116] Kawase M. The ability of molten carbonate for gas cleaning of biomass gasification. *Molten Salts Chem* 2013:159–70. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00008-1>.
- [117] European Commission. Deliverable D18 - Final Guideline for Safe and Eco-friendly Biomass Gasification. n.d.
- [118] Garcia Torrent J, Fernandez Anez N, Medic Pejic L, Montenegro Mateos L. Assessment of self-ignition risks of solid biofuels by thermal analysis. *Fuel* 2015;143:484–91.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.074>.
- [119] Gao L, Hirano T. Process of accidental explosions at a refuse derived fuel storage. *J Loss Prev Process Ind* 2006;19:288–91. <https://doi.org/10.1016/j.jlpp.2005.05.016>.

- [120] Tchobanoglous G, Theisen H, Vigil S. Integrated solid waste management - Engineering principles and management issues. McGraw-Hill; 1993.
- [121] Mehta MJ, Christian RA, Mistry NJ, Mukhopadhyay M. Plasma Gasification: A Waste Treatment Technology. *IUP J Chem Eng* 2010;2:43–53.
- [122] Molino A, Chianese S, Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. *J Energy Chem* 2016;25:10–25. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>.
- [123] European Commission. Integrated Pollution Prevention Control - Reference Document on Best Available techniques for Waste Incineration. 2006.
- [124] Chen D, Yin L, Wang H, He P. Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Manag* 2015;37:116–36. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.022>.
- [125] Aravind P V., De Jong W. Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38:737–64. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.006>.
- [126] Bilgen S. Pollution control techniques and technologies for cleaner coal. *Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff* 2016;38:3308–14. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1152327>.
- [127] Abdoulmoumine N, Kulkarni A, Adhikari S. Effects of temperature and equivalence ratio on pine syngas primary gases and contaminants in a bench-scale fluidized bed gasifier. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:5767–77. <https://doi.org/10.1021/ie404401n>.
- [128] Bassani A, Pirola C, Maggio E, Pettinau A, Frau C, Bozzano G, et al. Acid Gas to Syngas (AG2S™) technology applied to solid fuel gasification: Cutting H₂S and CO₂ emissions by improving syngas production. *Appl Energy* 2016;184:1284–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.040>.
- [129] Casleton KH, Breault RW, Richards GA. System Issues and Tradeoffs Associated with Syngas Production and Combustion. *Combust Sci Technol* 2008;180:1013–52. <https://doi.org/10.1080/00102200801962872>.
- [130] Reza MS, Yun CS, Afroze S, Radenahmad N, Bakar MSA, Saidur R, et al. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab J Basic Appl Sci* 2020;27:208–38. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>.
- [131] De Andrés JM, Narros A, Rodríguez ME. Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air-steam gasification of sewage sludge. *Fuel* 2011;90:521–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.043>.
- [132] Emami-Taba L, Irfan MF, Wan Daud WMA, Chakrabarti MH. Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass - A review. *Biomass and Bioenergy* 2013;57:249–63. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.043>.
- [133] Tursun Y, Xu S, Wang G, Wang C, Xiao Y. Tar formation during co-gasification of biomass and coal under different gasification condition. *J Anal Appl Pyrolysis* 2015;111:191–9.

- <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.012>.
- [134] Rajapaksha AU, Chen SS, Tsang DCW, Zhang M, Vithanage M, Mandal S, et al. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 2016;148:276–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.043>.
- [135] National Renewable Energy Laboratory. Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion. 1998. <https://doi.org/10.2172/3726>.
- [136] Judex JW, Gaiffi M, Burgbacher HC. Gasification of dried sewage sludge: Status of the demonstration and the pilot plant. *Waste Manag* 2012;32:719–23. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.023>.
- [137] Sjunnesson L, Stahl K. Värnamo Demonstration Plant, Sweden n.d. http://www.ducente.se/images/content/pdf/success_story_vmo_bigcc_demo_plant.pdf (accessed February 4, 2021).
- [138] Moghadam RA, Yusup S, Uemura Y, Chin BLF, Lam HL, Al Shoaibi A. Syngas production from palm kernel shell and polyethylene waste blend in fluidized bed catalytic steam co-gasification process. *Energy* 2014;75:40–4. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.062>.
- [139] Pinto F, Franco C, André RN, Miranda M, Gulyurtlu I, Cabrita I. Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes. *Fuel* 2002;81:291–7. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00164-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00164-8).
- [140] Pinto F, Lopes H, Andre RN, Deeca I-, Pac E, Dias M, et al. Effect of Experimental Conditions on Gas Quality and Solids Produced by Sewage Sludge Cogasification . 2. Sewage Sludge Mixed with Biomass. *Energy and Fuels* 2007;21:2737–45.
- [141] Brisolara KF, Sandberg MA. Biosolids and Sludge Management. *Water Environ Res* 2014;86:1274–83. <https://doi.org/10.2175/106143014X14031280667697>.
- [142] Mishra AK, Singh RN, Mishra PP. Effect of Biomass Gasification on Environment. *Mesopotamia Environ J* 2015;1:39–49.
- [143] Abidin NAZ, Ariffin MA, Rusli R. Preliminary risk assessment for the bench-scale of biomass gasification system. 2011 Natl Postgrad Conf - Energy Sustain Explor Innov Minds 2011. <https://doi.org/10.1109/NatPC.2011.6136262>.
- [144] Vasilescu G, Draghici A, Baciuc C. Methods for analysis and evaluation of occupational accidents and diseases risks. *Environ Eng Manag J* 2008;7:443–6.
- [145] Jacinto C. Introdução à Higiene e Segurança Ocupacionais - SHO (slides da unidade curricular de Segurança e Higiene Ocupacional). 2016.
- [146] International Labour Organization. Resolution concerning statistics of occupational injuries (resulting from occupational accidents) adopted by the Sixteenth International Conference of Labour Statisticians (October 1998). 1998.
- [147] Huuskonen A. Inclusion of Occupational Safety in Life Cycle Assessment. Tampere University

- of technology, 2012.
- [148] Lettner F, Haselbacher P, Timmerer H, Seebacher M. Deliverable D11 : Software Tool Risk Analyzer - User Manual. 2008.
- [149] Molino A, Braccio G, Fiorenza G, Marraffa FA, Lamonaca S, Giordano G, et al. Classification procedure of the explosion risk areas in presence of hydrogen-rich syngas: Biomass gasifier and molten carbonate fuel cell integrated plant. *Fuel* 2012;99:245–53.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.040>.
- [150] Lettner F, Timmerer H, Haselbacher P. Report on possible Health , safety and environmental (HSE) hazards from biomass gasification plants. 2007.
- [151] Tian Y, Wu M, Wang X, Zhang Y, Qiang J, Tian X, et al. Safety research in the gasification process of novel multi-thermal-source coal gasifier. *Min Sci Technol* 2009;19:210–5.
[https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60040-5](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60040-5).
- [152] Peng L, Wang Y, Lei Z, Cheng G. Co-gasification of wet sewage sludge and forestry waste in situ steam agent. *Bioresour Technol* 2012;114:698–702.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.079>.
- [153] Hu Q, Dai Y, Wang CH. Steam co-gasification of horticultural waste and sewage sludge: Product distribution, synergistic analysis and optimization. *Bioresour Technol* 2020;301:122780. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122780>.
- [154] Galvagno S, Casciaro G, Casu S, Martino M, Mingazzini C, Russo A, et al. Steam gasification of tyre waste, poplar, and refuse-derived fuel: A comparative analysis. *Waste Manag* 2009;29:678–89. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.003>.
- [155] Pio DT, Tarelho LAC, Tavares AMA, Matos MAA, Silva V. Co-gasification of refused derived fuel and biomass in a pilot-scale bubbling fluidized bed reactor. *Energy Convers Manag* 2020;206. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112476>.
- [156] Hernández AB, Ferrasse JH, Roche N. Limiting the pollutant content in the sewage sludge producer gas through staged gasification. *Chem Eng Technol* 2013;36:1985–96.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201300103>.
- [157] Berruero C, Recari J, Abelló S, Farriol X, Montané D. Experimental Investigation of Solid Recovered Fuel (SRF) Gasification: Effect of Temperature and Equivalence Ratio on Process Performance and Release of Minor Contaminants. *Energy and Fuels* 2015;29:7419–27.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02032>.
- [158] Lumley NPGG, Ramey DF, Prieto AL, Braun RJ, Cath TY, Porter JM. Techno-economic analysis of wastewater sludge gasification: A decentralized urban perspective. *Bioresour Technol* 2014;161:385–94. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.040>.
- [159] Giugliano M, Grosso M, Rigamonti L. Energy recovery from municipal waste: A case study for a middle-sized Italian district. *Waste Manag* 2008;28:39–50.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.018>.

- [160] García CA, Moncada J, Aristizábal V, Cardona CA. Techno-economic and energetic assessment of hydrogen production through gasification in the Colombian context: Coffee Cut-Stems case. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:5849–64. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.073>.
- [161] Yao J, Kraussler M, Benedikt F, Hofbauer H. Techno-economic assessment of hydrogen production based on dual fluidized bed biomass steam gasification, biogas steam reforming, and alkaline water electrolysis processes. *Energy Convers Manag* 2017;145:278–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.084>.
- [162] Salkuyeh YK, Saville BA, MacLean HL. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from different biomass gasification processes. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:9514–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.024>.
- [163] Schweitzer D, Albrecht FG, Schmid M, Beirow M, Spörl R, Dietrich RU, et al. Process simulation and techno-economic assessment of SER steam gasification for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:569–79. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.001>.
- [164] Hrbek J. Status report on thermal biomass gasification in countries participating in IEA Bioenergy Task 33. 2016.
- [165] US Department of Energy. INEOS-New Planet: Indian River Bioenergy Center 2021. <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/ineos-new-planet-indian-river-bioenergy-center> (accessed February 6, 2021).
- [166] Ng KS, Phan AN. Evaluating the Techno-economic Potential of an Integrated Material Recovery and Waste-to-Hydrogen System. *Resour Conserv Recycl* 2021;167:105392. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105392>.
- [167] Rong L, Maneerung T, Ng JC, Neoh KG, Bay BH, Tong YW, et al. Co-gasification of sewage sludge and woody biomass in a fixed-bed downdraft gasifier: Toxicity assessment of solid residues. *Waste Manag* 2015;36:241–55. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.026>.
- [168] Heineken W, De La Cuesta D, Zobel N. Modeling Tar Recirculation in Biomass Fluidized Bed Gasification. *Energy and Fuels* 2016;30:3113–29. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00150>.
- [169] Instituto Nacional de Estatística. Portal do Instituto Nacional de Estatística - Portugal 2020. www.ine.pt (accessed February 10, 2021).
- [170] Brennan RB, Healy MG, Morrison L, Hynes S, Norton D, Clifford E. Management of landfill leachate: The legacy of European Union Directives. *Waste Manag* 2016;55:355–63. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.010>.
- [171] European Commission. Volume of leachate and environmental impact from landfills reduced - but legacy effects remain. 2017.
- [172] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Technol*

- 2006;97:1061–85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- [173] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J Hazard Mater* 2010;177:70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.
- [174] Madhav S, Ahamad A, Singh P, Mishra PK. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environ Qual Manag* 2018;27:31–41. <https://doi.org/10.1002/tqem.21538>.
- [175] Martinho G, Santana F, Santos J, Brandão A, Santos I. Gestão e tratamento de lixiviados produzidos em aterros sanitários de resíduos urbanos. 2008.
- [176] El-Gohary FA, Kamel G. Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate. *Ecol Eng* 2016;94:268–74. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.074>.
- [177] Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 2014;99:19–23. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- [178] Aktaş Ö, Ferhan Ç. Activated carbon for water and wastewater treatment - Integration of adsorption and biological treatment. Weinheim: Wiley-VCH; 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527639441.ch2>.
- [179] Koumaki ES, Mantziaras ID, Katsiri A, Veliou E, Klini M. Treatment of Landfill Leachate By Adsorption on Powdered (PAC) and Granular (GAC) Activated Carbon. Proc. 12th Int. Conf. Environ. Sci. Technol. Rhodes, Greece, 8-10 Sept. 2011, 2011, p. A-982 to A-989.
- [180] Song J, Zou W, Bian Y, Su F, Han R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination* 2011;265:119–25. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.041>.
- [181] Kurniawan A, Ismadji S. Potential utilization of *Jatropha curcas* L. press-cake residue as new precursor for activated carbon preparation: Application in methylene blue removal from aqueous solution. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2011;42:826–36. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.03.001>.
- [182] International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology - Gold Book. 2014. <https://doi.org/10.1351/goldbook.I03352>.
- [183] Wu FC, Wu PH, Tseng RL, Juang RS. Use of refuse-derived fuel waste for the adsorption of 4-chlorophenol and dyes from aqueous solution: Equilibrium and kinetics. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2014;45:2628–39. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.07.007>.
- [184] Tseng RL, Wu PH, Wu FC, Juang RS. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. *Chem Eng J* 2014;237:153–61. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.013>.
- [185] Ho YS, McKay G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Saf Environ Prot* 1998;76:332–40.

<https://doi.org/10.1205/095758298529696>.

- [186] Ramalho RS. Introduction to wastewater treatment processes. 2nd ed. Academic Press; 1983.
- [187] Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J Environ Manage* 2009;90:2313–42. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- [188] Vassilev S V., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 2013;105:19–39. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>.
- [189] Mohamed MM. Acid dye removal: Comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *J Colloid Interface Sci* 2004;272:28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.071>.
- [190] Juang RS, Wu FC, Tseng RL. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2002;201:191–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01004-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01004-4).
- [191] Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere* 2001;45:51–8. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00016-9).
- [192] Thinakaran N, Panneerselvam P, Baskaralingam P, Elango D, Sivanesan S. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *J Hazard Mater* 2008;158:142–50. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.043>.
- [193] Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dye Pigment* 2001;51:25–40. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0).
- [194] Martin MJ, Artola A, Balaguer MD, Rigola M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chem Eng J* 2003;94:231–9. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00054-8).
- [195] Chen Y, Shi J, Rong H, Zhou X, Chen F, Li X, et al. Adsorption mechanism of lead ions on porous ceramsite prepared by co-combustion ash of sewage sludge and biomass. *Sci Total Environ* 2020;702:135017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135017>.
- [196] Range BMK, Hawboldt KA. Adsorption of thiosulphate, trithionate, tetrathionate using biomass ash/char. *J Environ Chem Eng* 2018;6:5401–8. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.006>.
- [197] Trivedi NS, Kharkar RA, Mandavgane SA. Use of Wheat Straw Combustion Residues for Removal of Chlorinated Herbicide (2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid). *Waste and Biomass Valorization* 2019;10:1323–31. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0134-4>.
- [198] Roy S, Ghosh S, Bandyopadhyay A. Adsorptive removal of crystal violet on biomass combustion residue: Equilibrium, isotherm, kinetics, and mass transfer analyses. *Environ Qual*

- Manag 2015;55–79. <https://doi.org/10.1002/tqem>.
- [199] Mor S, Negi P, Ravindra K. Potential of agro-waste sugarcane bagasse ash for the removal of ammoniacal nitrogen from landfill leachate. *Environ Sci Pollut Res* 2019;26:24516–31. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05563-7>.
- [200] Kilpimaa S, Runtti H, Kangas T, Lassi U, Kuokkanen T. Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. *J Ind Eng Chem* 2015;21:1354–64. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.006>.
- [201] Back JO, Hupfauf B, Rößler A, Penner S, Rupprich M. Adsorptive removal of micropollutants from wastewater with floating-fixed-bed gasification char. *J Environ Chem Eng* 2020;8. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103757>.
- [202] Ravenni G, Cafaggi G, Sárossy Z, Rohde Nielsen KT, Ahrenfeldt J, Henriksen UB. Waste chars from wood gasification and wastewater sludge pyrolysis compared to commercial activated carbon for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution. *Bioresour Technol Reports* 2020;10. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100421>.
- [203] Ariyadejwanich P, Tanthapanichakoon W, Nakagawa K, Mukai SR, Tamon H. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon N Y* 2003;41:157–64. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00267-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00267-1).
- [204] Nakagawa K, Namba A, Mukai SR, Tamon H, Ariyadejwanich P, Tanthapanichakoon W. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Res* 2004;38:1791–8. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.002>.
- [205] Tanthapanichakoon W, Ariyadejwanich P, Japthong P, Nakagawa K, Mukai SR, Tamon H. Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. *Water Res* 2005;39:1347–53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.044>.
- [206] Zhou H, Meng A, Long Y, Li Q, Zhang Y. Classification and comparison of municipal solid waste based on thermochemical characteristics. *J Air Waste Manage Assoc* 2014;64:597–616. <https://doi.org/10.1080/10962247.2013.873094>.
- [207] Vargas-Moreno JM, Callejón-Ferre AJ, Pérez-Alonso J, Velázquez-Martí B. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:3065–83. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.054>.
- [208] Asadullah M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;40:118–32. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.132>.
- [209] Ong Z, Cheng Y, Mannerung T, Yao Z, Tong YW, Wang CH, et al. Co-Gasification of Woody Biomass and Sewage Sludge in a Fixed-Bed Downdraft Gasifier. *React Eng Kinet Catal* 2015;61:2508–21. <https://doi.org/10.1002/aic.14836>.

- [210] Ephraim A, Minh DP, Ghislain T, Dupré C, Carrère H, Castaldi MJ, et al. Handbook on characterization of biomass, biowaste and related by-products. Albi: Springer; 2020.
- [211] Zhou H, Meng A, Long Y, Li Q, Zhang Y. An overview of characteristics of municipal solid waste fuel in China: Physical, chemical composition and heating value. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;36:107–22. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.024>.
- [212] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association; 2012.
- [213] Vassilev S V., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010;89:913–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
- [214] Patel VR, Patel D, Varia NS, Patel RN. Co-gasification of lignite and waste wood in a pilot-scale (10 kWe) downdraft gasifier. *Energy* 2017;119:834–44. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.057>.
- [215] Kobayashi J, Kawamoto K, Fukushima R, Tanaka S. Woody biomass and RPF gasification using reforming catalyst and calcium oxide. *Chemosphere* 2011;83:1273–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.010>.
- [216] Thipkhunthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, Kitiyanan B, Siemanond K, Rirksomboon T. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. *Fuel* 2005;84:849–57. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.003>.
- [217] Hwang IH, Kobayashi J, Kawamoto K. Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF. *Waste Manag* 2014;34:402–10. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.009>.
- [218] Cho MH, Choi YK, Kim JS. Air gasification of PVC (polyvinyl chloride)-containing plastic waste in a two-stage gasifier using Ca-based additives and Ni-loaded activated carbon for the production of clean and hydrogen-rich producer gas. *Energy* 2015;87:586–93. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.026>.
- [219] Akkache S, Hernández AB, Teixeira G, Gelix F, Roche N, Ferrasse JH. Co-gasification of wastewater sludge and different feedstock: Feasibility study. *Biomass and Bioenergy* 2016;89:201–9. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.003>.
- [220] Xu J, Liu C, Qu H, Ma H, Jiao Y, Xie J. Investigation on the thermal degradation of flexible poly(vinyl chloride) filled with ferrites as flame retardant and smoke suppressant using TGA-FTIR and TGA-MS. *Polym Degrad Stab* 2013;98:1506–14. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.016>.
- [221] Ali MF, Qureshi MS. Transportation Fuels From Catalytic Co-pyrolysis of Plastic Wastes With Petroleum Residues : Evaluation of Catalysts by Thermogravimetric Analysis 2013;6466. <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.551239>.
- [222] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. A review of the primary measures for tar elimination in

- biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 2003;24:125–40.
[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00102-2).
- [223] Niu M, Huang Y, Jin B, Sun Y, Wang X. Enriched-air gasification of refuse-derived fuel in a fluidized bed: Effect of gasifying conditions and bed materials. *Chem Eng Technol* 2014;37:1787–96. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400167>.
- [224] Haykiri-Acma H, Kurt G, Yaman S. Properties of Biochars Obtained from RDF by Carbonization: Influences of Devolatilization Severity. *Waste and Biomass Valorization* 2017;8:539–47. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9610-5>.
- [225] Moazeni F, Chen YC, Zhang G. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. *J Clean Prod* 2019;216:117–28.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.181>.
- [226] Agência Portuguesa do Ambiente. Gestão de Óleos Alimentares Usados (OAU) - 2018. 2019.
- [227] Tsoutsos T, Tournaki S, Gkouskos Z, Paraíba O, Giglio F, García PQ, et al. Quality characteristics of biodiesel produced from used cooking oil in Southern Europe. *ChemEngineering* 2019;3:1–13. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3010019>.
- [228] Carnevale E, Molari G, Vittuari M. Used cooking oils in the biogas chain: A technical and economic assessment. *Energies* 2017;10. <https://doi.org/10.3390/en10020192>.
- [229] Chiaramonti D, Buffi M, Rizzo AM, Prussi M, Martelli F. Bio-hydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils: Towards sustainable jet and road fuels. *Energy Procedia* 2015;82:343–9. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.800>.
- [230] Nanda S, Rana R, Hunter HN, Fang Z, Dalai AK, Kozinski JA. Hydrothermal catalytic processing of waste cooking oil for hydrogen-rich syngas production. *Chem Eng Sci* 2019;195:935–45. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.039>.
- [231] Hwang IH, Kawamoto K. Survey of carbonization facilities for municipal solid waste treatment in Japan. *Waste Manag* 2010;30:1423–9. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.01.017>.
- [232] Kambo HS, Minaret J, Dutta A. Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product? *Waste and Biomass Valorization* 2018;9:1181–9. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9914-0>.
- [233] Stemann J, Putschew A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresour Technol* 2013;143:139–46.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.098>.
- [234] Assis MR, Brancheriau L, Napoli A, Trugilho PF. Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review. *Wood Sci Technol* 2016;50:519–36.
<https://doi.org/10.1007/s00226-016-0812-6>.
- [235] Parthasarathy P, Narayanan SK. Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on the Properties of Hydrochar and Pellets. *Environ Prog Sustain Energy* 2014;33:676–80.
<https://doi.org/10.1002/ep>.

- [236] Matsuzawa Y, Mae K, Hasegawa I, Suzuki K, Fujiyoshi H, Ito M, et al. Characterization of carbonized municipal waste as substitute for coal fuel. *Fuel* 2007;86:264–72. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.008>.
- [237] Manyà JJ, García-Ceballos F, Azuara M, Latorre N, Royo C. Pyrolysis and char reactivity of a poor-quality refuse-derived fuel (RDF) from municipal solid waste. *Fuel Process Technol* 2015;140:276–84. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.014>.
- [238] Correia R, Gonçalves M, Nobre C, Mendes B. Impact of torrefaction and low-temperature carbonization on the properties of biomass wastes from *Arundo donax* L. and *Phoenix canariensis*. *Bioresour Technol* 2017;223:210–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.046>.
- [239] Miller G.L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Anal Chem* 1959;31:426–428.
- [240] Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventós RM. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods Enzymol* 1998;299:152–78. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1).
- [241] Campoy M, Gómez-Barea A, Ollero P, Nilsson S. Gasification of wastes in a pilot fluidized bed gasifier. *Fuel Process Technol* 2014;121:63–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.019>.
- [242] Pinto F, André RN, Carolino C, Miranda M. Hot treatment and upgrading of syngas obtained by co-gasification of coal and wastes. *Fuel Process Technol* 2014;126:19–29. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.016>.
- [243] Sever Akdağ A, Atımtay A, Sanin FD, Atımtay A, Sanin FD. Comparison of fuel value and combustion characteristics of two different RDF samples. *Waste Manag* 2016;47:217–24. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.037>.
- [244] Bril'kov M, Falck-Ytter AB, Strætkvern KO. Evaluation of methods for reducing the ash content of waste frying oil processed to biofuel oil. *Fuel Process Technol* 2015;134:487–93. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.03.008>.
- [245] Chang FC, Tsai MJ, Ko CH. Agricultural waste derived fuel from oil meal and waste cooking oil. *Environ Sci Pollut Res* 2018;25:5223–30. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9119-x>.
- [246] Liu Y, Gao C, Wang Y, He L, Lu H, Yang S. Vermiculite modification increases carbon retention and stability of rice straw biochar at different carbonization temperatures. *J Clean Prod* 2020;254:120111. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120111>.
- [247] Atienza-Martínez M, Ábrego J, Gea G, Marías F. Pyrolysis of dairy cattle manure: evolution of char characteristics. *J Anal Appl Pyrolysis* 2020;145:104724. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104724>.
- [248] Lin Y, Ma X, Peng X, Yu Z. Hydrothermal carbonization of typical components of municipal solid waste for deriving hydrochars and their combustion behavior. *Bioresour Technol*

- 2017;243:539–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.117>.
- [249] Kim D, Park KY, Yoshikawa K. Conversion of municipal solid wastes into biochar through hydrothermal carbonization. *IntechOpen*; 2017.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68221>.
- [250] Chen CL, Qi W, Wang JY. Microbial cocktail for bioconversion of green waste to reducing sugars. *J Biosci Bioeng* 2013;115:82–5. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2012.08.014>.
- [251] Köchermann J, Görsch K, Wirth B, Mühlenberg J, Klemm M. Hydrothermal carbonization: Temperature influence on hydrochar and aqueous phase composition during process water recirculation. *J Environ Chem Eng* 2018;6:5481–7. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.053>.
- [252] Becker R, Dorgerloh U, Paulke E, Mumme J, Nehls I. Hydrothermal carbonization of biomass: Major organic components of the aqueous phase. *Chem Eng Technol* 2014;37:511–8.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201300401>.
- [253] Shen Y, Zhao R, Wang J, Chen X, Ge X, Chen M. Waste-to-energy: Dehalogenation of plastic-containing wastes. *Waste Manag* 2016;49:287–303.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.024>.
- [254] Shen Y, Yu S, Ge S, Chen X, Ge X, Chen M. Hydrothermal carbonization of medical wastes and lignocellulosic biomass for solid fuel production from lab-scale to pilot-scale. *Energy* 2017;118:312–23. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.047>.
- [255] Usman M, Ren S, Ji M, O-Thong S, Qian Y, Luo G, et al. Characterization and biogas production potentials of aqueous phase produced from hydrothermal carbonization of biomass – Major components and their binary mixtures. *Chem Eng J* 2020;388:124201.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124201>.
- [256] Ferreira S, Monteiro E, Calado L, Silva V, Brito P, Vilarinho C. Experimental and modeling analysis of brewers' spent grains gasification in a downdraft reactor. *Energies* 2019;12:1–18.
<https://doi.org/10.3390/en12234413>.
- [257] Arjharn W, Hinsui T, Liplap P, Raghavan GSV. Evaluation of an energy production system from sewage sludge using a pilot-scale downdraft gasifier. *Energy and Fuels* 2013;27:229–36.
<https://doi.org/10.1021/ef3012728>.
- [258] European Biomass Industry Association. Gasification 2021. <https://www.eubia.org/cms/wiki-biomass/pyrolysis-and-gasification/gasification/> (accessed January 25, 2021).
- [259] Chen G, Liu F, Guo X, Zhang Y, Yan B, Cheng Z, et al. Co-gasification of Acid Hydrolysis Residues and Sewage Sludge in a Downdraft Fixed Gasifier with CaO as an In-Bed Additive. *Energy and Fuels* 2018;32:5893–900. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03960>.
- [260] Willeboer W. The amer demolition wood gasification project. *Biomass and Bioenergy* 1998;15:245–9. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(98\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(98)00024-5).
- [261] Huang J, Qiao Y, Wei X, Zhou J, Yu Y, Xu M. Effect of torrefaction on steam gasification of starchy food waste. *Fuel* 2019;253:1556–64. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.142>.

- [262] Dion LM, Lefsrud M, Orsat V, Cimon C. Biomass gasification and syngas combustion for greenhouse CO₂ enrichment. *BioResources* 2013;8:1520–38.
<https://doi.org/10.15376/biores.8.2.1520-1538>.
- [263] Gai C, Dong Y. Experimental study on non-woody biomass gasification in a downdraft gasifier. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:4935–44.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.031>.
- [264] Allesina G, Pedrazzi S, Allegretti F, Morselli N, Puglia M, Santunione G, et al. Gasification of cotton crop residues for combined power and biochar production in Mozambique. *Appl Therm Eng* 2018;139:387–94. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.115>.
- [265] Zhang J, Feng L, Wang D, Zhang R, Liu G, Cheng G. Thermogravimetric analysis of lignocellulosic biomass with ionic liquid pretreatment. *Bioresour Technol* 2014;153:379–82.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.004>.
- [266] You S, Wang W, Dai Y, Tong YW, Wang CH. Comparison of the co-gasification of sewage sludge and food wastes and cost-benefit analysis of gasification- and incineration-based waste treatment schemes. *Bioresour Technol* 2016;218:595–605.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.017>.
- [267] Stelte W. Torrefaction of unutilized biomass resources and characterization of torrefaction gasses. 2012.
- [268] Alvarez J, Lopez G, Amutio M, Bilbao J, Olazar M. Evolution of biomass char features and their role in the reactivity during steam gasification in a conical spouted bed reactor. *Energy Convers Manag* 2019;181:214–22. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.008>.
- [269] Chiemchaisri C, Charnnok B, Visvanathan C. Recovery of plastic wastes from dumpsite as refuse-derived fuel and its utilization in small gasification system. *Bioresour Technol* 2010;101:1522–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.061>.
- [270] Ruiz JA, Juárez MC, Morales MP, Muñoz P, Mendivil MA. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;18:174–83. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.021>.
- [271] Khosasaeng T, Suntivarakorn R. Effect of Equivalence Ratio on an Efficiency of Single Throat Downdraft Gasifier Using RDF from Municipal solid waste. *Energy Procedia* 2017;138:784–8. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.066>.
- [272] Boerrigter H, van Paasen SVB, Bergman PC a, Könemann JW, Emmen R, Wijnands A. “OLGA” tar removal technology - Proof-of-concept (PoC) for application in integrated biomass gasification combined heat and power (CHP) systems. 2005.
- [273] Kungkajit C, Prateepchaikul G, Kaosol T. Influence of Plastic Waste for Refuse-Derived Fuel on Downdraft Gasification. *Energy Procedia* 2015;79:528–35.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.529>.
- [274] Bhoi PR, Huhnke RL, Kumar A, Indrawan N, Thapa S. Co-gasification of municipal solid

- waste and biomass in a commercial scale downdraft gasifier. *Energy* 2018;163:513–8. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.151>.
- [275] Aydin ES, Yucel O, Sadikoglu H. Experimental study on hydrogen-rich syngas production via gasification of pine cone particles and wood pellets in a fixed bed downdraft gasifier. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:17389–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.175>.
- [276] Ahmed II, Nipattummakul N, Gupta AK. Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips. *Appl Energy* 2011;88:165–74. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.07.007>.
- [277] Coq L Le, Duga A. Syngas Treatment Unit for Small Scale Gasification-Application to IC Engine Gas Application to IC Engine Gas Quality Requirement. *J Appl Fluid Mech* 2012;5:95–103.
- [278] Etutu TG, Laohalidanond K, Kerdsuwan S. Gasification of municipal solid waste in a downdraft gasifier: Analysis of tar formation. *Songklanakarin J Sci Technol* 2016;38:221–8.
- [279] Shen Y, Zhao P, Shao Q, Ma D, Takahashi F, Yoshikawa K. In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Appl Catal B Environ* 2014;152–153:140–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.032>.
- [280] Sarker S, Nielsen HK. Assessing the gasification potential of five woodchips species by employing a lab-scale fixed-bed downdraft reactor. *Energy Convers Manag* 2015;103:801–13. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.022>.
- [281] US Environmental Protection Agency. Phenol. 2000. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/phenol.pdf> (accessed May 22, 2021).
- [282] National Library of Medicine. PubChem. 2021. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed May 22, 2021).
- [283] Sheth PN, Babu B V. Production of hydrogen energy through biomass (waste wood) gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:10803–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.009>.
- [284] Hernández JJ, Lapuerta M, Monedero E. Characterisation of residual char from biomass gasification: effect of the gasifier operating conditions. *J Clean Prod* 2016;138:83–93. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.120>.
- [285] León M, Silva J, Carrasco S, Barrientos N. Design, cost estimation and sensitivity analysis for a production process of activated carbon from waste nutshells by physical activation. *Processes* 2020;8. <https://doi.org/10.3390/PR8080945>.
- [286] Gupta VK, Jain CK, Ali I, Sharma M, Saini VK. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste. *Water Res* 2003;37:4038–44. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00292-6).
- [287] Feng Q, Lin Q, Gong F, Sugita S, Shoya M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *J*

- Colloid Interface Sci 2004;278:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.030>.
- [288] Jung H, Sewu DD, Ohemeng-Boahen G, Lee DS, Woo SH. Characterization and adsorption performance evaluation of waste char by-product from industrial gasification of solid refuse fuel from municipal solid waste. *Waste Manag* 2019;91:33–41. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.053>.
- [289] Suárez-Hernández L, Ardila-A. AN, Barrera-Zapata R. Morphological and physicochemical characterization of biochar produced by gasification of selected forestry species. *Rev Fac Ing* 2017;26:123–30. <https://doi.org/10.19053/01211129.v26.n46.2017.7324>.
- [290] Chun YN, Ji DW, Yoshikawa K. Pyrolysis and gasification characterization of sewage sludge for high quality gas and char production. *J Mech Sci Technol* 2013;27:263–72. <https://doi.org/10.1007/s12206-012-1202-0>.
- [291] Skoulou V, Swiderski A, Yang W, Zabaniotou A. Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (HTSG). *Bioresour Technol* 2009;100:2444–51. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.021>.
- [292] Correia RJG. Valorização de resíduos de biomassa de *Arundo donax* L. e de *Phoenix canariensis* como adsorventes do corante azul de metileno usando a torrefação. Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [293] Nobre C, Gonçalves M, Vilarinho C, Mendes B. Industrial landfill leachate pretreatment using bottom ash from ceramic furnaces. In: Vilarinho C, Castro F, Carvalho J, editors. 4th Int. Conf. *Wastes Solut. Treat. Oppor.*, CVR - Centro para a Valorização de Resíduos; 2017.
- [294] Ottaviani MF, Mazzeo R. EPR characterization of graphitized and activated micro- and mesoporous carbons. *Microporous Mesoporous Mater* 2011;141:61–8. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.049>.
- [295] Shehzad A, Bashir MJK, Sethupathi S, Lim JW. An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon. *Process Saf Environ Prot* 2015;98:309–18. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.005>.
- [296] Rodríguez J, Castrillón L, Marañón E, Sastre H, Fernández E. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. *Water Res* 2004;38:3297–303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.032>.
- [297] Lim PE, Lim SP, Seng CE, Noor AM. Treatment of landfill leachate in sequencing batch reactor supplemented with activated rice husk as adsorbent. *Chem Eng J* 2010;159:123–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.064>.
- [298] Marcantonio V, De Falco M, Capocelli M, Bocci E, Colantoni A, Villarini M. Process analysis of hydrogen production from biomass gasification in fluidized bed reactor with different separation systems. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:10350–60. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.121>.
- [299] Zheng X, Ying Z, Wang B, Chen C. Hydrogen and syngas production from municipal solid

- waste (MSW) gasification via reusing CO₂. *Appl Therm Eng* 2018;144:242–7.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.08.058>.
- [300] Shahabuddin M, Krishna BB, Bhaskar T, Perkins G. Advances in the thermo-chemical production of hydrogen from biomass and residual wastes: Summary of recent techno-economic analyses. *Bioresour Technol* 2020;299:122557.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122557>.
- [301] Kolb O, Siegemund S. Final report - Study on the implementation of article 7(3) of the “Directive on the deployment of alternative fuels infrastructure” - Fuel price comparison. 2017.
- [302] Linde. Aplicações de hidrogénio 2020. https://www.linde-gas.pt/pt/processes/process_chemistry_and_refining/hydrogen_applications/index.html (accessed June 20, 2020).
- [303] Silva CM, Ferreira AF, Paulo J, Bento C. Impact of hydrogen in the road transport sector for Portugal 2010- 2050. *Energy Procedia* 2014;58:207–14.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.430>.
- [304] Sgobbi A, Nijs W, De Miglio R, Chiodi A, Gargiulo M, Thiel C, et al. How far away is hydrogen? Its role in the medium and long-term decarbonisation of the European energy system. *Int J Hydrogen Energy* 2015;41:19–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.004>.
- [305] Tlili O, Mansilla C, Frimat D, Perez Y. Hydrogen market penetration feasibility assessment : Mobility and natural gas markets in the US , Europe , China and Japan. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:16048–68. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.226>.
- [306] Mivechian A, Pakizeh M. Hydrogen recovery from Tehran refinery off-gas using pressure swing adsorption, gas absorption and membrane separation technologies: Simulation and economic evaluation. *Korean J Chem Eng* 2013;30:937–48. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0221-y>.
- [307] Hamid U, Rauf A, Ahmed U, Selim Arif Sher Shah M, Ahmad N. Techno-economic assessment of process integration models for boosting hydrogen production potential from coal and natural gas feedstocks. *Fuel* 2020;266:117111. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117111>.
- [308] Yin H, Yip ACK. A review on the production and purification of biomass-derived hydrogen using emerging membrane technologies. *Catalysts* 2017;7.
<https://doi.org/10.3390/catal7100297>.
- [309] Sjardin M, Damen KJ, Faaij APC. Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector. *Energy* 2006;31:2523–55.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.12.004>.
- [310] Spallina V, Motamedi G, Gallucci F, van Sint Annaland M. Techno-economic assessment of an integrated high pressure chemical-looping process with packed-bed reactors in large scale hydrogen and methanol production. *Int J Greenh Gas Control* 2019;88:71–84.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.026>.

- [311] Mosca L, Medrano Jimenez JA, Wassie SA, Gallucci F, Palo E, Colozzi M, et al. Process design for green hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:7266–77. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.206>.
- [312] Arena U, Di Gregorio F, De Troia G, Saponaro A. A techno-economic evaluation of a small-scale fluidized bed gasifier for solid recovered fuel. *Fuel Process Technol* 2015;131:69–77. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.003>.
- [313] Shafiee A, Arab M, Lai Z, Liu Z, Abbas A. Modelling and sequential simulation of multi-tubular metallic membrane and techno-economics of a hydrogen production process employing thin-layer membrane reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:19081–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.172>.
- [314] Hla SS, Duffy GJ, Morpeth LD, Cousins A, Roberts DG, Edwards JH. Investigation of the effect of total pressure on performance of the catalytic water-gas shift reaction using simulated coal-derived syngases. *Catal Commun* 2009;11:272–5. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.10.013>.
- [315] Burkhanov GS, Gorina NB, Kolchugina NB, Roshan NR, Slovetsky DI, Chistov EM. Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures. *Platin Met Rev* 2011;55:3–12. <https://doi.org/10.1595/147106711X540346>.
- [316] US Environmental Protection Agency. Understanding Global Warming Potentials 2017. <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials> (accessed May 25, 2020).
- [317] Foletto EL, Hoffmann R, Hoffmann RS, Portugal UL, Jahn SL. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Quim Nova* 2005;28:1055–60. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000600021>.
- [318] Arlabosse P, Chavez S, Prevot C. Drying of municipal sewage sludge: From a laboratory scale batch indirect dryer to the paddle dryer. *Brazilian J Chem Eng* 2005;22:227–32. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322005000200009>.
- [319] García DMM. Gestão de resíduos sólidos - uma comparação entre Portugal e o Equador. Universidade do Porto, 2018.
- [320] Agência Portuguesa do Ambiente. Relatório do Estado do Ambiente Portugal - 2019. 2019.
- [321] Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos. Proveitos permitidos e ajustamentos para 2020 das empresas reguladas do setor elétrico. 2019.
- [322] Rentizelas AA, Li J. Techno-economic and carbon emissions analysis of biomass torrefaction downstream in international bioenergy supply chains for co-firing. *Energy* 2016;114:129–42. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.159>.
- [323] Cardoso J, Silva V, Eusébio D. Techno-economic analysis of a biomass gasification power plant dealing with forestry residues blends for electricity production in Portugal. *J Clean Prod*

- 2019;212:741–53. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.054>.
- [324] International Environmental Agency. Hydrogen from Biomass Gasification. 2018.
- [325] California Fuel Cell Partnership. Cost to refill n.d. <https://cafcp.org/content/cost-refill> (accessed May 25, 2020).
- [326] Alves O, Calado L, Panizio RM, Santos SM, Gonçalves MM, Monteiro E, et al. Co-gasification of sewage sludge mixed with waste wood in different proportions. *Proceedings* 2019;38:9. <https://doi.org/10.3390/proceedings2019038009>.
- [327] Di Sarli V, Cammarota F, Salzano E. Explosion parameters of wood chip-derived syngas in air. *J Loss Prev Process Ind* 2014;32:399–403. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.10.016>.
- [328] Arena U, Romeo E, Mastellone ML. Recursive Operability Analysis of a pilot plant gasifier. *J Loss Prev Process Ind* 2008;21:50–65. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.05.013>.
- [329] Hirano T. Gas explosions caused by gasification of condensed phase combustibles. *J Loss Prev Process Ind* 2006;19:245–9. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.05.019>.
- [330] Santos RG, Bordado JM. Design of simplified models for the estimation of higher heating value of refused derived fuels. *Fuel* 2018;212:431–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.062>.
- [331] Kathiravale S, Yunus MNM, Sopian K, Samsuddin AH, Rahman RA. Modeling the heating value of Municipal Solid Waste. *Fuel* 2003;82:1119–25. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00009-7).
- [332] Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81:1051–63. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4).
- [333] Yang WS, Lee JS, Park SW, Kang JJ, Alam T, Seo YC. Gasification applicability study of polyurethane solid refuse fuel fabricated from electric waste by measuring syngas and nitrogenous pollutant gases. *J Mater Cycles Waste Manag* 2016;18:509–16. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0512-1>.
- [334] Montgomery D, Runger G. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. John Wiley & Sons; 1999.
- [335] Scilab Team. Scilab - Open source software for numerical computation 2018. <https://www.scilab.org/> (accessed February 12, 2018).
- [336] Uslu A, Faaij APC, Bergman PCA. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy* 2008;33:1206–23. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.03.007>.
- [337] Calpeda. Calpeda - Electric water pumps 2020. www.calpeda.com (accessed May 25, 2020).
- [338] Biagini E, Barontini F, Tognotti L. Gasification of agricultural residues in a demonstrative plant: Vine pruning and rice husks. *Bioresour Technol* 2015;194:36–42. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.016>.
- [339] Chun YN, Lim MS, Yoshikawa K. Development of a high-efficiency rotary dryer for sewage

- sludge. *J Mater Cycles Waste Manag* 2012;14:65–73. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0040-6>.
- [340] Caputo AC, Pelagagge PM. RDF production plants: I Design and costs. *Appl Therm Eng* 2002;22:423–37. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(01\)00100-4](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00100-4).
- [341] Hamelinck CN, Faaij APC. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. *J Power Sources* 2002;111:1–22. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00220-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00220-3).
- [342] Idaho National Laboratory. Analysis of the Production Cost for Various Grades of Biomass Thermal Treatment. 2013.
- [343] Ye B, Zhang R, Cao J, Shi B, Zhou X, Liu D. Thermodynamic and economic analyses of a coal and biomass indirect coupling power generation system. *Front Energy* 2020;14:590–606. <https://doi.org/10.1007/s11708-020-0809-6>.
- [344] Pantaleo A, Villarini M, Colantoni A, Carlini M, Santoro F, Hamedani SR. Techno-economic modeling of biomass pellet routes: Feasibility in Italy. *Energies* 2020;13:1–15. <https://doi.org/10.3390/en13071636>.
- [345] Sultana A, Kumar A, Harfield D. Development of agri-pellet production cost and optimum size. *Bioresour Technol* 2010;101:5609–21. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.011>.
- [346] Automation Technologies Online. Automation Technologies Online 2020. www.ato.com (accessed May 25, 2020).
- [347] Svanberg M, Olofsson I, Flodén J, Nordin A. Analysing biomass torrefaction supply chain costs. *Bioresour Technol* 2013;142:287–96. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.048>.
- [348] National Renewable Energy Laboratory. Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment - Task 2 : Gas Cleanup Design and Cost Estimates - Wood Feedstock. San Francisco: 2006.
- [349] Piroonlerkgul P, Kiatkittipong W, Arpornwichanop A, Soottitantawat A, Wiyaratn W, Laosiripojana N, et al. Technical and economic study of integrated system of solid oxide fuel cell, palladium membrane reactor, and CO₂ sorption enhancement unit. *Chem Eng Process Process Intensif* 2010;49:1006–16. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.07.008>.
- [350] Borello D, De Caprariis B, De Filippis P, Di Carlo A, Marchegiani A, Pantaleo AM, et al. Thermo-Economic Assessment of a Olive Pomace Gasifier for Cogeneration Applications. *Energy Procedia* 2015;75:252–8. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.325>.
- [351] Frigo S, Gabbrielli R, Linari L. Feasibility study of a CHP plant with steam turbine and biomass gasification for tissue paper production. *Energy Procedia* 2018;148:751–7. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.08.136>.
- [352] Pérez NP, MacHin EB, Pedrosa DT, Roberts JJ, Antunes JS, Silveira JL. Biomass gasification for combined heat and power generation in the Cuban context: Energetic and economic analysis. *Appl Therm Eng* 2015;90:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.06.0951359-4311>.

- [353] Ali G, Bashir MK, Ali H, Bashir MH. Utilization of rice husk and poultry wastes for renewable energy potential in Pakistan: An economic perspective. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;61:25–9. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.014>.

ANEXOS

ANEXO A - ESTUDOS SOBRE SSO E DE IMPACTO AMBIENTAL EM INSTALAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO

Tabela A. 1 - Síntese dos estudos recolhidos na literatura sobre SSO e análise do impacto ambiental provocado por instalações de gaseificação.

Tipo estudo	Referência	Tipo de dano/perigo³	Objetivos	Conclusões
Experimental	[151]	6.01 - Queimaduras (explosão de gás)	Comparar os riscos associados à erupção e explosão de gás entre um gaseificador de carvão tradicional e uma versão melhorada com duas fontes de calor no interior.	O gaseificador melhorado foi mais seguro dado que a temperatura é distribuída de uma forma mais homogênea no reator, e desde que sejam adotadas precauções (e.g. arrefecimento do reator ou injeção de gás inerte, em caso de erupção).
	[327]	6.01 - Queimaduras (explosão de gás)	Analisar a explosão de uma mistura de gases que simula um syngas da gaseificação de estilha de madeira a temperaturas diferentes, de forma a obter a pressão máxima, taxa máxima de incremento da pressão, e o índice de deflagração para efeitos de planeamento da segurança. Os testes foram executados numa câmara de combustão.	Para concentrações de CO abaixo de 27 % v/v, a mistura mostrou uma reatividade menor devido aos baixos valores da taxa máxima de incremento da pressão e do índice de deflagração. A pior situação ocorreu à temperatura mais baixa (10 °C) e com o maior teor de CO (60 % v/v), com resultados de 5,7 bar, 89,1 bar/s e 35,6 bar.m/s para os três parâmetros analisados, respetivamente. O valor obtido para o índice de deflagração foi inferior ao do CH ₄ (55 bar.m/s).
	[118]	6.01 - Queimaduras (incêndio)	Examinar os fatores que influenciam a autoignição de biomassas vegetais como a composição, tratamento e inflamabilidade, recorrendo a técnicas de termogravimetria e calorimetria diferencial.	Teores elevados de lenhina e baixas granulometrias da biomassa aumentam a probabilidade de autoignição. Os resíduos de azeite e de uvas podem alcançar facilmente a autoignição devido à baixa temperatura característica.
Estudo de caso	[143]	6.01 - Queimaduras (explosão de gás e incêndio); 7.01 - Envenenamento agudo (inalação de CO)	Recorrer à análise quantitativa de riscos (combinação dos métodos HAZOP e FTA) para estimar o risco dos perigos e as suas tolerabilidades numa unidade de gaseificação de biomassa.	É pouco provável a ocorrência de falhas nos equipamentos de monitorização e as ruturas por excesso de pressão (<10 ⁻⁵ acidentes por ano). No entanto, as consequências daí resultantes (aumento da concentração de gases inflamáveis e fuga de CO) provocam danos leves nos funcionários.
	[328]	6.01 - Queimaduras (explosão de gás); 7.01 - Envenenamento agudo (inalação de gases tóxicos)	Determinar os riscos/perigos provocados pela alimentação inadequada de matéria-prima e injeção de ar num gaseificador de resíduos, utilizando os métodos de operação recursiva e FTA. Propor medidas para a redução dos riscos/perigos identificados.	A probabilidade dos riscos analisados é muito baixa e restringe-se a danos mecânicos (<2×10 ⁻⁹), mas aumenta para 3,7×10 ⁻⁵ se a unidade opera de modo contínuo. A formação dos operadores e a utilização de dispositivos fiáveis pode reduzir os riscos para valores superiores a 97 %.
	[329]	6.01 - Queimaduras (explosão de gás)	Identificar as causas e os processos que originaram explosões de gás em três locais diferentes (armazém de CDR, edifício de escritórios e centro comercial).	No caso do armazém de CDR, a oxidação natural da fração orgânica e a altura elevada da pilha de resíduos provocou um aumento de temperatura, contribuindo para a explosão e para a ignição espontânea do material combustível.

³ De acordo com a OIT, anexo E [146].

Tabela A.1 (cont.) - Síntese dos estudos recolhidos na literatura sobre SSO e análise do impacto ambiental provocado por instalações de gaseificação.

Tipo estudo	Referência	Tipo de dano/perigo ⁴	Objetivos	Conclusões
	[147]	7.01 - Envenenamento agudo (inalação de gases tóxicos)	Avaliar o impacto da segurança ocupacional e ambiental na saúde humana, causado por todos os processos de uma unidade de gaseificação. A avaliação foi efetuada pelo cálculo do período ajustado de vida com incapacidade (DALY) em processos como o transporte da matéria-prima, gaseificação e gestão de resíduos finais.	Os maiores impactos ocorreram na operação do reator. Os acidentes ocupacionais têm uma gravidade inferior comparativamente às emissões ambientais. A melhoria na redução dos acidentes pode piorar as emissões. A abordagem considerada permitiu identificar os perigos mais graves, mas podem ser necessários outras ferramentas de avaliação de risco para estudar os efeitos com maior detalhe.
Guia orientações	[117]	1.01 - Danos superficiais; 6.01 - Queimaduras (explosão de gás e incêndio); 7.01 - Envenenamento agudo (inalação de gases tóxicos)	Fornecer orientações para um planeamento adequado de uma instalação de gaseificação, seleção de equipamentos, operação e procedimentos de emergência.	Os acidentes são mais prováveis durante o arranque ou desativação da unidade. Para a minimização da sua ocorrência, foram propostas medidas como a duplicação redundante de sensores, inclusão de válvulas antirretorno nas condutas e de sistemas de pressão positiva nas divisões da instalação.
	[150]	1.01 - Danos superficiais; 6.01 - Queimaduras (explosão de gás e incêndio); 7.01 - Envenenamento agudo (inalação de gases tóxicos)	Utilizar o método de análise HAZOP para dividir a unidade de gaseificação em módulos e avaliar os perigos/riscos existentes. Exemplificar o método através da análise das consequências dos perigos identificados num módulo de tratamento de gás.	A unidade pôde ser dividida em quatro módulos: fornecimento de combustível, gaseificador, tratamento do gás e combustão. Os perigos mais comuns foram as fugas de gás, admissão de ar inadequada, incêndio, e inalação e contaminação por substâncias tóxicas. A consequência mais frequente resultante dos perigos foram os estragos nos equipamentos.
Software	[148]	1.01 - Danos superficiais; 6.01 - Queimaduras (explosão de gás e incêndio); 7.01 - Envenenamento agudo (inalação de gases tóxicos)	Determinar os perigos, as consequências e a sua classificação através da análise da frequência e da gravidade dos danos ocorridos numa unidade de gaseificação, que seja definida pelo utilizador e recorrendo ao método HAZOP. Propor soluções para mitigar as consequências.	O software produz um relatório final com uma visão objetiva sobre os perigos, consequências e respetiva classificação em cada módulo utilizando os critérios da <i>Occupational Safety and Health Administration</i> (OSHA); esta classificação divide-se em risco tolerável, intolerável e <i>as low as reasonably practicable</i> (ALARP). Porém, requer tempo para a conceção e existem resultados que não são gerados automaticamente, sendo necessária uma análise manual.

⁴ De acordo com a OIT, anexo E [146].

Tabela A.1 (cont.) - Síntese dos estudos recolhidos na literatura sobre SSO e análise do impacto ambiental provocado por instalações de gaseificação.

Tipo estudo	Referência	Tipo de dano/perigo ⁵	Objetivos	Conclusões
Revisão	[142]	6.01 - Queimaduras (explosão de gás); 7.01 - Envenenamento agudo (inalação de gases tóxicos); 8.09 - Efeitos de ruído e vibração	Indicar os perigos e substâncias nocivas para a saúde, segurança e ambiente, que são libertadas pelos produtos da gaseificação de biomassa (gás produto, carvões, alcatrões e efluentes gerados no tratamento do gás).	Os perigos de incêndio, envenenamento e ruído encontram-se em muitas partes da instalação. Pode ocorrer a libertação de compostos tóxicos gasosos (CO, S, Cl, NO _x e SO _x), líquidos (fenóis, benzeno e HAP's) e sólidos (partículas) que causam distúrbios patológicos como dores de cabeça, anemia, irritação e cancro. É imperativa a introdução de tratamentos para descontaminar todos os produtos e os efluentes produzidos durante o condicionamento/limpeza do gás.
Modelação	[149]	6.01 - Queimaduras (explosão de gás)	Comparar duas metodologias de base matemática para apurar o volume de syngas libertado por uma abertura em dois acessórios (flange e válvula), instaladas numa unidade de gaseificação de biomassa com uma célula de combustível para produção de energia. Os métodos de análise foram os das normas italianas (CEI 31-35, CEI 31-35/A e CEI EN 60079-10) e da modelação dinâmica de fluidos por computador.	As normas italianas e da Comissão Eletrotécnica Internacional forneceram resultados mais conservadores, mas menos fiáveis para a área potencialmente explosiva comparativamente aos da modelação dinâmica. A distância de perigo foi superior para a flange (10 cm) do que para a válvula (5 cm). A probabilidade de ocorrência de explosão é maior na zona de compressão e na saída dos gases de exaustão da célula de combustível.

⁵ De acordo com a OIT, anexo E [146].

ANEXO B - FORMULAÇÃO DA CORRELAÇÃO MATEMÁTICA PARA ESTIMAR O PODER CALORIFICO SUPERIOR DOS RESÍDUOS INDIVIDUAIS

B.1. - Introdução

Como referido no Capítulo 3, o PCS é um parâmetro que pode ser determinado experimentalmente numa bomba calorimétrica, a qual efetua a combustão da amostra num ambiente controlado e quantifica o calor libertado que será tido em conta no cálculo final. Contudo, este é usualmente um método moroso que requer investimento em equipamentos e consumíveis, para além de necessitar de técnicos especializados na operação e manutenção da bomba calorimétrica. Dado que o PCS é função da composição do material, existe diversos trabalhos que estabeleceram correlações matemáticas para estimar essa propriedade no sentido de definir métodos mais expeditos e económicos [207,330,331].

As correlações existentes podem ser agrupadas de acordo com a tipologia das propriedades usadas para modelar o PCS; estas podem incidir em parâmetros físicos (massa das frações presentes, viscosidade e densidade), químicos (e.g. massa molecular e presença de ligações duplas), análise imediata e análise elementar [207,331]. Os dois últimos tipos são os mais correntes, apesar dos possíveis problemas com a representatividade das amostras para a formulação das correlações e que são demasiado pequenas ou específicas do local de recolha (o que enfraquece a extrapolação dos resultados obtidos). Grande parte das correlações aplicam-se a carvões fósseis ou materiais lenhocelulósicos, mas poucas abrangem resíduos urbanos como RSU's, CDR's e lamas [207,331]. No entanto, é preciso ter em atenção que estes modelos matemáticos devem ser aplicados em materiais de natureza similar, uma vez que podem ocorrer desvios significativos em relação aos valores reais [330].

Em relação às correlações matemáticas para calcular o PCS de resíduos heterogéneos e lamas a partir das análises imediata e elementar, verificou-se que foram deduzidas a partir de uma gama significativa de amostras que variaram entre 25-225 unidades. As equações basearam-se em critérios distintos como as fórmulas de Dulong (contempla reações de combustão e hidrogénio disponível), efeito do azoto oxidado, proporcionalidade com o oxigénio consumido e outros. Os erros em relação aos resultados práticos são muito variáveis, mas em geral ficam abaixo de 10 % dentro da literatura pesquisada [216,330–332].

Neste trabalho complementar pretendeu-se deduzir uma nova correlação matemática para estimar o PCS a partir da análise elementar e teor de cinzas de diferentes frações materiais examinadas no Capítulo 3, bem como comparar os resultados com os valores reais da caracterização e com informação retirada da literatura para fins de validação.

B.2. - Metodologia

A metodologia para encontrar a correlação matemática que estima o PCS em função da análise elementar e teor de cinzas dos resíduos individuais foi baseada no trabalho de Channiwala e Parikh [332], a qual se estrutura nas cinco fases identificadas na Figura B. 1.

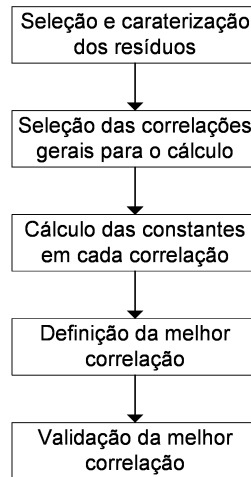


Figura B. 1 - Sumário da metodologia para a determinação da correlação para o cálculo do PCS (adaptado do texto de [332]).

Na primeira etapa escolheram-se nove dos resíduos individuais que foram caracterizados no Capítulo 3 para deduzir as potenciais correlações, em conjunto com mais 10 frações adicionais para validação e cujas características foram coletadas a partir da literatura. A lista destes resíduos encontra-se na Tabela B. 1.

Tabela B. 1 - Frações residuais para a derivação e validação das correlações.

Código	Descrição	Referência	Propósito
R1	Madeira de RCD	Este trabalho	Dedução das correlações
R2	Madeira de RSU		
R3	Papel/cartão RSU		
R4	Embalagens de plástico		
R5	Embalagens compósitas		
R6	Misturas de embalagens		
R7	Plásticos de RCD		
R9	Isolamentos poliméricos de RCD		
L1	Lamas de limpeza de esgotos		
R10	Madeira de RCD	[217]	Validação da melhor correlação
R11	Madeira de RSU	[211]	
R12	Papel	[211]	
R13	Plásticos	[48]	
R14	Mistura papel+plásticos	[217]	
R15	Polietileno	[206]	
R16	Polipropileno	[206]	
R17	Policloreto de vinilo	[206]	
R18	Poliuretano	[333]	
R19	Lama	[216]	

A análise experimental dos resíduos R1-R7, R9 e L1 ao nível da composição elementar, teor de cinzas e PCS foi aproveitada para formular as correlações. De referir que o resíduo R8 não foi considerado no estudo por apresentar um aspeto e natureza semelhantes aos de R4, pelo que é expetável que as respetivas propriedades não difiram consideravelmente entre si.

Na etapa seguinte selecionaram-se três expressões genéricas para a determinação do PCS a partir da análise elementar e do teor de cinzas, que foram retiradas a partir do trabalho de Channiwala e Parikh [332]. Na Tabela B. 2 mostram-se essas expressões.

Tabela B. 2 - Correlações gerais escolhidas para o cálculo do PCS.

Descrição	Expressão	Referência expressão
Proporcionalidade direta entre o PCS e a composição do resíduo	$PCS = a_1C + a_2H + a_3S + a_4O + a_5N + a_6A + a_7$	(a)
Crítério de Dulong para o hidrogénio disponível	$PCS = a_1C + a_2(H-O/8) + a_3S$	(b)
Dependência linear na proporção dos elementos e na quantidade de ar requerida para a combustão completa do resíduo	$PCS = [a_1C/(1 - 0,01A) + a_2H/(1 - 0,01A) + a_3(O+N)/(1 - 0,01A) + a_4S/(1 - 0,01A) + a_5] \cdot (C/3 + H - O + S/8)$	(c)

Nestas expressões, *PCS* representa o poder calorífico superior do resíduo (em MJ/kg bs), a_i é o coeficiente de ordem i nas expressões, e N , C , H , S , O e A os teores de azoto, carbono, hidrogénio, enxofre, oxigénio e de cinzas no resíduo (% m/m bs).

Os coeficientes a_i foram determinados através do método estatístico de regressão linear múltipla, baseado na minimização dos quadrados como descrito por Montgomery e Runger [334]. Deste método resultaram sistemas de equações que se expressam na forma matricial genérica por $A.X = B$, com A e B a representar as matrizes obtidas pelo método de regressão e X o vetor coluna com os coeficientes a_i a calcular. As matrizes de equações para as correlações (a), (b) e (c) encontram-se descritas nas Equações B.1, B.2 e B.3, respetivamente.

$$\begin{bmatrix}
 9 & \sum_{i=1}^9 C_i & \sum_{i=1}^9 H_i & \sum_{i=1}^9 S_i & \sum_{i=1}^9 O_i & \sum_{i=1}^9 N_i & \sum_{i=1}^9 A_i \\
 \sum_{i=1}^9 C_i & \sum_{i=1}^9 (C_i)^2 & \sum_{i=1}^9 (C_i H_i) & \sum_{i=1}^9 (C_i S_i) & \sum_{i=1}^9 (C_i O_i) & \sum_{i=1}^9 (C_i N_i) & \sum_{i=1}^9 (C_i A_i) \\
 \sum_{i=1}^9 H_i & \sum_{i=1}^9 (H_i C_i) & \sum_{i=1}^9 (H_i)^2 & \sum_{i=1}^9 (H_i S_i) & \sum_{i=1}^9 (H_i O_i) & \sum_{i=1}^9 (H_i N_i) & \sum_{i=1}^9 (H_i A_i) \\
 \sum_{i=1}^9 S_i & \sum_{i=1}^9 (S_i C_i) & \sum_{i=1}^9 (S_i H_i) & \sum_{i=1}^9 (S_i)^2 & \sum_{i=1}^9 (S_i O_i) & \sum_{i=1}^9 (S_i N_i) & \sum_{i=1}^9 (S_i A_i) \\
 \sum_{i=1}^9 O_i & \sum_{i=1}^9 (O_i C_i) & \sum_{i=1}^9 (O_i H_i) & \sum_{i=1}^9 (O_i S_i) & \sum_{i=1}^9 (O_i)^2 & \sum_{i=1}^9 (O_i N_i) & \sum_{i=1}^9 (O_i A_i) \\
 \sum_{i=1}^9 N_i & \sum_{i=1}^9 (N_i C_i) & \sum_{i=1}^9 (N_i H_i) & \sum_{i=1}^9 (N_i S_i) & \sum_{i=1}^9 (N_i O_i) & \sum_{i=1}^9 (N_i)^2 & \sum_{i=1}^9 (N_i A_i) \\
 \sum_{i=1}^9 A_i & \sum_{i=1}^9 (A_i C_i) & \sum_{i=1}^9 (A_i H_i) & \sum_{i=1}^9 (A_i S_i) & \sum_{i=1}^9 (A_i O_i) & \sum_{i=1}^9 (A_i N_i) & \sum_{i=1}^9 (A_i)^2
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 a_1 \\
 a_2 \\
 a_3 \\
 a_4 \\
 a_5 \\
 a_6 \\
 a_7
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 \sum_{i=1}^9 PCS_i \\
 \sum_{i=1}^9 (C_i PCS_i) \\
 \sum_{i=1}^9 (H_i PCS_i) \\
 \sum_{i=1}^9 (S_i PCS_i) \\
 \sum_{i=1}^9 (O_i PCS_i) \\
 \sum_{i=1}^9 (N_i PCS_i) \\
 \sum_{i=1}^9 (A_i PCS_i)
 \end{bmatrix}
 \quad (B.1)$$

$$\begin{bmatrix}
 \sum_{i=1}^9 (C_i)^2 & \sum_{i=1}^9 (C_i (H_i - O_i/8)) & \sum_{i=1}^9 (C_i S_i) \\
 \sum_{i=1}^9 ((H_i - O_i/8) C_i) & \sum_{i=1}^9 (H_i - O_i/8)^2 & \sum_{i=1}^9 ((H_i - O_i/8) S_i) \\
 \sum_{i=1}^9 (S_i C_i) & \sum_{i=1}^9 (S_i (H_i - O_i/8)) & \sum_{i=1}^9 (S_i)^2
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 a_1 \\
 a_2 \\
 a_3
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 \sum_{i=1}^9 (C_i PCS_i) \\
 \sum_{i=1}^9 ((H_i - O_i/8) PCS_i) \\
 \sum_{i=1}^9 (S_i PCS_i)
 \end{bmatrix}
 \quad (B.2)$$

$$\begin{bmatrix}
\sum_{i=1}^9 (C_i k_{1i})^2 & \sum_{i=1}^9 (C_i H_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (C_i (O_i + N_i) k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (C_i S_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (C_i k_{1i} k_{2i}) \\
\sum_{i=1}^9 (H_i C_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (H_i k_{1i})^2 & \sum_{i=1}^9 (H_i (O_i + N_i) k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (H_i S_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (H_i K_{1i} k_{2i}) \\
\sum_{i=1}^9 ((O_i + N_i) C_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 ((O_i + N_i) H_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 ((O_i + N_i) k_{1i})^2 & \sum_{i=1}^9 ((O_i + N_i) S_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 ((O_i + N_i) k_{1i} k_{2i}) \\
\sum_{i=1}^9 (S_i C_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (S_i H_i k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (S_i (O_i + N_i) k_{1i}^2) & \sum_{i=1}^9 (S_i k_{1i})^2 & \sum_{i=1}^9 (S_i K_{1i} k_{2i}) \\
\sum_{i=1}^9 (k_{2i} C_i k_{1i}) & \sum_{i=1}^9 (k_{2i} H_i k_{1i}) & \sum_{i=1}^9 (k_{2i} (O_i + N_i) k_{1i}) & \sum_{i=1}^9 (k_{2i} S_i k_{1i}) & \sum_{i=1}^9 (k_{2i})^2
\end{bmatrix}
\times \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^9 (C_i k_{1i} PCS_i) \\ \sum_{i=1}^9 (H_i k_{1i} PCS_i) \\ \sum_{i=1}^9 ((O_i + N_i) k_{1i} PCS_i) \\ \sum_{i=1}^9 (S_i k_{1i} PCS_i) \\ \sum_{i=1}^9 (k_{2i} PCS_i) \end{bmatrix} \quad (B.3)$$

Na Equação matricial B.3, as constantes k_{1i} e k_{2i} assumem os valores obtidos a partir das expressões B.4 e B.5.

$$k_{1i} = \left(\frac{1}{1-0.01A_i} \right) \left(\frac{C_i}{3} + H_i - O_i + \frac{S_i}{8} \right) \quad (B.4)$$

$$k_{2i} = \frac{C_i}{3} + H_i - O_i + \frac{S_i}{8} \quad (B.5)$$

As variáveis C_i , H_i , N_i , O_i , N_i , A_i e PCS_i referentes ao resíduo particular i foram substituídas pelos resultados da análise elementar e teor de cinzas determinados experimentalmente. Com esta substituição foi possível resolver as equações matriciais para a determinação de todos os coeficientes a_i desejados, sendo o cálculo realizado pelo software de computação numérica Scilab [335].

A melhor das correlações (a), (b) e (c) foi selecionada através da análise dos desvios entre os resultados calculados e experimentais para o PCS, obtidos para os nove resíduos caracterizados e os 10 resíduos adicionais retirados da literatura. A correlação que apresentou os menores desvios em módulo foi estabelecida como a melhor que se ajusta aos resultados reais e que possui a melhor precisão. Estes desvios foram apurados através do erro absoluto médio (EAM , em %) e o erro de tendência médio (ETM , em %), que permitem avaliar a precisão e se o resultado se encontra sobrestimado ou subestimado em relação aos valores reais. Assim, o EAM e ETM foram determinados pelas Equações B.6 e B.7, respectivamente [330,332].

$$EAM = \frac{100}{20} \sum_{i=1}^{20} \left| \frac{PCS_{calci} - PCS_{reali}}{PCS_{reali}} \right| \quad (B.6)$$

$$ETM = \frac{100}{20} \sum_{i=1}^{20} \left(\frac{PCS_{calc\ i} - PCS_{real\ i}}{PCS_{real\ i}} \right) \quad (B.7)$$

Nas expressões, $PCS_{calc\ i}$ e $PCS_{real\ i}$ referem-se, respectivamente, aos valores de poder calorífico superior calculados através das correlações e aos valores reais medidos ou obtidos a partir da literatura (em MJ/kg bs). Os resultados de C_i , H_i , N_i , O_i , S_i , A_i e $PCS_{real\ i}$ para os resíduos da literatura foram convertidos para a base seca sempre que necessário.

A fase de validação da melhor correlação foi efetuada pelo cálculo dos erros absoluto e de tendência (EA e ET em %, respectivamente) para cada fração residual i (ver as Equações B.8 e B.9).

$$EA_i = \left| \frac{PCS_{calc\ i} - PCS_{real\ i}}{PCS_{real\ i}} \right| \quad (B.8)$$

$$ET_i = \frac{PCS_{calc\ i} - PCS_{real\ i}}{PCS_{real\ i}} \quad (B.9)$$

Por fim, os resultados da melhor correlação foram comparados com os valores da literatura levantados na Tabela B.1, avaliando os valores de EAM e ETM .

B.3. - Resultados e discussão

Os resultados da análise elementar, teor de cinzas e PCS para os nove resíduos experimentais usados na dedução das correlações encontram-se na Tabela 3.2 do Capítulo 3. Por seu turno, na Tabela B. 3 mencionam-se os resultados das mesmas análises que foram coletados na literatura, referentes aos 10 resíduos para efeitos de validação da melhor correlação.

Tabela B. 3 - Composição elementar, teor de cinzas e PCS para os resíduos usados na validação da melhor correlação.

Resíduo	Análise elementar (% m/m bs)					Teor cinzas (% m/m bs)	PCS (MJ/kg bs)
	N	C	H	S	O		
R10	0,1	50,4	6,5	0,0	42,5	0,5	20,80
R11	1,7	54,9	6,8	0,2	43,3	6,9	19,46
R12	0,4	51,2	6,7	0,3	53,6	12,2	15,89
R13	0,2	80,1	13,2	0,1	4,5	1,9	42,69
R14	0,2	52,0	8,0	0,1	31,8	7,9	24,60
R15	0,1	85,9	14,2	0,1	0,1	0,4	42,90
R16	0,1	85,4	14,0	0,0	1,0	0,4	46,00
R17	0,1	62,4	4,4	0,1	33,2	0,2	23,09
R18	6,6	64,4	6,4	0,0	15,3	5,2	30,50
R19	2,3	18,0	2,9	0,8	16,7	59,3	9,40

De uma maneira geral, a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos na literatura mostram uma certa semelhança para resíduos que apresentam a mesma natureza.

Na Tabela B. 4 listam-se as expressões completas para as três correlações do PCS (a), (b) e (c), obtidas através do método de regressão linear múltipla.

Tabela B. 4 - Correlações completas deduzidas para o cálculo do PCS.

Referência	Expressão
(a)	$PCS = 0,3845C + 0,8831H - 29,1217S - 0,0630O - 1,0063N + 0,3888A - 0,2546$
(b)	$PCS = 0,4191C + 0,6523(H-O/8) + 18,4007S$
(c)	$PCS = [0,0793C/(1-0,01A) - 0,4055H/(1-0,01A) - 0,0482(O+N)/(1-0,01A) + 5,0532S/(1-0,01A) + 0,0516] \cdot (C/3+H-O+S/8)$

Em todas as expressões, verificou-se que os coeficientes do teor de enxofre (*S*) assumem valores elevados em módulo, o que demonstra que o PCS depende fortemente desse parâmetro, mas com efeitos distintos entre as várias expressões. Enquanto na correlação (a) o PCS diminui com o valor de *S* devido ao coeficiente negativo (-29,1217), nas restantes correlações (b) e (c) ocorre o caso inverso por causa dos coeficientes positivos (+18,4007 e +5,0532, respetivamente). Aparentemente, as quantidades de hidrogénio e de ar disponíveis para combustão que são modeladas pelas expressões (b) e (c) detêm contributos menores uma vez que os respetivos coeficientes assumem também valores baixos em módulo (0,65 e 0,05, respetivamente). Os teores de carbono (*C*) e hidrogénio (*H*) possuem um peso mais moderado, com coeficientes <0,9; no entanto, esses efeitos não são tão notáveis como o do enxofre.

Uma das razões que podem justificar os coeficientes altos associados ao teor de enxofre está relacionado com as baixas proporções encontradas nas amostras experimentais ($\leq 0,8$ % m/m bs), acentuando o contributo deste parâmetro no PCS final através do método aplicado de regressão múltipla.

Por avaliação dos sinais dos coeficientes na expressão (a) constatou-se que o PCS aumenta com as concentrações de carbono, hidrogénio e cinzas, e diminui com as de enxofre, oxigénio e azoto. Na expressão deduzida por Channiwala e Parikh [332], o coeficiente do teor de cinzas é negativo (-0,0211), sendo por isso expeável que o mesmo ocorresse na correlação (a) mas tal não aconteceu; de facto, as cinzas têm um impacto negativo no PCS porque não possuem matéria orgânica para combustão. Os motivos por detrás deste aparente paradoxo podem centrar-se na heterogeneidade dos resíduos e no baixo número de réplicas utilizadas para a dedução das correlações.

Na Tabela B. 5 indicam-se os resultados reais e calculados para o PCS (PCS_{real} e PCS_{calc} em MJ/kg bs, respetivamente), recorrendo às correlações formuladas. A análise dos erros médios absoluto (*EAM*) e de tendência (*ETM*) entre os resultados reais e calculados é ilustrada na Figura B. 2, com a reta diagonal a representar a correspondência ideal entre os valores e os pontos a localização dos resíduos individuais. Deve-se salientar que na figura houve resíduos que não foram introduzidos para a expressão (c) (i.e. R7, R11, R12, R14, R15, R17 e R19), uma vez que se localizaram fora dos limites dos eixos.

Tabela B. 5 - Resultados para o PCS real e calculado de cada resíduo, recorrendo às três correlações (a), (b) e (c).

Resíduo	PCS _{real} (MJ/kg bs)	PCS _{calc} (MJ/kg bs)		
		Expressão (a)	Expressão (b)	Expressão (c)
R1	18,886	18,762	19,415	20,295
R2	19,368	21,006	20,294	17,508
R3	14,903	20,717	18,352	7,657
R4	44,940	45,340	44,295	44,187
R5	17,039	16,204	18,297	23,975
R6	26,536	21,844	17,845	28,612
R7	25,013	24,202	24,933	-3,362
R9	30,265	29,920	33,196	25,451
L1	24,562	23,522	23,405	18,397
R10	20,800	22,249	21,856	13,168
R11	19,460	19,238	27,594	-9,476
R12	15,890	17,573	26,978	-10,241
R13	42,690	39,580	43,653	48,012
R14	24,600	22,962	23,935	56,308
R15	42,900	42,411	47,095	68,638
R16	46,000	44,937	44,842	45,530
R17	23,090	22,596	28,155	-16,934
R18	30,500	26,284	32,157	22,743
R19	9,400	6,583	22,794	-68,492

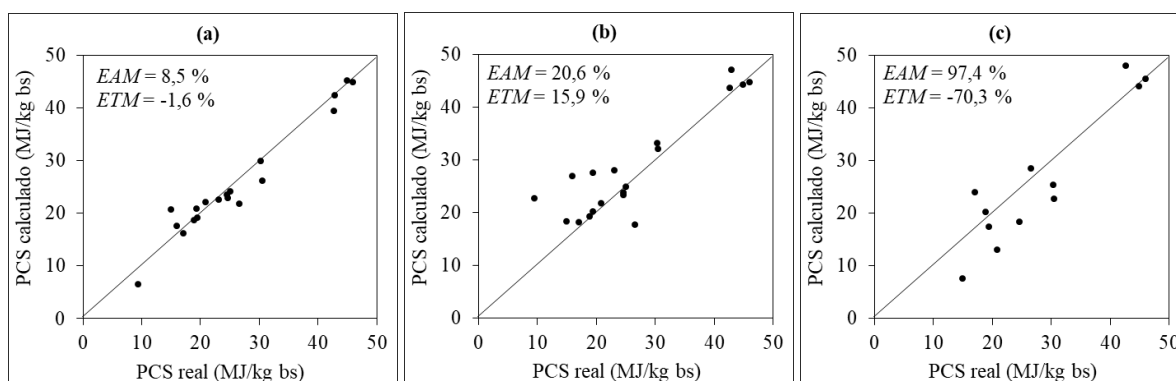


Figura B. 2 - Desvios relativos e erros médios entre os resultados reais e calculados para o PCS, através das expressões (a), (b) e (c).

A correlação (a) é a que melhor estabelece a correspondência com os resultados reais porque produziu os erros mais baixos em magnitude para o *EAM* (8,5 %) e *ETM* (1,6 %). A maioria dos pontos no gráfico aproximam-se da diagonal de referência, mostrando que o PCS é mais bem descrito a partir de uma soma de termos com cada um a ser linearmente dependente das proporções de N, C, H, S, O, e cinzas, tal como descrito pela correlação (a). Os valores de PCS são subestimados pela mesma

correlação porque o *ETM* é negativo (-1,6 %). Por outro lado, as restantes correlações produziram *EAM*'s e *ETM*'s superiores em termos absolutos (>15 %), gerando resultados menos precisos comparativamente aos da expressão (a).

Na Figura B. 3 ilustram-se os erros absoluto (*EA*) e de tendência (*ET*) apurados durante o cálculo do *PCS* para cada um dos 19 resíduos individuais, utilizando a expressão (a).

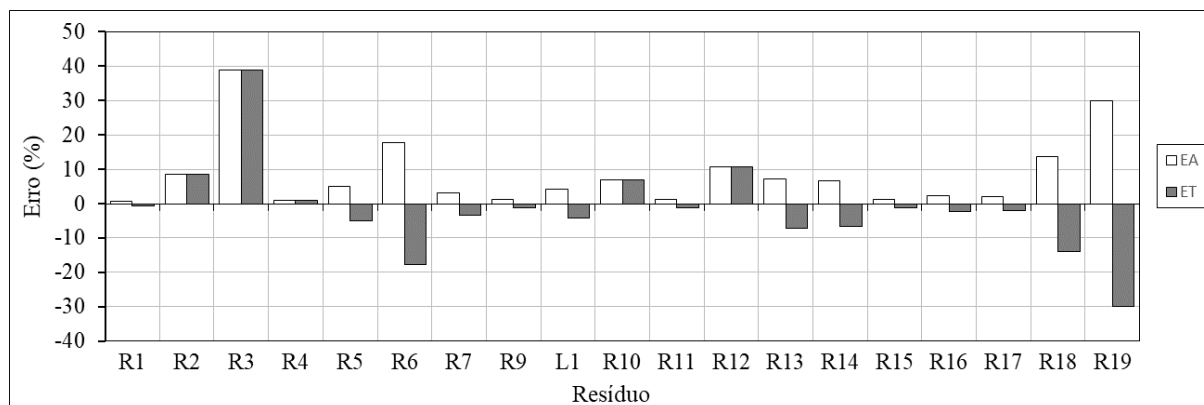


Figura B. 3 - Erros absolutos (*EA*) e de tendência (*ET*) obtidos para o *PCS* de cada resíduo, a partir da expressão (a).

Supondo um valor de 10 % como limite máximo aceitável para os erros absolutos (por observação da literatura), os resíduos com os piores erros foram o R3 (papel/cartão de *RSU*'s), R6 (misturas com papel e plástico), R18 (poliuretano) e R19 (lama). No entanto, a mesma correlação produziu boas estimativas para resíduos semelhantes aos anteriores, como se observa nos casos de R14 (mistura de papel e plástico) e L1 (lama). As razões que explicam os elevados valores de *EA* são possivelmente atribuídas aos desvios relevantes entre os conteúdos de carbono, oxigénio e cinzas para resíduos de natureza similar, e pelos grandes teores de enxofre e azoto em R18 e R19 multiplicados por coeficientes altos. Assim, o uso da expressão (a) para os resíduos de papel/cartão, misturas com papel e plástico, poliuretano e lama pode tornar-se muito impreciso e por isso não é recomendável.

A remoção desses quatro resíduos na análise de erros reduz o *EAM* de 8,5 % para 4,1 %, traduzindo-se numa situação muito melhor em termos de precisão dos resultados.

Na Tabela B. 6 comparam-se os resultados do *EAM* e *ETM* da expressão (a) e de algumas correlações retiradas da literatura, para o conjunto dos 19 resíduos em análise.

Tabela B. 6 - Resultados para os erros médios *EAM* e *ETM* obtidos com a correlação (a) e outras retiradas da literatura.

Expressão	Referência	<i>EAM</i> (%)	<i>ETM</i> (%)
$PCS = 0,3845C + 0,8831H - 29,1217S - 0,0630O - 1,0063N + 0,3888A - 0,2546$	Este trabalho	8,5	-1,6
$PCS = 0,404207C + 0,318857H^*$	[330]	15,5	3,6
$PCS = 0,416638C - 0,570017H + 0,259031O + 0,598955N - 5,829078$	[331]	30,3	-9,7
$PCS = 0,4302C - 0,1867H - 0,1274N + 0,1786S + 0,1842O - 2,3799$	[216]	27,9	5,9

*Valores na base bslc.

Os resultados evidenciam que a expressão (a) continua a deter a melhor precisão no PCS porque o *EAM* obtido foi o mais baixo (8,5 %). A tendência de sobrestimação / subestimação não foi uniforme entre as expressões pois os valores de *ETM* apresentaram sinais diferentes. Relativamente ao trabalho de Thipkhunthod et al. [216] cuja correlação foi derivada exclusivamente a partir de amostras de lama, o *EAM* foi muito maior (27,9 %) tal como seria de esperar, pois não está adaptada para modelar PCS's de resíduos sólidos. Mesmo assim, esta expressão não modelou convenientemente o PCS para as amostras de lama usadas neste trabalho (L1 e R19), por observação dos erros absolutos (*EA*) obtidos para ambas e que foram significativos (45,7 % e 17,6 %, respetivamente). O mesmo se sucedeu durante o cálculo do PCS para a lama R19 usando a expressão (a) (*EA* = 30 %).

Para o teste da expressão (a) foi utilizada uma amostra adicional de poliestireno com um teor de carbono superior a 90 % m/m, que produziu um *EA* muito alto (67 %); este material foi por isso considerado como um ponto *outlier* do modelo. Desta forma, os materiais com teores de carbono muito elevados (≥ 90 % m/m) não são corretamente descritos pela expressão e por isso não devem ser abordados.

Em suma, a correlação (a) que foi deduzida mostrou-se como a mais recomendada de entre as restantes retiradas da literatura, para a gama de resíduos que foram analisados. A correlação não é recomendada para resíduos com maiores erros absolutos médios ($EAM > 10$ %), designadamente os de papel/cartão, misturas com papel e plástico, poliuretano e lamas. De acordo com os resultados, a expressão mostrou-se válida quando as razões atómicas *O/C* e *H/C* das amostras variam nos intervalos $0,0 \leq O/C \leq 1,2$ e $0,1 \leq H/C \leq 0,2$, respetivamente.

B.4. - Conclusões

Neste trabalho complementar foi desenvolvida uma correlação matemática para estimar o PCS de resíduos individuais obtidos de RSU's, RCD's e lamas, a partir das respetivas composições elementares e teores de cinzas. Estes resíduos foram selecionados a partir da gama que foi anteriormente caracterizada no Capítulo 3.

A melhor correlação matemática para o PCS apresentou um erro absoluto médio de 8,5 % e um erro de tendência médio de -1,6 %, mostrando que os resultados são subestimados em relação aos valores reais. Esta expressão traduziu-se numa soma linear de termos onde cada um depende das proporções dos elementos orgânicos (N, C, H, S e O) e do teor de cinzas. Não se aconselha o uso da correlação em resíduos de papel/cartão, misturas com plásticos e papel/cartão, poliuretano e lamas, dado que os erros absolutos podem ser elevados. Ainda assim, a correlação exibiu uma precisão média superior em comparação com outras expressões retiradas da literatura, e para a gama de resíduos avaliados. A melhoria da precisão poderá ser efetuada através do aumento do número de amostras para dedução em possíveis trabalhos futuros, apesar de a heterogeneidade dos resíduos pôr em causa essa tarefa.

A correlação matemática que aqui foi desenvolvida poderá constituir uma ferramenta útil para uma estimativa preliminar do conteúdo energético dos resíduos, podendo substituir a determinação experimental que é tipicamente mais morosa e onerosa para as amostras onde ela é aplicável.

ANEXO C - COMPOSTOS ORGÂNICOS IDENTIFICADOS NOS ALCATRÕES DOS TESTES DE COGASEIFICAÇÃO

Tabela C. 1 - Lista de compostos orgânicos identificados em algumas amostras de alcatrão dos testes de cogaseificação

Composto	Amostra				
	M1	M2	M3	M5	M7
Piridina	X	X	X	X	X
4-metilpiridina	X	X	X	X	X
2-furanometanol	X	X	X	X	X
3-metilpiridina	X				X
β -periciclocampanol	X	X	X	X	X
3,4-dimetil-piridina	X		X		X
3,5-dimetil-piridina	X				X
5-metilfurfural	X	X	X	X	X
Fenol	X	X	X	X	X
4,5,6,7-tetrahidroindazol	X	X			X
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-one	X	X	X	X	X
2-metilfenol	X	X	X	X	X
Álcool benzílico	X	X	X	X	X
2-metoxifenol	X	X	X	X	X
3,5-dimetilfenol	X	X	X	X	X
3-etilfenol	X	X	X	X	X
2,4-dimetilfenol	X	X	X	X	X
2-etilfenol	X	X	X	X	X
2-metoxi-4-metilfenol	X	X	X	X	X
2,3,5-trimetilfenol	X	X	X	X	X
3-Isopropilfenol	X	X	X	X	X
3-metil-4-etilfenol	X	X	X	X	X
4-etil-2-metoxifenol	X	X	X	X	X
2,6-dimetoxi-fenol	X	X	X	X	X
2-metoxi-4-prop-2-enilfenol	X	X	X	X	X
2-metoxi-4-propilfenol	X	X	X	X	X
1,2,4-trimetoxibenzeno	X		X	X	X
2-metoxi-4-(1-propenil)fenol	X		X	X	X

**ANEXO D - DADOS PARA A REALIZAÇÃO DO ESTUDO DE VIABILIDADE TECNO-
ECONÓMICA PARA UMA PEQUENA UNIDADE DE COGASEIFICAÇÃO**

Tabela D. 1 - Capacidades de processamento e potências elétricas deduzidas para cada módulo da unidade de gaseificação [39,120,309,336,337].

Módulo	Capacidade processamento	Potência elétrica (W)
Trituração (A)	500 kg/h	17756
Secagem + combustão (B+D)	382 kg/h	35678
Peletização (C)	56 kg/h	7167
Mistura (E)	554 kg/h	2200
Gaseificação + limpeza gás (F+G)	2,04 MW _{th}	10707
Produção H ₂ (I)	1426 kg/h	34250

Tabela D. 2 - Valores assumidos para as variáveis usadas no balanço mássico e energético [38,39,46,307,309,311,338,339].

Variável	Valor
η_{CH4}	0,89
η_{CO}	0,79
η_{H2}	0,96
$\eta_{el H}$	0,24
$\eta_{th B+D}$	0,848
$\eta_{th F}$	0,95
$c_p \text{ água}$	4184 J/(kg.K)
$c_p \text{ vapor}$	1964 J/(kg.K)
$L_{\text{água}}$	2,26 MJ/kg
PCI_{ca}	13,65 MJ/kg bh
M_{H2}	0,002 kg/mol
M_{H2O}	0,018 kg/mol
$m_{lama \text{ bs}}$	381667 kg/ano
$m_{CSR \text{ bs}}$	3525000 kg/ano
\dot{m}_{CSR}	500 kg/h
\dot{m}_{lama}	383 kg/h
$R_{H2O:CO}$	2
$T_{B \text{ lama, f}}$	423 K
$T_{B \text{ lama, i}; T_{1.2, i}}$	298 K
$T_{1.2 \text{ f}}$	693 K
$T_{1.4 \text{ f}}$	868 K
$T_{1.4 \text{ i}}$	673 K
$T_{1.5 \text{ f}}$	373 K
$T_{1.5 \text{ i}}$	848 K
$t_{\text{operação}}$	7500 h/ano
$x_{\text{cinzas ca}}$	0,1453
$x_{\text{humidade lama, i}}$	0,867
$x_{\text{humidade lama, f}}$	0,084

Tabela D. 3 - Custos dos equipamentos, e fatores de escala e de atualização de preços considerados no estudo tecno-económico.

Equipamento	Capacidade referência	Capacidade atual	Unidade capacidade	Custo referência (€)	Custo atual (€)	Ano referência	Fator escala	Fator atualização preços ($IPPI_{atual} / IPPI_{antigo}$)	Referência
Triturador	2016	500	kg/h	166276	72034	2002	0,6	0,776	[340,341]
Forno combustão biomassa (cenário A)	7,197	0,302	MW _{th}	1185875	128874	2013	0,7	1,024	[342,343]
Forno combustão biomassa (cenário B)	7,197	7,117	MW _{th}	1185875	234760	2013	0,7	1,024	
Secador	6012	382	kg/h	399069	44063	2002	0,8	0,776	[340,341]
Peletizadora	1000	55	kg/h	420000	35757	2019	0,85	1,000	[344,345]
Misturador	-	-	-	-	530	2019	-	1,000	[346]
Gaseificador <i>downdraft</i> + sistema limpeza de gás	1	2,04	MW _{th}	180964	287593	2015	0,65	0,972	[39,341]
Motor combustão interna (cenário A)	264000	438250	W	145520	207494	2015	0,7	0,972	[39,46,347]
Motor combustão interna (cenário B)	264000	107758	W	145520	77717	2015	0,7	0,972	
Compressor de gás	2,278	16,262	mol/s	16204	86137	2006	0,85	0,909	[309,341]
Reator <i>water-gas shift</i>	118	0,5	kg/s	16887766	483678	2007	0,65	0,929	[299,310]
Reator membrana*	0,0013	0,01	kg H ₂ /s	82620	338093	2003	0,7	0,785	[309]
Unidade arrefecimento	470	0,425	MW _{th}	35927739	328187	2017	0,67	0,978	[310]
Arrefecedor gás	246	425	kW _{th}	19343	21812	2006	0,22	0,909	[310,348]
Bomba água	0,025	0,102	kg/s	1406	3773	2003	0,7	0,785	[309]
Unidade purificação de água	0,025	0,102	kg/s	2461	6419	2003	0,68	0,785	[309]
Caldeira	0,025	0,102	kg/s	22501	57870	2003	0,67	0,785	[309]

*Para um total de 5 membranas, a substituir a cada 5 anos de operação do tempo expetável para a unidade (25 anos) [349].

Tabela D. 4 - Percentagens de incremento para o cálculo do custo capital com atividades em relação ao custo total dos equipamentos [39].

Despesa	Percentagem de incremento (em relação ao custo total com equipamentos)
Instalação dos equipamentos	25
Instrumentação e controlo	15
Instalação e utilitários	8
Instalação elétrica	25
Construção	18
Terreno	6
Projeto	9,2
Serviços adicionais	1,2
Total	107,4

Tabela D. 5 - Valores usados para o cálculo do custo operacional.

Despesa	Valor	Referência
Recursos humanos (5 funcionários)	63000 €/ano	[312]
Manutenção e operação (percentagem do custo capital)	10,4 %	[46,350–352]
Remoção de alcatrão no gás (concentração de 11 g/m ³)	0,0101 €/kg resíduo	[18]
Remoção de HCl no gás (concentração de 6 g/m ³)	0,015 €/kg resíduo	[18]
Aterro dos subprodutos	0,0099 €/kg	[4]
Biomassa (casca de arroz)	0,04 €/kg	[353]
Imposto de receção dos resíduos	2,475 €/t	[4]
Água (rede pública)	0,33 €/kg	[309]
Leito de desionização	1758 €/year	[309]
Catalisador (reator de membrana)	1304 €/kg	[309]
Catalisador (reator <i>water-gas shift</i>)	55,21 €/kg	[310]