



**Lilianne Aparecida Lopes de Oliveira**

Bacharel em Engenharia de Energia - PUC Minas

**Carbonização hidrotérmica de resíduos heterogéneos**

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

Orientadora: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves, Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Pedro Miguel Ribeiro Pereira, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto -  
FCT/UNL

Vogais: Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves -  
FCT/UNL  
Doutor Paulo Sérgio Duque de Brito - ESTG/IPP

**Setembro, 2019**



## Copyright

Copyright 2019 © Lilianne Aparecida Lopes de Oliveira, 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 objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*“Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu  
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu  
É sobre ser abrigo e também ter morada em outros corações  
E assim ter amigos contigo em todas as situações”  
(Ana Vilela)*



## Agradecimentos

Na realização da presente tese, contei com o apoio directo ou indirecto de múltiplas pessoas e instituições às quais estou profundamente grata. Correndo o risco de injustamente não mencionar algum dos contributos quero deixar expresso os meus agradecimentos:

- Ao orientador desta dissertação o Professora Doutora Maria Margarida Gonçalves, pela orientação prestada, pelo seu incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou. Aqui lhe exprimo a minha gratidão.
  
- A Doutora Catarina Nobre, pela sua disponibilidade nos trabalhos laboratórios, pelo seu incentivo, pela sua disponibilidade, amizade e igualmente pelo seu apoio na elaboração deste trabalho.
  
- A todos os amigos e colegas que de uma forma directa ou indirecta, contribuíram, ou auxiliaram na elaboração do presente estudo, pela paciência, atenção e força que prestaram em momentos menos fáceis. Em modo especial, a minha amiga-irma Raquelly, todos meus amigos brasileiros da sala, que se tornaram minha segunda família e aqueles que partilharam comigo o laboratório 367 e 369.
  
- À minha família por todo o apoio económico, pela força e carinho que sempre me prestaram ao longo de toda a minha vida académica, sem tal apoio teria sido impossível.
  
- A Deus, pelas oportunidades e por sempre estar presente na minha vida, me ajudando e iluminando meu caminho.

## Resumo

---

O objetivo desta tese consistiu no estudo dos processos de carbonização tradicional e de carbonização e destilação simultânea (DCS) aplicados a Combustíveis Derivados de Resíduos (CDR) e suas misturas com resíduos lipídicos. As matérias primas utilizadas foram CDR lenhocelulósico(resíduos de biomassa florestal) e óleo de bagaço de azeitona de alto índice de acidez,impróprio para fins alimentares ou produção de biodiesel. A carbonização tradicional foi aplicada ao CDR com 0%, 10% ou 20 % de lípidos, às temperaturas de 250, 275 e 300 °C, durante 30 min. O processo de DCS foi aplicado a 300 °C, 30 min, a amostras de CDR com 0% e 20% de lípidos, na presença de gasóleo. Avaliou-se o rendimento mássico dos processos e caracterizaram-se os produtos sólidos e líquidos. Os carvões foram caracterizados relativamente à sua composição imediata, elementar e poder calorífico e os condensados quanto ao perfil de compostos orgânicos, teor de fenólicos, teor de acidez e carência química de oxigénio.

O aumento da temperatura de carbonização e a adição de lípidos provocou o aumento do teor de carbono fixo, teor de carbono e poder calorífico superior (PCS).

A adição de gasóleo no processo de DCS reduziu o teor de cinzas dos carvões e aumentou o seu teor de carbono e poder calorífico. As fases aquosas dos processos apresentam elevadas concentrações de fenólicos totais e CQO.

Os índices de densificação e de recuperação energética dos carvões variaram nas gamas de 1 – 1,6 e 59 – 93% respetivamente. A eficiência energética da carbonização tradicional foi de 66 a 85%, e aumentou com a incorporação de lípidos, enquanto a do processo DCS variou entre 32 e 72% e decresceu com a adição de gasóleo. O PCS dos carvões obtidos por carbonização tradicional (17 – 23 MJ/Kg) foi inferior ao processo DCS (19 – 30 MJ/Kg).

**Palavras-chave:** Resíduos lenhocelulosicos, carbonização, destilação e carbonização simultânea, resíduo lipídico.

## Abstract

---

The goal of this thesis was to study traditional carbonization and simultaneous carbonization and distillation (DCS) processes applied to lignocellulosic Refuse Derived Fuel (RDF) and its mixtures with lipidic wastes.

The raw materials used in this work were lignocellulosic RDF (forestrywastes with a small fraction of plastics) and high acidity olive pomace oil, which is unsuitable for food or biodiesel production. Traditional carbonization was applied to RDF with 0%, 10% or 20% lipids at the temperatures of 250, 275 and 300 °C for 30 min. The DSC process was applied at 300 °C, 30 min, with lipid incorporations of 0% and 20%, in the presence of diesel fuel.

The mass yield of the processes was evaluated and the solid and liquid products were characterized. Obtained chars were characterized regarding their proximate and ultimate composition and calorific value. The liquid products (condensates) were characterized for their organic compound profile, total phenolic content, total acidity and chemical oxygen demand.

Increasing carbonization temperature and the addition of lipid waste caused an increase in the fixed carbon content, carbon content and higher calorific value (HHV).

The addition of diesel fuel in the DCS process reduced the char ash content and increased its carbon content and calorific value. The aqueous phases of the processes have very significant concentrations of total phenolics and COD.

Char densification and energy recovery rates ranged from 1 to 1.6 and 59 to 93%, respectively. The energy efficiency of traditional carbonization was between 62 to 85% and increased with the incorporation of lipid waste. On the other hand, the same parameters for the DCS process ranged from 56 to 76% and decreased with the addition of diesel. The HHV of the chars obtained by traditional carbonization (17 - 23 MJ/kg) were lower than the HHV of the DCS process chars (19 - 30 MJ/kg).

**Keywords:** Lignocellulosic RDF; Wastes; Carbonization; Olive pomace oil; DSC.

## ÍNDICE

<b>COPYRIGHT.....</b>	<b>II</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>ÍNDICE.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Contextualização do problema .....	1
1.2. Biomassa e resíduos .....	3
1.2.1. Biomassa .....	3
1.2.2. Resíduos .....	4
1.2.3. Resíduos lipídicos .....	6
1.3. Bicom bustíveis e combustíveis derivados de resíduos .....	8
1.4. Tratamento, gestão e valorização energética de resíduos .....	11
1.4.1. Processos bioquímicos .....	12
1.4.2. Processos termoquímica .....	13
1.5. Valorização de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos por diferentes tecnologias de conversão termoquímica.....	20
1.6. Objetivo da dissertação.....	22
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
2.1. Matérias-primas e reagentes.....	23
2.2. Caracterização das matérias-primas .....	25
2.2.1. Análise imediata.....	25
2.2.2. Análise elementar .....	26
2.2.3. Poder calorífico superior e inferior (PCS e PCI).....	27
2.2.4. Índice de acidez .....	27

2.3.	Ensaio de carbonização .....	28
2.3.1.	Carbonização tradicional .....	28
2.3.2.	Ensaio de destilação e carbonização simultâneas (DCS) ...	29
2.4.	Caracterização dos produtos de carbonização .....	31
2.4.1.	Caracterização dos carvões .....	31
2.4.2.	Caracterização dos condensados e destilados .....	31
2.5.	Rendimentos mássicos e índice de densificação energética .....	33
2.6.	Avaliação da eficiência energética dos processos termoquímicos	34
<b>3.</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
3.1.	Caracterização das matérias primas .....	36
3.1.1.	Caracterização das misturas utilizadas nos ensaios .....	37
3.2.	Carbonização de CDR lenhocelulósico fortificado com resíduos de lípidos	41
3.3.	Destilação e carbonização simultânea de CDR lenhocelulósico fortificado com resíduos de lípidos .....	53
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>90</b>

## Índice de Figuras

Figura 1.1. Produção de óleos alimentares novos e OAU em 2016 e 2017 (adaptado de APA, 2017).....	3
Figura 1.2. Esquema obtenção do óleo de bagaço de azeitona. (ASAE, 2010).....	7
Figura 1.3. Destino dos Resíduos Sólidos Urbanos (APA, 2019).....	9
Figura 1.4. Sistemas de tratamento e valorização dos RSU. Adaptado(Sipra <i>et al.</i> , 2018; Oliveira, 2018).....	12
Figura 1.5. Diagrama de fases da água (Adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2018). .....	19
Figura 2.1. Representação das matérias primas utilizadas no processo. A- CDR lenhocelulósica; B- Resíduo lipídico .....	23
Figura 2.2. Representação das diferentes incorporações de resíduo lipídico à biomassa CMC utilizados nas conversões termoquímicas.....	24
Figura 2.3. Esquema forno .....	28
Figura 2.4. Esquema destilação e carbonização simultâneas (Adaptado de Oliveira, 2018).....	30
Figura 2.5. Reta de calibração utilizada para a determinação de compostos fenólicos totais. ....	31
Figura 3.1. Representação dos carvões obtidos na carbonização (A – CDR; B- CDR+ 10% Lipídico; C- CDR + 20% Lipídico).....	43
Figura 3.2. Aspeto dos condensados obtidos a partir das amostras de CDR fortificados com 0% e 10% de lípidos.....	47
Figura 3.3. Principais compostos orgânicos presentes nos condensados recolhidos na carbonização de CDR lenhocelulósico a 300 °C.....	50
Figura 3.4. Índice de densificação energética dos carvões produzidos nas diferentes condições. ....	50
Figura 3.5. Índice de recuperação energética dos carvões produzidos nas diferentes condições. ....	51

Figura 3.6. Rendimento de sólidos e taxa de recuperação de sólidos do processo DCS. ....	54
Figura 3.7. Gráfico rendimento líquidos totais, orgânicos e aquosos do processo DCS. ....	55
Figura 3.8. Rendimento de produtos gasosos do processo de DCS.....	56
Figura 3.9. Representação carvões (DCS).....	57
Figura 3.10. Representação dos condensados obtidos no processo DCS. Os líquidos orgânicos correspondem aos frascos com tampa amarela e os líquidos aquosos aos frascos de tampa branca. ....	60
Figura 3.11. Relação entre a variação da carência química de oxigênio (CQO) e o teor de fenólicos para todas as fases aquosas do processo (DCS)	62
Figura 3.12. Principais compostos orgânicos presentes nos condensados recolhidos na DCS de CDR lenhocelulósico a 300°C .....	63

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Produção de resíduos sólidos (APA, 2019).....	6
Tabela 1.2. Produção de material para CDR (ton) (Relatório Anual de Resíduos Urbanos, 2017). .....	10
Tabela 1.3. Quantidade de CDR produzido (ton) (Relatório Anual de Resíduos Urbanos, 2017). .....	10
Tabela 1.4. Tipos de pirólise e respetivos rendimentos de produtos (Zhanget <i>al.</i> , 2010). .....	15
Tabela 1.5. Principais reações que ocorrem durante a gaseificação (adaptado Kumar <i>et al.</i> , 2009; Ramos <i>et al.</i> , 2018). .....	16
Tabela 2.1. Proporções das misturas de matérias-primas utilizadas neste trabalho.....	24
Tabela 2.2. Reagentes utilizados neste trabalho e respectivas marcas... 24	
Tabela 2.3. Velocidade da rampa de aquecimento e arrefecimento .....	29
Tabela 2.4. Condições de ensaio da destilação simultânea e carbonização .....	30
Tabela 3.1. Composição elementar do resíduo lípido.....	36
Tabela 3.2. Caracterização lípidodas amostras utilizadas nos ensaios de carbonização e carbonização e destilação simultânea. ....	38
Tabela 3.3. Rendimento mássico da carbonização.....	41
Tabela 3.4. Composição imediata dos carvões obtidos nos ensaios realizados.....	44
Tabela 3.5. Análise elementar dos carvões.....	45
Tabela 3.6. Caracterização dos condensados .....	48
Tabela 3.7. Eficiência energética do processo de carbonização tradicional nas diversas condições operacionais utilizadas.....	52
Tabela 3.8. Composição imediata dos carvões .....	58
Tabela 3.9. Composição elementar dos carvões (DCS).....	59

Tabela 3.10. Caracterização dos condensados obtidos no processo DCS. .....	61
Tabela 3.11. Índices de densificação energética e de recuperação energética dos carvões obtidos no processo DCS. ....	64
Tabela 3.12. Eficiência energética do processo de DCS nas diversas condições operacionais utilizadas.....	64

## Lista de Abreviaturas

APA - Agência Portuguesa do Ambiente  
CBO - Carência Bioquímica de Oxigénio  
CDR- Combustível Derivado de Resíduos  
CE - Comissão Europeia  
CQO - Carência Química de Oxigénio  
Ct – Concentração inicial de fenólicos totais  
DCS - Destilação e carbonização simultâneas  
GEE - Gases com Efeito de Estufa  
HTC – Carbonização hidrotermica  
IDE- Índice de densificação energética  
IRE- Índice de recuperação energética  
OAU - Óleo Alimentar Usado  
PCS - Poder Calorífico Superior  
PCI- Poder Calorífico Inferior  
RSM - Metodologia de Superfície de Resposta  
RSU - Resíduos Sólidos Urbanos  
RU - Resíduos Urbanos  
SF - Sólidos Fixos  
SGRU - Sistema de Gestão de Resíduos Urbanos  
ST - Sólidos Totais  
SV- Sólidos Voláteis  
UE - União Europeia





## 1. Introdução

### 1.1. Contextualização do problema

O crescimento da população e da economia mundial tem gerado uma demanda cada vez maior por energia. O aumento dos preços de petróleo e gás e as preocupações quanto às emissões de gás carbônico e o aquecimento global tem evidenciado a necessidade de novas matrizes de geração de energia, que minimizem os efeitos causados pelas fontes mais utilizadas atualmente: petróleo e o carvão. Além disso, a principal região fornecedora de petróleo encontra-se em áreas de grande instabilidade política. Estes fatores colaboram com a tendência mundial de diversificação da matriz energética e da matriz elétrica (Costa *et al.*, 2005).

As fontes de energias renováveis constituem alternativas aos combustíveis fósseis, contribuindo para a redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), diversificando o provisãoamento energético e reduzindo a dependência em relação a mercados de combustíveis fósseis pouco fiáveis e bastante voláteis. A legislação da União Europeia (UE) relativamente à promoção das energias renováveis evoluiu significativamente nos últimos anos (Parlamento Europeu, 2019).

A UE assinou um acordo e estipula uma percentagem mínima de toda a energia final consumida nos Estados-Membros de 32%, em 2030, que deverá ser de origem renovável. Este acordo estabeleceu ainda que a cota de 32% até 2030 seja novamente revista em 2023, em função dos avanços tecnológicos que possam acelerar a transição energética. Atualmente 7% do consumo energético total nos 28 Estados-Membros da UE correspondem a fontes de energias renováveis (DW notícias, 2018).

A biomassa fornece cerca de 15-20% da energia global, embora seja mais importante nas nações em desenvolvimento, onde pode satisfazer entre um quinto a um terço das necessidades de energia. Na maioria dos países industrializados, a biomassa é muito menos valorizada. Por exemplo, tradicionalmente, esta matéria-prima tem sido usada para satisfazer apenas 5% das necessidades energéticas da UE e dos Estados Unidos da América (EUA). Alguns autores indicam a biomassa como a melhor opção para aumentar o uso de recursos renováveis, devido à sua quantidade elevada e porque o seu processo de utilização

corresponde a emissões de carbono neutro, pois não produz aumento líquido de CO<sub>2</sub> atmosférico (Zhang, Q., Li. *et al.*, 2018).

De acordo com o artigo nº 2 do Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro a biomassa é a fração biodegradável dos produtos biológicos e resíduos de atividades agrícolas, atividades florestais, das indústrias associadas destes últimos e a fração biodegradável de resíduos industriais e municipais (DR - Diário da república , 2010).

A produção até a eliminação de resíduos origina impactos negativos ao ecossistema e risco para a saúde pública, por meio da poluição dos solos e das águas subterrâneas e superficiais, emissões de poluentes, odores e contaminação da flora e da fauna. A gestão dos resíduos para reciclagem ou tratamento ou deposição final em aterro, não significa automaticamente a eliminação destes problemas (Martinho *et al.*, 2000). Segundo o Parlamento Europeu, a quantidade de resíduos sólidos urbanos depositados em aterro não deverá ultrapassar os 10% em 2035 (Parlamento Europeu, 2018). Devido à grande disponibilidade e produção continuada, os resíduos podem contribuir para o fornecimento de energia e recuperação secundária de recursos (Astrup *et al.*, 2015).

Os combustíveis derivados de resíduos (CDR) contêm materiais lenhocelulósicos e poliméricos, que não são recicláveis pela sua heterogeneidade, dimensões e grau de contaminação (Liu *et al.*, 2018). Estes materiais são valorizados por incineração ou são depositados em aterro, soluções que apresentam alguns inconvenientes (Gouveia *et al.*, 2010).

A incineração tem emissões associadas de partículas e compostos orgânicos de elevada toxicidade cuja captura requer sistemas eficientes e dispendiosos. Tais substâncias são consideradas cancerígenas para a saúde humana, devido à descarga de poluentes para o ar (Gouveia *et al.*, 2010).

Nem todo o CDR produzido é valorizado em processos de combustão, pois a produção excede a procura deste tipo de combustível o que se traduz na deposição em aterro deste material não biodegradável (Liu *et al.*, 2018). O elevado teor de cinzas e a baixa densidade destes combustíveis derivados de resíduos constituem limitações à valorização energética destes materiais ou ao seu transporte a grandes distâncias (Liu *et al.*, 2018).

De acordo com Decreto-Lei n.º 267/2009 em Portugal os resíduos lipídicos mais produzidos são os óleos alimentares usados (OAU) pelo setor doméstico, HORECA e industrial (DR, 2009).

Em Portugal, com base nos dados de 2017 da APA, estimou-se a produção de óleos alimentares novos foi de 101303,3 ton o que implicou a produção de 25979,1 ton de OAU, (Figura 1.1) correspondendo a 25% dos óleos alimentares recuperados em fim de vida, o restante é depositado em esgoto (APA, 2017).

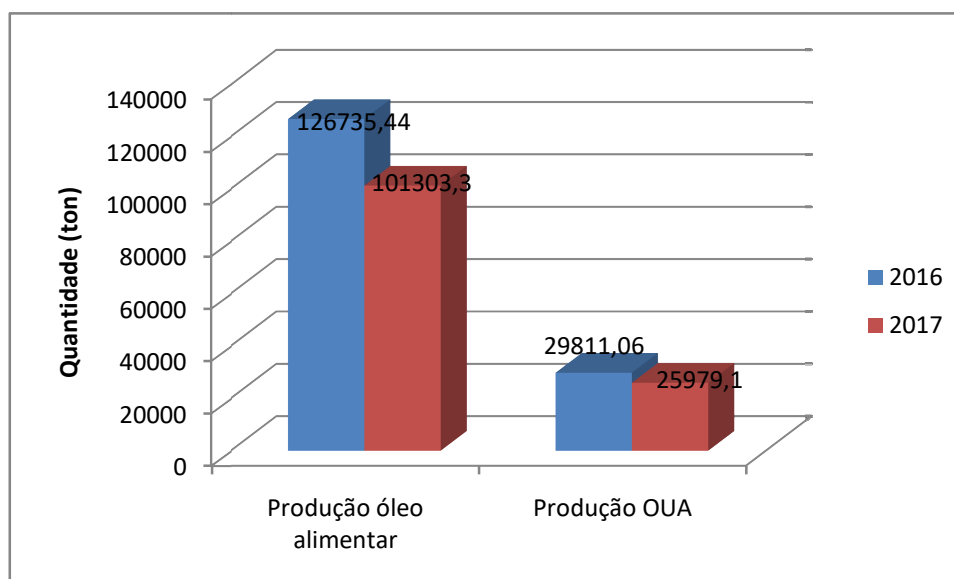


Figura 1.1. Produção de óleos alimentares novos e OUA em 2016 e 2017 (adaptado de APA, 2017).

Devido à grande quantidade desses resíduos, soluções para valorização destes óleos usados é essencial, como por exemplo, o óleo de bagaço de azeitona. Diversos tipos de resíduos lipídicos têm sido incorporados à biomassa, para valorização conjunta em processos termoquímicos. Estes resíduos apresentam qualidade inferior à biomassa devido sua origem e heterogeneidade, a sua incorporação tem por objetivo atenuar as suas características menos positivas e permitir uma valorização energética (Kim *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2017).

## 1.2. Biomassa e resíduos

A segurança energética, crescimento económico e diminuição de emissão de GEE podem ter como alternativa o uso de biomassa e resíduos para a produção de energia e combustíveis (Moreno *et al.*, 2013).

### 1.2.1. Biomassa

O termo biomassa é referente à matéria orgânica originada através de um processo biológico espontâneo ou induzido. Geralmente é usado para se referir a alguns tipos de madeira, culturas energéticas, algas marinhas, resíduos agrícolas e silvícolas, e alguns resíduos animais, industriais e humanos. Essencialmente, é a energia solar retida quimicamente em plantas e animais. Portanto, um resíduo pode ser considerado biomassa, desde que a sua origem seja biológica (Nobre *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018; Moreno, Vargas, *et al.*, 2012).

Os elementos principais na biomassa, em ordem decrescente de abundância, são: carbono, oxigénio, hidrogénio, azoto, cálcio, potássio, silício, magnésio, alumínio, enxofre, ferro, potássio, cloreto, sódio e manganês. Além disso, em comparação com o carvão, a

composição química da biomassa é significativamente diferente, em particular, as biomassas são altamente enriquecidas em hidrogénio, manganês, potássio, fósforo, cloro, cálcio, sódio e magnésio, bem como em termos de humidade e substâncias voláteis. Em comparação com o carvão, enquanto resulta com um menor teor de cinzas, ferro, carbono, azoto, enxofre e silício (Molino *et al.*, 2014).

Toda matéria orgânica capaz de ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica é caracterizada como bioenergia. As indústrias de bionergia utilizam principalmente as biomassas lipídicas e lenhocelulósicas para a produção de combustíveis líquidos e sólidos. A biomassa lenhocelulósica é constituída por celulose, hemiceluloses e lenhina. Contém uma estrutura rica em carbono e oxigénio e elevada humidade no seu estado bruto. A biomassa lipídica é composta por triglicéridos com uma estrutura carbonosa, poucos átomos de oxigénio e é pouco solúvel em água (Molino *et al.*, 2014).

O aproveitamento energético de resíduos de biomassa mais comum é a combustão para geração de calor ou eletricidade, através de conversão termoquímica ou cogeração, sendo a cogeração a produção combinada de energia térmica e elétrica. A aplicação de resíduos de biomassa contém limitações, devido à sua baixa densidade, elevada heterogeneidade e baixo poder calorífico. A conversão de tais insumos em *pellets* é uma alternativa tecnológica destes problemas, uma vez que consiste na concentração energética por meio de prensagem de resíduos lenhocelulósicos (Couto *et al.*, 2004).

### 1.2.2. Resíduos

O Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 junho, artigo 3º, define resíduos como sendo “quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer” (DR, 2011).

Os RSU são itens usados frequentemente descartados, e consistem principalmente de resíduo alimentar, papel, plástico, madeira, vidro e metal. De acordo com o Banco Mundial, entre 8% e 12% dos RSU produzidos são resíduos de plástico, estimando-se um aumento para 9 a 13% para o ano de 2025 (Sipra *et al.*, 2018).

Os resíduos industriais, de acordo com o Decreto-lei n.º 178/2016, são "o resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água" (DR, 2016).

Segundo o Decreto-Lei n.º 73/2011 um determinado material que se enquadre nessas designações não constitui automaticamente em resíduo. Torna-se resíduo caso o detentor se desfaça do material. Em contexto sustentável, um material não deve ser considerado automaticamente um resíduo, pois podem constituir um recurso interessante para outra entidade (DR, 2011).

Na designação do conceito de resíduos do regulamento n.º 432/2018 encontram-se excluídos os efluentes gasosos emitidos para a atmosfera e as águas residuais, resíduos radioativo, explosivos abatidos à carga ou em fim de vida.

O PERSU 2020 aprovado pela portaria n.º 241-B/2019, de 31 de julho de 2019, implementa o Pacote de Economia Circular que integra a revisão de propostas legislativas (Pacote Resíduos e um Plano de Ação para a Economia Circular), e visa, entre outros, estimular a sociedade civil, as empresas e os consumidores a adotar práticas e comportamentos que promovam a transição para uma economia circular. Caracterizada por uma utilização sustentável dos recursos, com incremento da vida útil das matérias-primas primárias, garantindo um elevado nível de proteção ambiental e saúde humana, por meio de processos e infraestruturas adequadas (DR, 2019).

Tal documento estabelece a orientação e prioridade com que os resíduos urbanos devem ser geridos nos sistemas de gestão, tais como: geridos como recursos endógenos, aproveitando valor socioeconómico; suprimir de forma progressiva a deposição em aterros, com eliminação da deposição direta de resíduo urbanos até 2030; incluir moradores na estratégia dos resíduos, informando-os para conscientização para separação e diminuição da produção (APA, 2019).

Em 2017, existiam 23 Sistemas de Gestão de Resíduos (SGRs) abrangendo todo o território Portugal Continental. Cada sistema possui um destino adequado para cada resíduo urbano produzido na respectiva área. Tem uma maior captação e produção onde se concentra maior população, registrando uma maior captação no sistema do Alentejo e no Algarve, devida o efeito da sazonalidade (Relatório do Estado do Ambiente, 2018).

De acordo com o Banco Mundial (2018) nem todos os resíduos urbanos gerados são recolhidos, sendo que os países economicamente desenvolvidos geralmente recolhem mais resíduos. Os dados coletados pelo Banco Mundial mostram que cada habitante do planeta gera uma média de 0,74 kg de lixo todos os dias, que a depender do país, pode variar de 0,11 kg a 4,54 kg. Enquanto a produção média per capita de resíduos urbanos aumentará em 20% nos países de alta renda até 2050, o Banco Mundial espera um aumento de cerca de 40% ou mais nos países de média e baixa renda. Existe uma relação direta entre o nível per capita de rendimento nas cidades e a quantidade de resíduos per capita que são gerados, porque, em geral, quanto mais um país se urbaniza mais as populações enriquecem e mais materiais inorgânicos consomem (Banco Mundial, 2018).

No ano de 2017, Portugal produziu 5,007 milhões de toneladas de RSU, que representa mais de 2% de aumento em relação a 2016 (APA, 2019). Uma captação de 485 kg/hab/ano, ou seja, produção diária de resíduos sólidos de 1,32 kg por habitante. Na Tabela 1.1 verificam-se os dados sobre Portugal Continental e Regiões Autónomas, acerca da produção de resíduos sólidos.

Tabela 1.1. Produção de resíduos sólidos (APA, 2019).

Região/ano (milhares de tonelada)	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Portugal Continental	4 525	4363	4 474	4 523	4 640	4 745
Madeira	114	106	110	110	119	124
Açores	143	139	136	132	132	137
Total	4 782	4 608	4 719	4 765	4891	5 006

### 1.2.3. Resíduos lipídicos

O óleo é uma substância de origem animal ou vegetal insolúvel em água, constituída por triglicéridos. A produção acentuada dos resíduos de origem lipídica é um problema que pode gerar graves prejuízos ambientais e à saúde humana. A deposição desses resíduos em aterros é inadequada, uma vez que ocorre a formação de película superficial, que prejudica a transição entre o ar, a água e a impermeabilização das raízes de plantas (Gomes, 2010).

Segundo o Decreto-Lei n.º 34/2011 de 17 de Junho a definição de óleo usado é quaisquer lubrificantes, minerais ou sintéticos, ou óleos industriais que se tenham tornado impróprios para o uso a que estavam inicialmente destinados. Os óleos usados são recolhidos separadamente e tratados em conformidade com princípios da hierarquia de gestão de resíduos e proteção da saúde humana e ambiente (DR, 2011).

Existem inúmeros resíduos de óleos vegetais, como por exemplo, o óleo de bagaço de azeitona. Este resíduo pode conter substâncias cancerígenas que são prejudiciais à saúde humana e torna-se, portanto, necessário encontrar uma forma de valorização alternativa deste resíduo ao uso alimentar. Devido tais impactos negativos do óleo do bagaço de azeitona o Ministério da Agricultura em Portugal proibiu a comercialização deste resíduo (ECODEEP, 2014).

O óleo de bagaço da azeitona é um subproduto da produção de azeite. A extração do óleo do bagaço é realizada pelas etapas de pesagem, limpeza, armazenamento, descasque preparação, extração por solvente, dissolventização e destilação. A extração é efetuada pela extração por solvente, sendo o material submetido a uma aspersão em contra corrente com um solvente (hexano), originando o óleo bruto, que posteriormente precisa ser destilado para separação do hexano. Tal óleo deve ser neutralizado e refinado em seguida (ECODEEP, 2014). Verifica-se na Figura 1.2 o esquema para obtenção do óleo de bagaço de azeitona.

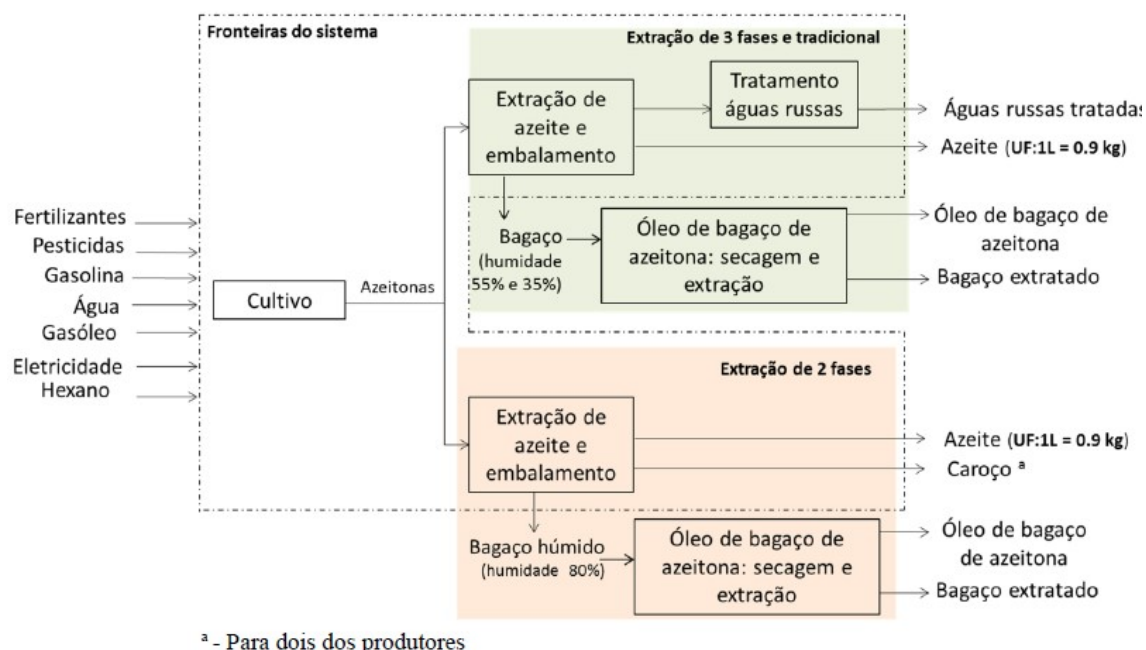


Figura 1.2. Esquema obtenção do óleo de bagaço de azeitona. (ASAE, 2010)

O óleo de bagaço de azeitona é comercializado para produção de biodiesel e os caroços (quando separados) são secos e utilizados como combustível em caldeiras (Figueiredo *et al.*, 2015).

O processo de produção de biodiesel ocorre pela transesterificação, onde ocorre uma reação química envolvendo um óleo vegetal ou gordura animal (composta principalmente por triglicerídeos) e um álcool na presença de um catalisador, dando origem a alquil ésteres de ácidos gordos (ou biodiesel) e glicerol. O metanol é o álcool mais utilizado industrialmente devido ao seu baixo custo relativamente aos outros álcoois e suas propriedades físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico). Porém o metanol requer cuidado por ser um produto altamente tóxico, a exposição contínua pode ser prejudicial ao ser humano (Morais *et al.*, 2010; Geris *et al.*, 2007). O catalisador mais utilizado no processo de transesterificação é o catalisador homogêneo, KOH, porém apresenta grande dificuldade de recuperação (Santos, 2016).

Segundo dados da Associação Nacional de Conservação da Natureza (Quercus), cerca de 1000 L de óleo alimentar usado (OAU) permitem produzir entre 920 e 980 L de biodiesel, cujos índices de emissão de dióxido de carbono podem chegar a menos de 80 % quando comparado ao gásóleo. Por outro lado, por cada tonelada de OAU que não é encaminhada para aterro sanitário evita-se a emissão de cerca de 14 ton de GEE associadas à biodegradação na ausência de oxigénio (Quercus, 2018).

Segundo norma Europeia EN 14214:2012 o insumo para produção de biodiesel deve conter índice de acidez inferior a 3% (m/m), o que representa 0,5 mg KOH/g de óleo. Esta propriedade constitui limitações no processo de conversão. De forma geral os óleos e gorduras usados apresentam elevados teores de acidez, dificultando a sua conversão em biodiesel e sendo então encaminhados para aterro.

### **1.3. Bicombustíveis e combustíveis derivados de resíduos**

Os biocombustíveis são de acordo com o artigo 4º do Decreto-Lei nº 62/2006, de 21 de março, combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, produzidos a partir de biomassa e com características semelhantes aos combustíveis fósseis (Decreto-Lei 62/2006).

Os biocombustíveis são uma fonte potencial de energia com baixo teor de carbono. Os biocombustíveis produzidos a partir da biomassa residual ou da biomassa cultivada em terras agrícolas degradadas e abandonadas, plantadas com plantas perenes, incorrem em pouca ou nenhuma dívida de carbono e podem oferecer vantagens imediatas e sustentadas de GEE (Fargione *et al.*, 2008).

A perspectiva de rentabilizar resíduos e subprodutos surgem no modelo de desenvolvimento económico designado por economia circular, que visa não só a necessidade de desviar os recursos dos aterros, como também, a necessidade de promover a simbiose industrial, em que há troca de resíduos entre empresas com vista a maximizar a sua reciclagem ou valorização energética (Oliveira, 2018).

O encaminhamento direto de RSU para as operações de gestão verifica-se a distribuição constante da Figura 1.3.

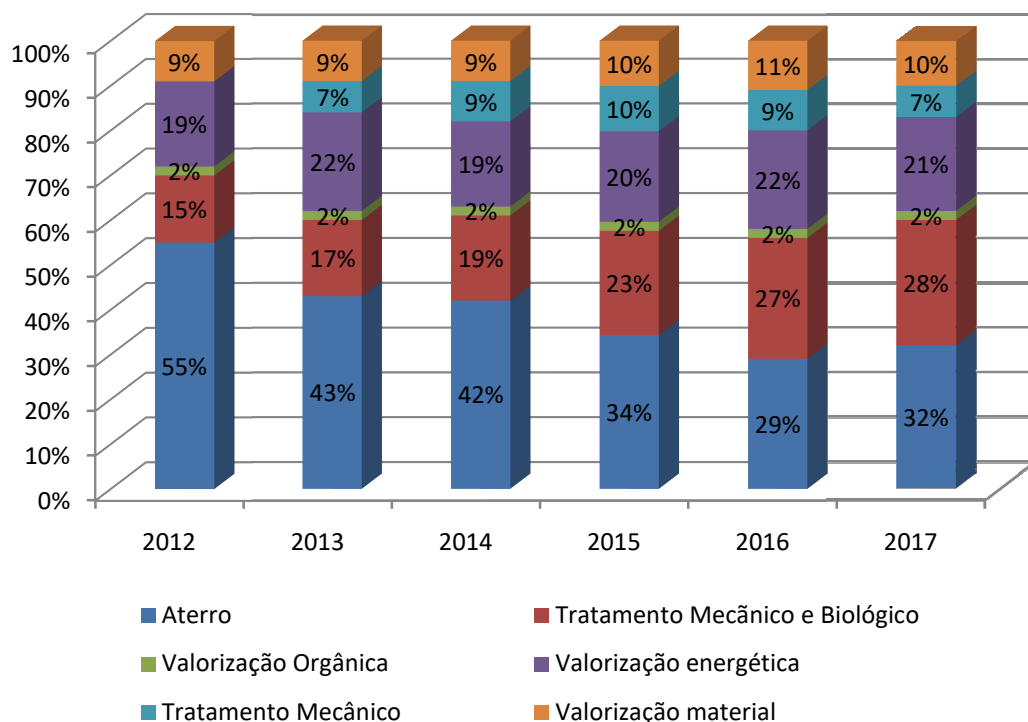


Figura1.3. Destino dos Resíduos Sólidos Urbanos (APA, 2019)

Ocorre uma tendência de diminuição dos RSU depositadas em aterros e um crescimento da fração de RSU encaminhados para Tratamento Mecânico e Biológico (TMB), responsável pela separação de matéria orgânica dos materiais inertes e não biodegradáveis (González *et al.*, 2018). A fração polimérica do TMB é designada de Combustível Derivado de Resíduo (CDR).

Os sistemas *Waste-to-Energy* (WtE) representam uma gestão sustentável de resíduos, com soluções destinadas a reduzir a deposição em aterro e o consumo de combustível fóssil, através da valorização de resíduos sólidos que contenham materiais não recicláveis com alto conteúdo energético. Uma maneira de converter tais insumos em energia é transformá-los em CDR ou Combustível Sólido Recuperado (CSR). Estes combustíveis são produzidos a partir de não perigosos, tal como RSU, resíduos industriais banais (RI), resíduos de construção e demolição (RCD) ou lamas de água originárias de centrais de tratamento de águas residuais (Nobre *et al.*, 2019).

O CSR é o conjunto mais homogêneo de materiais, de melhor qualidade e elevado poder calorífico, que já se encontra preparado de acordo com as especificações técnicas do cliente (APA, 2019). Por outro lado, o CDR diz respeito a materiais de pior qualidade, que contêm ainda um grande teor de humidade (entre 15 e 30%) e um poder calorífico superior (PCS) muito mais baixo que o dos CSR (APA, 2019). No entanto, a produção de CDR de alta

qualidade requer um processo de tratamento e separação de resíduos em múltiplos estágios, uma vez que a heterogeneidade e o alto teor de humidade dos RSU tornam-se necessários os pré-tratamentos para melhorar suas propriedades como combustíveis. Operações unitárias comuns aplicadas na produção de CDR são trituração, classificação e separação de refugo, com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e separar os materiais que podem ser reciclados (metais ferrosos e não ferrosos) (Infiesta *et al.*, 2019).

Estes combustíveis, por mais que tenham melhorado a qualidade dos resíduos originais, vêm a sua aplicação em conversão energética dificultada devido à sua composição ainda fortemente heterogênea, baixa moabilidade e pobres propriedades combustíveis, nomeadamente, baixo PCS, e teores elevados de humidade, cinzas e cloro. Combustíveis com percentagens elevadas de cloro e cinzas são conhecidos por causar várias problemas, incluindo escoriação, incrustação, corrosão da caldeira e emissões problemáticas, como o ácido clorídrico ou as dioxinas / dibenzofuranos (PCDD / Fs) (Chen *et al.*, 2015)

Na Tabela 1.2 encontra-se descrita a produção de material para CDR em unidades de triagem, TM e TMB, declarado pelo Sistema de Gestão e Infraestrutura de Resíduos Urbanos (SGRU) em 2017.

**Tabela 1.2. Produção de material para CDR (ton) (Relatório Anual de Resíduos Urbanos, 2017).**

Produção de Material para CDR a partir de:	2016	2017
Estação de Triagem	0	0
Tratamentomecânico	21 042	0
Tratamentomecânico e biológico	467	379
Unidade de produção de CDR	0	0
Total	21 509	379

Observa-se um decréscimo significativo entre o ano de 2016 e 2017, na produção de CDR. Tal decréscimo é explicado pela indisponibilidade das Operações de Gestão de Resíduos (OGR) para receber CDR dos SGRU, devido elevado teor de cloro e heterogeneidade. Verifica-se na Tabela 1.3 o destino dos CDR produzidos.

**Tabela 1.3. Quantidade de CDR produzido (ton) (Relatório Anual de Resíduos Urbanos, 2017).**

Produção de CDR a partir da Unidade de Produção de CDR. Destinado para:	2016	2017
Armazenamento	440	16
OGR	309	1 449
Total	749	1 466

#### 1.4. Tratamento, gestão e valorização energética de resíduos

Atualmente, a deposição em aterro continua a ser uma das formas de gestão de resíduos mais utilizada de forma global (Lino, 2018). Os aterros abertos resultam em poluição do ar, terra e água, devido a bactérias e insetos dentro dos lixos despejados. Durante a decomposição dos lixos são libertados para a atmosfera gases ambientais ofensivos, principalmente o metano (Lino, 2018).

O tratamento dos RSU deve começar pela população, com a mudança de paradigma na adoção de novas práticas como reduzir, reutilizar e reciclar. A recolha seletiva dos RSU é onde começa a reciclagem e termina em indústrias, onde o resíduo é transformado em material secundário. A reciclagem para ser bem sucedida depende da capacidade de transformação do resíduo em produtos de qualidade e comercializáveis (Lino, 2018). No entanto os RSU são um tipo de biomassa que podem ser submetidos a tratamentos térmicos ou biológicos para produção de energia (Lino, 2018).

A conversão de materiais residuais não recicláveis em calor, eletricidade ou combustível são realizadas por meio da recuperação de energia dos resíduos sólidos urbanos. Para a determinação do potencial de recuperação de energia nos RSU os parâmetros físicos-químicos dos RSU devem ser considerados. Os parâmetros físicos influem o tamanho dos constituintes, a densidade, o teor de humidade e o PCS (Singh *et al.* 2011). A dimensão menor auxilia na decomposição mais ágil dos resíduos. A elevada densidade gera uma maior percentagem de matéria orgânica biodegradável, já as baixas densidades dos resíduos indicam altas proporções de papel, plástico e outros materiais combustíveis. Teor elevado de humidade resulta em decomposição mais rápida de fração de resíduos biodegradável, porém prejudica na conversão termoquímica (Singh *et al.*, 2011).

Os processos de gestão de resíduos são divididos em três técnicas de tratamentos, de acordo com a Figura 1.4. Deve-se retirar todo o material reciclável e a energia recuperada dos resíduos residuais. Os processos de recuperação de energia envolvem tratamentos térmicos e biológicos dos resíduos. Os resíduos que não podem ser tratados para recuperação de energia, são descartados para o aterro sanitário. (Sipra *et al.*, 2018).

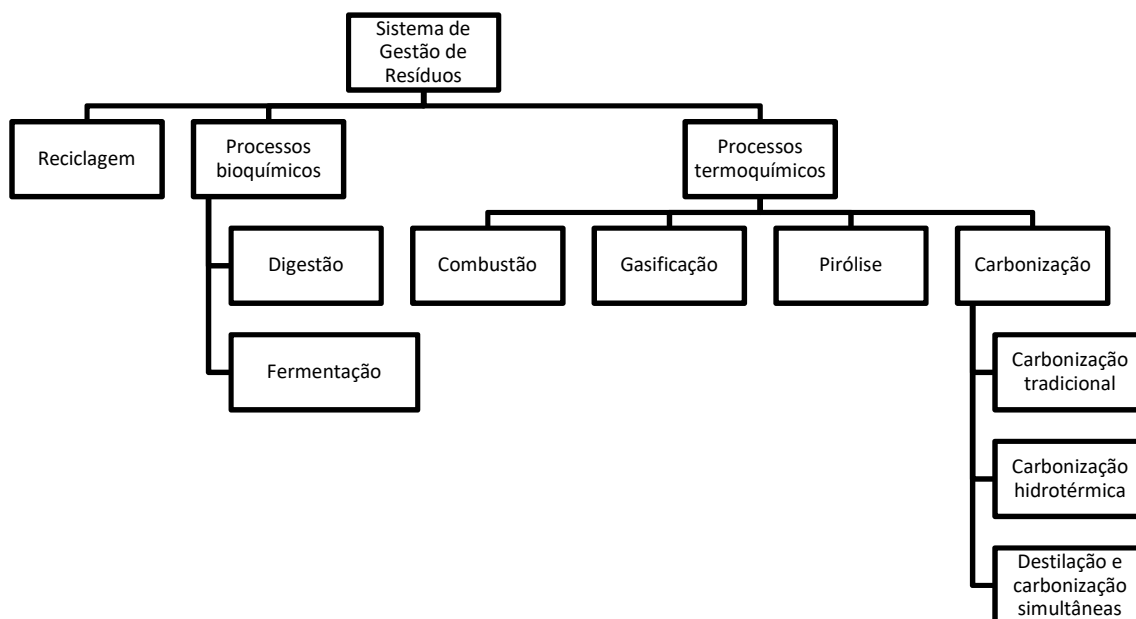


Figura 1.4. Sistemas de tratamento e valorização dos RSU. Adaptado(Sipraet *et al.*, 2018; Oliveira, 2018)

Os métodos de produção de energia a partir de resíduos consistem em sistemas de conversão biológica (conversão bioquímica e biomatanização), tratamento térmico (combustão, pirólise, gaseificação e carbonização) (Sipra *et al.*, 2018).

#### 1.4.1. Processos bioquímicos

A conversão bioquímica é a degradação enzimática da matéria orgânica por ação microbiana para formação de gás metano ou álcool. Os processos bioquímicos principais são a fermentação e a digestão anaeróbia, eficientes para resíduos ricos em matérias orgânicas biodegradáveis e alto teor de umidade, como resíduos de alimentos e agrícolas (Singh *et al.*, 2011).

A fermentação é o processo bioquímico responsável pela transformação de açúcar em álcool etílico na ausência de oxigênio. Efetuado por mais de uma dezena de enzimas, e pode ser considerada como a oxidação anaeróbica, parcial, da glicose, por ação de leveduras, com a produção final de álcool etílico e anidrido carbônico, além de outros produtos secundários, tais como glicerol, ácido succínico e álcoois superiores (Oliveira & Resende *et al.*, 2008).

A digestão anaeróbia é um processo biológico, onde a matéria orgânica é convertida principalmente em metano, dióxido de carbono e água, na ausência de oxigênio. O metano tem um conteúdo energético que permite a sua utilização como combustível gasoso em diversas aplicações. O processo permite tratar resíduos orgânicos produzindo energia de fonte

renovável (Biogás) que pode ser aproveitada para produção de energia eléctrica e térmicas (Ivanovs *et al.*, 2018).

#### **1.4.2. Processos termoquímica**

##### **1.4.2.1. Combustão**

O método de incineração é amplamente utilizado no destino final de resíduos sólidos, em áreas urbanas. A incineração é um processo de tratamento de resíduos que envolvem a combustão de substâncias orgânicas contidas nos resíduos, convertendo-se os resíduos em cinzas, gases de combustão e calor. O processo tem a vantagem de redução do peso e do volume dos resíduos, minimizando relativos custos com o gerenciamento do lixo. Previne-se o crescimento de bactérias patogênicas e proliferação de vetores de doenças. O poder calorífico cresce com a presença de plásticos e papéis nos resíduos, aumentando assim a eficiência do processo (Eriksson, 2007).

A incineração tem a grave desvantagem de produzir quantidades elevadas de substâncias tóxicas, orgânicas ou inorgânicas, emitidas na atmosfera. A poeira emitida contém ácido clorídrico, monóxido de carbono, furanos, óxido de nitrogênio, metais pesados e dioxinas. Tais substâncias são consideradas cancerígenas para a saúde humana, devido à descarga de poluentes para o ar (Gouveia *et al.*, 2010).

A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) regula as atividades de incineração e co-incineração, sendo sujeita a licenciamento. Envolve a decisão sobre a autorização das instalações associadas ao desenvolvimento da operação e vistoria em momento anterior à emissão de decisão final sobre a autorização do desenvolvimento da operação de gestão de resíduos em apreço (APA, 2019).

A combustão é uma reação química exotérmica, de oxidação de materiais combustíveis e um comburente, geralmente o oxigênio, para libertação de calor. Trata-se do método mais utilizado para conversão de biomassa., contribuindo em cerca de 97% da geração de bioenergia no mundo. As populações de países mais pobres economicamente utilizam a combustão de biomassa como fonte primordial de energia, por exemplo, para cozer e aquecer (Zhang *et al.*, 2010). A combustão de biomassa apresenta como produto o calor, e como resíduos gases, carvões e cinzas, sendo que o calor deve ser consumido de imediato. O processo de combustão é de baixo custo, confiável e comercialmente disponível. As principais etapas do processo são subdivididas em três, sendo elas a secagem, pirólise e redução, e combustão de gases voláteis e carvão sólido, sendo que cerca de 70% do calor total gerado é devido à combustão dos gases voláteis (Zhang *et al.*, 2010).

##### **1.4.2.2. Pirólise**

A pirólise é um processo endotérmico de conversão da biomassa que necessita de fonte externa de energia, com temperaturas na faixa de 400 a 1000° C. A decomposição de materiais

orgânicos neste processo acontece na ausência de oxigênio, para produção de três frações, gás, líquido e sólido (Singh, 2011).

A fração sólida produto da pirólise é constituída por cinzas e carbono, e pode ser utilizada como combustível ou na produção de carvão ativado. A fração líquida (bio- óleo) é uma mistura de componentes aromáticos e alifáticos oxigenados, podendo ser aproveitado em câmeras de combustão, motores dieseis e turbinas, após processos de melhoramento (Lora *et al.*, 2012). A fase gasosa da pirólise apresenta hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido de carbono (CO) e com menor percentual de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros gases hidrocarbonetos, apresenta elevado poder calorífico, pode ser empregada em processos químicos, síntese do metanol, da amônia, e reações do tipo Fischer- Tropsch para obtenção da gasolina ou mesmo diesel. A fase gasosa pode ser utilizada como fonte de aquecimento em fornos, caldeiras, fornos de caldeira, fornos cerâmicos, turbinas a gás, geradores a vapor, dentre outros (Pedroza, 2011).

O procedimento típico da pirólise sucede de três etapas. O primeiro é a pré pirólise, que ocorre a temperaturas de 120°C a 200°C, com uma ligeira perda de massa, devido aos rearranjos internos, quebra de ligações e aparecimento de radicais livres, com a libertação de pequenas quantidades de água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Na segunda etapa ocorre a decomposição sólida, acompanhada por uma significativa perda de massa da matéria-prima. Na terceira etapa ocorre a desvolatilização contínua do carvão (Zhang *et al.*, 2010).

A quantidade e qualidade dos produtos da pirólise são proporcionais às condições de operações em que o processo foi desenvolvido. O desempenho do processo varia com a temperatura, granulometria da matéria-prima, velocidade de aquecimento e tempo de residência, sendo que a temperatura é a variável com maior efeito sobre a pirólise (Lora *et al.*, 2012). De acordo com a temperatura da reação e tempo de residência, o processo pode ser fragmentado em pirólise rápida, intermédia e lenta. A Tabela 1.4 mostra as condições de reação e rendimentos dos respectivos processos (Zhang *et al.*, 2010).

**Tabela 1.4. Tipos de pirólise e respectivos rendimentos de produtos (Zhanget *al.*, 2010).**

Pirólise	Condição	Líquido (%)	Sólido (%)	Gasoso (%)
Rápida	Temperatura moderada (cerca de 500°C), tempo de permanência do vapor quente curto ~ 1 segundo	75	12	13
Intermediária	Temperatura moderada (cerca de 500°C), tempo moderado de permanência em vapor quente ~ 10-20 segundos	50	20	30
Lenta	Baixa temperatura (cerca de 400oC), tempo de permanência de sólidos muito longo	30	10	35

A pirólise rápida da biomassa impede a formação excessiva de carvões, devido ao seu tempo curto e com temperaturas elevadas. Tempos de residência baixos combinado com elevadas temperaturas geralmente resultam em maior rendimento de produto líquido. Na pirólise lenta com tempo de residência elevado e temperaturas mais baixas, produzem-se quantidades semelhantes de produtos gasosos e sólidos. Portanto, para maximizar o rendimento de carvão, são necessárias baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimento. Caso o produto líquido for o desejado, é preciso uma combinação de temperatura moderada, tempo de permanência curto e alta taxa de aquecimento (Zhang *et al.*, 2010).

### 1.4.2.3. Gaseificação

A gaseificação é o processo de conversão de material sólido ou líquido num combustível gasoso, por meio da oxidação parcial a temperaturas na faixa de 800°C a 1100 °C em pressões até 33 bar. Isto implica transformar não só a água e os voláteis da biomassa respectivamente em vapor e gases, como também converter o carbono fixo em gases. É necessária a utilização de um agente oxidante que pode ser ar, vapor de água, oxigénio ou misturas, em quantidade inferior à estequiométrica (Barreto *et al.*, 2008).

A transformação da biomassa em gás é realizada num gaseificador em quatro etapas: secagem, pirólise, redução e combustão. Na pirólise uma parcela da biomassa é oxidada, para aumentar a temperatura de reação até 800-1200°C. Na secagem e pirólise ocorre a evaporação da água, decomposição dos carboidratos e produção de alcatrão e ácidos leves. Originam-se gases condensáveis, gases não condensáveis e carvão (Barreto *et al.*, 2008). Na etapa de redução e combustão, o carvão pode ser convertido em gases por meio da gaseificação. Assim sendo, a gaseificação é o processo de endotérmico de oxidação que requer energia para que o átomo de oxigénio seja transmitido de uma molécula para o carbono do carvão. Na zona de redução, o monóxido de carbono e hidrogénio são formados. As reações químicas que acontecem são praticamente combinações entre o oxigénio do ar com o carbono e o hidrogénio, como se pode verificar na Tabela 1.5 (Barreto *et al.*, 2008).

**Tabela 1.5. Principais reações que ocorrem durante a gaseificação (adaptado Kumar *et al.*, 2009; Ramos *et al.*, 2018).**

Equação	Number
$CH_xO_y(\text{matéria prima}) + O_2(21\% \text{ ar}) + H_2O(\text{vapor}) \rightarrow CH_4 + CO + CO_2 + H_2 + H_2O(\text{Vapor não reagido}) + C(\text{carvão}) + tar$ (reação geral de gaseificação)	2.1
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$ (oxidação parcial)	2.2
$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (oxidação completa)	2.3
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ (reação de metanação)	2.4
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (water gas shift reação)	2.5
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (steam reforming reação)	2.6
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (water gas reação)	2.7
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (Boudouard reação)	2.8

O gás de síntese, produto da gaseificação, é uma forma gasosa de bioenergia que pode ser utilizado na geração de calor como gás combustível, geração de hidrogénio, produção de

gás, como alimentação de células de combustível, e síntese de compostos químicos (Zhang *et al.*, 2010).

O agente de gaseificação tem um papel importante na composição do gás de síntese. O gás produzido num gaseificador cujo agente oxidante é o ar, exibe um poder calorífico inferior (PCI) entre 3 e 6 MJ/Nm<sup>3</sup>, denotado-se como um gás pobre pelo fato do PCI ser inferior ao do gás natural (quase 10 vezes). Na utilização de oxigénio puro, ou mistura de oxigénio e vapor na gaseificação, é possível aumentar o poder calorífico inferior para 10 a 19 MJ/Nm<sup>3</sup> (Lora *et al.*, 2012). De modo geral, o gás de síntese produzido é composto por CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e poucas quantidades de alcatrão (ou *tars*), podendo conter uma pequena quantidade de O<sub>2</sub> (Lora *et al.*, 2012).

O desempenho do sistema de gaseificação é afetado pela razão de equivalência (fator ar), tipo de agente de gaseificação, tempo de residência, temperatura, características da biomassa em termos físicos e energéticos, utilização ou não de catalisadores (Lora *et al.*, 2012).

A gaseificação da biomassa tem como principal vantagem a redução de emissão de dióxido de carbono, a utilização de equipamentos compactos com tamanho relativo pequeno, controlo de combustão mais precisa e alta eficiência térmica.

Com a gaseificação e a pirólise é possível evitar a corrosão e emissões por meio de retenção de metais alcalinos e pesados, ocorrendo também uma diminuição na emissão de dióxido de enxofre e matéria particulada, em comparação com a combustão (Singh *et al.*, 2011).

#### **1.4.2.4. Carbonização**

A carbonização é uma conversão termoquímica, na qual os materiais orgânicos são aquecidos na ausência de oxigénio, para produção de um sólido carbonoso, designado por carvão. A carbonização depende principalmente de uma reação endotérmica de pirólise, e, portanto, uma fonte de calor externa é essencial (Gomez-Martin, 2018).

No processo de carbonização são produzidos carvões, uma fase líquida (gases condensáveis) e uma fase gasosa (gases não condensáveis) simultaneamente. Este processo ocorre numa gama de temperatura entre 300 e 500 °C, sendo que para uma gama de temperaturas mais baixas (200-300°C) o processo é normalmente designado por torrefação (Nobre *et al.*, 2019).

O carvão é constituído por elevado teor de carbono, baixo teor de nitrogénio, o que ocasiona uma elevada relação de C:N, estrutura porosa. O carvão é uma alternativa aos materiais carbonosos e combustíveis fósseis (Hwang *et al.*, 2010). O carvão pode ser utilizado como combustível em, por exemplo, indústrias siderúrgicas para produção de ferro gusa e aço verificam-se ainda o efeito positivo dos carvões sobre propriedades físico-hídricas de solos, aumento de sua capacidade de retenção de humidade (Benides *et al.*, 2010).

O líquido gerado na carbonização pode ser dividido em dois: Licor Pirolenhoso e Alcatrão. A aplicação do licor pirolenhoso tem recebido destaque no campo da agricultura orgânica e natural. Nesse contexto, há indicações práticas de que a sua aplicação, quando diluído em água, trás benefícios para as culturas agrícolas. Além disso, o interesse pelo produto é decorrente do seu reduzido nível de toxidez, protegendo, dessa forma, a saúde do agricultor, bem como a do consumidor. O alcatrão é a fase oleosa do condensado, com coloração negra, a sua aplicação é como combustível, como matéria-prima para obtenção de fenóis para fins químicos e farmacêuticos; como preservativo de madeira, na produção de solventes, tintas e vernizes etc. Os gases não condensáveis oriunda da carbonização apresenta gás carbônico monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos como seus principais componentes. Sua principal utilização seria como combustível no próprio processo de carbonização (Lu *et al.*, 2012).

Embora a carbonização seja um método de conversão termoquímica tecnicamente disponível para tratamento de resíduos sólidos urbanos, os problemas de eficiência energética e utilização de carvão devem ser resolvidos para que a carbonização seja competitiva. Possíveis soluções incluem: otimizar a composição do desperdício de insumos, escala de tratamento, organização dos processos unitários, métodos operacionais e qualidade e rendimento do carvão com base na análise e feedback dos dados operacionais de longo prazo das instalações operacionais atuais e garantir demandas estáveis de carvão, vinculando-se a indústrias locais, como empresas de energia elétrica térmica, fábricas de produção de ferro e fábricas de produção de cimento (Hwang *et al.*, 2010).

#### **1.4.2.5. Carbonização hidrotérmica (HTC)**

A carbonização hidrotérmica (HTC) converte a matéria-prima em produtos de valor acrescentado (combustível sólido) a uma temperatura relativamente baixa (180-250 ° C) a uma pressão na faixa de 2-10 MPa (Kumar *et al.*, 2018). Este processo é governado por parâmetros hidrotérmicos como tempo e temperatura de residência, que determinam a severidade da reação (Wang *et al.*, 2018).

Para realizar este processo, utiliza-se a água no estado sub-crítico (Figura 1.5) como o meio de reação para converter a matéria-prima em hidrocarvões, com estruturas de carbono condensadas que, dependendo da matéria-prima, se podem assemelhar (em termos de características combustíveis) a lenhite ou carvão betuminoso. Além disso, os hidrocarvões possuem uma elevada hidrofobicidade e moabilidade, portanto, é facilmente separado do produto líquido, um reduzido teor de cinzas e um maior teor de carbono (35 a 60%) comparativamente a carvões convencionais (Gao *et al.*, 2019).

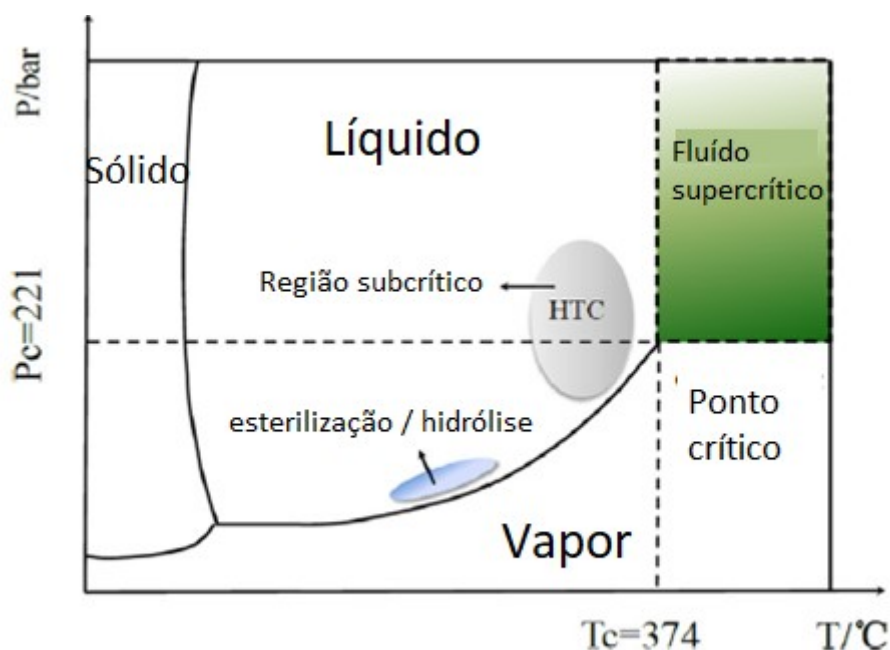


Figura 1.5. Diagrama de fases da água (Adaptado de Wang *et al.*, 2018).

O hidrocarvão é formado por duas vias: (1) conversão sólido-sólido, na qual o hidrocarvão mantém os elementos estruturais originais e a morfologia da biomassa original; (2) degradação da biomassa em fase aquosa, seguida de polimerização de moléculas orgânicas em fase sólida (Lucian *et al.*, 2018). Devido às suas características, os hidrocarvões possuem diversas aplicações, podendo ser usados em supercondensadores e células de combustível para armazenamento de energia (Kumar *et al.*, 2018).

O hidrocarvão demonstra desempenho superior em relação à biomassa bruta em termos de maior densidade de massa e energia, melhor desidratação e desempenho aprimorado da combustão como combustível sólido (Wang *et al.*, 2018).

Com base nos diferentes tipos de biomassa utilizados, o hidrocarvão tem sido amplamente utilizado para seqüestro de carbono, melhoria do solo, produção de bioenergia e remediação da poluição de águas residuais. Além disso, pesquisas indicaram que os produtos líquidos do tratamento hidrotérmico são biodegradáveis devido à sua substância orgânica alta. Esta fase contém sais inorgânicos, açúcares e ácidos orgânicos que podem ser potencialmente usados para produzir bioquímicos e biomateriais, suportando o potencial de valorização deste efluente (Zhang *et al.*, 2015).

Comparando a carbonização convencional com a HTC, a última tem potencial para tratar resíduos com elevados teores de umidade, sem que estes fluxos de resíduos tenham de ser processados, ou secos previamente (Lu *et al.*, 2012).

#### 1.4.2.5. Destilação e carbonização simultâneas (DCS)

A metodologia designada por destilação e carbonização simultâneas (DCS), envolve a mistura da matéria-prima a tratar com um fluido *entrainer* (gasóleo) de forma que ocorra a destilação dos líquidos voláteis, enquanto ocorrem em simultâneo a decomposição e reorganização dos compostos não voláteis (conversão numa estrutura carbonosa com alguma porosidade). O gasóleo produz uma corrente de vapor consistente que permite promover a destilação dos componentes voláteis da matéria-prima, incluindo a água contida na matriz através de um processo de arrastamento de vapor, no qual o líquido mais volátil e abundante arrasta componentes voláteis ou semi-voláteis da matéria-prima, favorecendo a sua recolha. O gasóleo utilizado no processo transporta-se para a fase aquosa do processo (condensados) sendo possível a sua recuperação. O gasóleo apresenta-se como uma boa escolha enquanto fluido *entrainer*, por apresentar uma temperatura de destilação superior a 150°C, garantindo a co-destilação da água presente nos materiais de partida e a sua exposição a temperaturas suficientemente elevadas para assegurarem algum grau de decomposição termoquímica (carbonização). Os componentes não voláteis da mistura inicial são decompostos e reorganizados através de reações termoquímicas que favorecem a eliminação de grupos funcionais com oxigénio, azoto ou enxofre, que têm ligações mais polares que as ligações carbono-carbono (Oliveira, A.P., 2018).

Como produtos deste processo geram-se, portanto, um resíduo sólido (carvão), duas fases líquidas (aquosa e orgânica) e uma fase gasosa. Os componentes não voláteis agrupam-se no produto sólido depois final do processo (Oliveira, A.P., 2018).

Este sistema constitui em uma forma de valorizar energeticamente resíduos com elevado teor de carbono, mas com alguma característica desvantajosa através da sua diluição num combustível com propriedades mais adequadas como é o caso da biomassa (Oliveira, A.P., 2018).

### 1.5. Valorização de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos por diferentes tecnologias de conversão termoquímica

Existem inúmeros trabalhos que relatam à aplicação de diferentes técnicas de conversão termoquímica a biomassa, RSU, CDR, resíduos lipídicos, entre outros. A valorização de misturas de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos tem vindo a ser progressivamente mais relatada na literatura ao longo do tempo. Segue-se uma breve revisão bibliográfica relativamente à carbonização de resíduos, bem como acerca da valorização energética de misturas de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos.

Liang e colaboradores estudaram os efeitos da torrefação na moagem e nas composições químicas de Madeira de caule de abeto da Noruega, toco e casca. Os resultados mostraram que tanto a temperatura (225, 275 e 300 °C) e tempo de permanência (30 e 60

minutos) tiveram efeitos sobre a moagem e as composições químicas das amostras de biomassa, sendo a temperatura mais influente. A moagem da madeira de caule e toco foi melhorada significativamente após o tratamento com torrefação. Para a madeira do caule e toco torrefiado a 225 °C, apenas aproximadamente metade da energia de moagem era necessária em comparação com a energia necessária para moer as matérias-primas secas. Além disso, o teor de hemicelulose da madeira e do toco torreficado diminuiu com o aumento da temperatura de torrefação e do tempo de permanência, restando apenas vestígios a 300 ° C (Liang *et al.*, 2017).

A torrefação e carbonização de combustíveis derivados de resíduos foram estudadas para a caracterização de carvão e avaliação de emissões gasosas e líquidas. Verificou-se que a torrefação (300 ° C) e carbonização (400 ° C), converteram CDR em produtos com maior teor de carbono e calor calorífico, melhorando assim a composição e propriedades deste combustível. As concentrações de cloro aumentaram com a temperatura do processo, mas poderiam ser lavado subseqüentemente com água quente, resultando em valores caloríficos mais altos. As emissões gasosas foram compostas principalmente de dióxido de carbono e monóxido de carbono, com menores quantidades de metano e hidrogênio. As emissões líquidas apresentaram valores muito altos de carência química de oxigênio (CQO) e eram compostos principalmente por água e compostos orgânicos oxigenados como ácidos furanos e fenóis (Nobre *et al.*, 2019).

Torrefações dos cinco constituintes básicos (hemicelulose, celulose, lignina, xilano e dextrano) e dois materiais puros (xilose e glicose) foram realizadas para investigar a características de degradação térmica das amostras testadas com várias temperaturas ( 230, 260 e 290 C°). De forma geral, a torrefação a 230 C° teve um impacto relativamente leve na melhoria das propriedades da biomassa. A torrefação a 260 C° causou certa quantidade de hemicelulose pirolisada, enquanto celulose e lignina eram pouco afetadas. Quando a biomassa foi submetida à torrefação a 290 C°, grandes quantidades de hemicelulose e celulose foram destruídas. Verificou-se que este procedimento de pré-tratamento prejudicava a biomassa torrada, como conseqüência de grande parte da massa ser consumida (Chen & Kuo, 2011).

Segundo Nobre e colaboradores a torrefação e a carbonização de um RDF industrial permitiu obter chars com carbono fixo aprimorado, valor de aquecimento e conteúdo de carbono, que apresentou razões O / C semelhantes a linhite ou betuminoso, na faixa de carbonização. As condições de carbonização, temperatura de 300- a 400 °C e tempo de residência de 15, 30 e 60 minutos ofereceram boas propriedades do combustível e eficiência do processo, permitindo a produção de carvões com PCS entre 20,1 e 26,2 MJ/ kg, em um processo cuja eficiência energética foi de 70,8 a 79,2%. Assim, a conversão termoquímica de RDF entre 300 e 400° C parece ser um pré-tratamento útil para a RDF, tanto para aplicações ou armazenamento em aterros, contribuindo para melhorar a qualidade do combustível e reduzir o impacto ambiental (Nobre *et al.*, 2019b).

Trabalho realizado por Lu e colaboradores sobre a influência da incorporação de óleos alimentares usado em pellets de resíduos florestais, indica que os melhores resultados em relação a sua composição e poder calorífico foi com o maior percentual de incorporação do estudo que no caso foi de 20%. Estudou-se a incorporação de 5%, 10% e 20%. Os pellets obtidos à 20% continham 3,59% de cinzas, 8,57% de teor de humidade e poder calorífico de 23,33 MJ/Kg. Valores coerentes segundo norma BS EN ISO 17225-1:2014, referente à qualidade de biocombustíveis sólidos. Observou nos ensaios de combustão dessas misturas de insumos uma alta eficiência de combustão e baixa emissão de azoto, enxofre e cloro, valores inferiores aos estabelecidos em norma BS EN ISO 17225-1:2014. Concluiu-se que tais combustíveis produzidos são adequados para geração de energia por meio da combustão (Lu *et al.*, 2017).

Estudo elaborado por Wang e colaboradores em um processo de co-pirólise rápida de óleos alimentares usados e resíduos de chá, indicam que a temperatura e a relação H/C desempenham um papel fundamental na qualidade e rendimento de bio-óleo. Com a adição destes parâmetros o rendimento de bio-óleo cresceu de forma significativa, sendo maior na temperatura de 500 °C (37,12%). Concluíram que os compostos oxigenados gerados a partir dos produtos de pirólise rápida do chá antecipam a quebra das cadeias carbonadas e a oxidação da matéria orgânica das cadeias de hidrocarbonetos do OAU (Wang *et al.*, 2017).

## **1.6. Objetivo da dissertação**

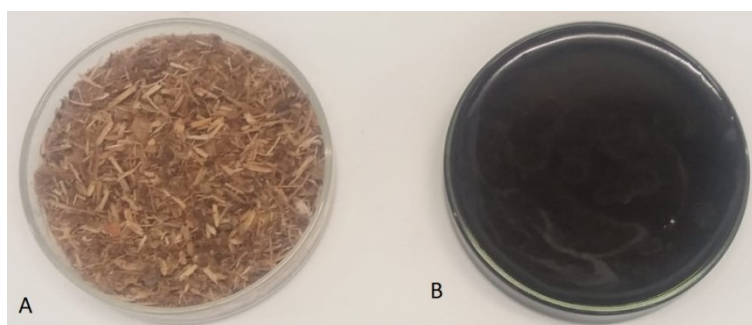
O objetivo deste trabalho consistiu no estudo da carbonização tradicional e carbonização e destilação simultâneas como processos de melhoramento das propriedades combustíveis de resíduos compostos por material lenhocelulósico com alguma contaminação polimérica. O potencial da utilização de resíduos lipídicos, nomeadamente óleo de bagaço de azeitona, como agente fortificante, foi também estudado. A utilização de lípidos de baixa qualidade, elevada acidez e teor de água que não são adequados à produção de biodiesel, apresentam potencial para melhoramento do rendimento dos processos de carbonização, bem como a qualidade dos carvões tendo em conta o elevado teor de carbono destes resíduos. O efeito da variação da temperatura foi analisado relativamente ao seu impacto na eficiência dos processos, bem como nas características dos produtos obtidos.

# 2

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Matérias-primas e reagentes

Foram utilizadas duas matérias-primas nos ensaios de carbonização e nos ensaios de destilação e carbonização simultâneas: um material de origem lenhocelulósica com alguma contaminação de plásticos (designado ao longo do trabalho por CDR lenhocelulósico) cedido pela empresa CMC Biomassa (Alcobaça), e um resíduo lípico, óleo de bagaço de azeitona, cedido pela empresa Olicer (Algarve). Ambas as matérias-primas estão representadas na Figura 2.1.

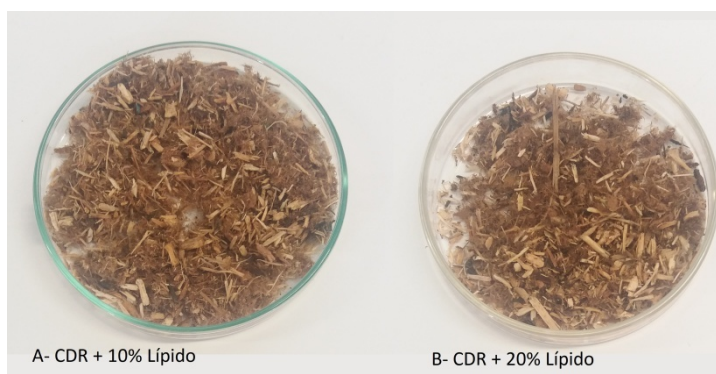


**Figura 2.1. Representação das matérias primas utilizadas no processo. A- CDR lenhocelulósica; B- Resíduo lipídico**

A adição do resíduo lipídico ao CDR lenhocelulósico foi realizada de acordo com as proporções descritas na Tabela 2.1. O aspecto visual das misturas encontra-se representado na Figura 2.2.

**Tabela 2.1. Proporções das misturas de matérias-primas utilizadas neste trabalho.**

Percentagem de incorporação (% m/m)		Designação
CDR lenhocelulósica	Resíduo lipídico	
100 %	0%	100 % biomassa lenhocelulósica
90%	10%	90% biomassa lenhocelulósica + 10% resíduo lipídico
80%	20%	80% biomassa lenhocelulósica + 20% resíduo lipídico



**Figura 2.2. Representação das diferentes incorporações de resíduo lipídico à biomassa CMC utilizados nas conversões termoquímicas**

A Tabela 2.2 apresenta os reagentes utilizados bem como as respectivas marcas.

**Tabela 2.2. Reagentes utilizados neste trabalho e respectivas marcas.**

Reagente	Fornecedor
Acido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Honeywell
bis (trimetilsilil) acetamida BTMSA	MERCK
Cloroformio; 99% pureza	Honeywell
Dicromato de Potássio	Honeywell
Éter de Petroléo	MERCK
Ferroína	Honeywell
Hidróxido de Potássio	MERCK
Hidróxido de Sódio	MERCK
KOH metanólico 2 molar	Labchem
Sulfato de Sódio Anidro	MERCK
Sulfato de Mercúrio	Panreac
Sulfato Ferroso amoniacal	MERCK

## 2.2. Caracterização das matérias-primas

O CDR lenhocelulósico foi caracterizado quanto à sua composição imediata (teor de humidade, matéria volátil, cinza e carbono fixo), composição elementar (teor de C, H, N, S e O) e poder calorífico superior (PCS).

O resíduo lipídico foi caracterizado quanto aos mesmos parâmetros que o CDR lenhocelulósico, e ainda relativamente ao seu índice de acidez e perfil de ácidos gordos.

Todos os ensaios de caracterização foram realizados em triplicado.

### 2.2.1. Análise imediata

#### 2.2.1.1. Teor de humidade

O teor de humidade nas amostras determinou-se de acordo com a norma BS EN ISO 18134:2015. Para a determinação, placas de Petri foram condicionadas na estufa (Memmert) a  $105 \pm 2$  °C durante 1h. Em seguida, removeram-se as placas da estufa e arrefeceu-se em exsiccador até temperatura ambiente. As placas foram pesadas ( $m_1$ ) em balança analítica (Mettler Toledo AB204-S). A cada placa adicionaram-se 5 g de amostra, e pesou-se o conjunto placa de Petri +amostra ( $m_2$ ). As placas contendo as amostras foram então colocadas em estufa a  $105 \pm 2$  °C, e mantidas a essa temperatura durante 12h. Após esse período retiraram-se da estufa, arrefeceram-se até temperatura ambiente em exsiccador e foram pesadas ( $m_3$ ). O teor de humidade, numa base como recebido (cr), foi determinado de acordo com a Equação 2.1.

$$\text{Humidade} \left( \% \frac{m}{m}, \text{cr} \right) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{(Equação 2.1)}$$

#### 2.2.1.2. Teor de matéria volátil

A matéria volátil nas amostras foi determinada de acordo com a norma BS EN ISO 18123:2015. Para a determinação, cadinhos de porcelana e suas respetivas tampas, foram calcinados na mufla (Nabertherm®, modelo L3/1106) a  $900 \pm 10$ °C por 7 minutos. Após esse período, os cadinhos foram arrefecidos sob estrutura cerâmica e em seguida dentro do exsiccador até temperatura ambiente. Os cadinhos com suas tampas foram pesados ( $m_1$ ) em balança analítica. A cada cadinho adicionou-se 1 g de amostra e pesou-se o conjunto amostra +cadinho com a tampa ( $m_2$ ). Os cadinhos contendo as amostras foram então colocados na mufla tapados, a  $900 \pm 10$ °C por 7 minutos. Retiraram-se os cadinhos, arrefeceram-se como descrito anteriormente e pesaram-se ( $m_3$ ). O teor de matéria volátil, numa base seca (bs), nas amostras foi calculado a partir da Equação 2.2.

$$\text{Matéria volátil} \left( \% \frac{m}{m}, \text{bs} \right) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{(Equação 2.2)}$$

### 2.2.1.3. Teor de cinzas

O teor de cinzas determinou-se de acordo com a norma Europeia BS EN ISO 18122:2015, através da combustão completa a  $550 \pm 10^\circ\text{C}$ . Os cadinhos de porcelana sem a tampa foram condicionados na mufla a  $550 \pm 10^\circ\text{C}$  por 1 h, arrefecidos até temperatura ambiente em exsicador e pesados ( $m_1$ ). A cada cadinho adicionou-se 1 g de amostra e pesou-se o conjunto amostra +cadinho sem tampa ( $m_2$ ), que foram posteriormente colocados na mufla a  $550 \pm 10^\circ\text{C}$  durante 2 h. Após combustão completa, os cadinhos foram arrefecidos no exsicador até a temperatura ambiente e pesados ( $m_3$ ). Os cadinhos com a amostra queimada voltaram a ser colocados na mufla, nas mesmas condições, até que a massa final fosse constante ( $m_3$ ). O teor de cinzas, numa base seca, foi calculado através da Equação 2.3.

$$\text{Cinzas} \left( \% \frac{m}{m}, \text{bs} \right) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{Equação 2.3})$$

### 2.2.1.4. Teor de carbono fixo

O carbono fixo foi determinado através da Equação 2.4, em base seca, baseada no trabalho de Viana e colaboradores (2012):

$$\text{Carbono fixo} \left( \% \frac{m}{m}, \text{bs} \right) = 100 - (\% \text{ Cinzas} + \% \text{ Matéria volátil}) \quad (\text{Equação 2.4})$$

## 2.2.2. Análise elementar

Para a análise da composição elementar, as matérias-primas foram previamente secas em estufa (Memmert, U-30) por 12 horas a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ . Em seguida, as amostras foram trituradas com moinho de café (Taurus) e crivadas para um diâmetro de partícula  $<500 \mu\text{m}$  (Retsch). As determinações da composição elementar (C, H, N, S) foram elaboradas pelo Laboratório Associado REQUIMTE, utilizando um analisador elementar (Thermo Finnigan-CE Instruments, Itália, modelo Flash EA1112 CHNS series). O teor de oxigénio foi determinado por diferença, numa base seca sem cinzas, tal como descrito na Equação 2.5.

$$\text{Teor de cinzas}(\%) = 100 - C - H - N - S - \text{cinzas} \quad (\text{Equação 2.5})$$

Onde:

C - Porcentagem de carbono

H - Porcentagem de hidrogénio

N - Porcentagem de azoto

S - Porcentagem de enxofre

Cinzas - Porcentagem de cinzas

### 2.2.3. Poder calorífico superior e inferior (PCS e PCI)

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado de acordo com condições estabelecidas por Friedl e colaboradores (2005), expressas na Equação 2.6, e tendo por base as determinações da análise elementar (Friedl, *et al.*, 2005).

$$PCS \left( \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right) = (0,00355 \times C^2) - (0,232 \times C) - (2,230 \times H) + (0,0512 \times H \times C) + (0,131 \times N) + 20,6 \quad (\text{Equação 2.6})$$

O poder calorífico inferior (PCI) foi determinado de acordo com a correlação estabelecida por Nanou e colaboradores (2016) e que se encontra representada na Equação 2.7:

$$PCI \left( \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right) = PCS - \frac{2,443 \times 8,936 \times H}{100} \quad (\text{Equação 2.7})$$

### 2.2.4. Índice de acidez

O índice de acidez determinou-se através de uma adaptação da norma EN 14214:2012. O método consiste na neutralização, por titulometria ácido-base, dos ácidos gordos livres contidos na amostra. O índice de acidez corresponde à massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessário para neutralizar os ácidos gordos contidos num grama de gordura ou óleo.

Adicionou-se ao Erlenmeyrs 1 g de amostra, e cada Erlenmeyr foram adicionados 100 mL de isopropanol (99,9 %, Carlo Erba) e 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. Seguidamente realizou-se a titulação com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 N. O índice de acidez (IA) foi estabelecido a partir da Equação 2.8.

$$IA \left( \frac{\text{mg}_{\text{KOH}}}{\text{g}_{\text{amostra}}} \right) = \frac{M_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 2.8})$$

Onde:

$M_{KOH}$  - Massa molar do KOH (56,11 g/mol);

$V_{KOH}$  - Volume de titulante gasto (mL);

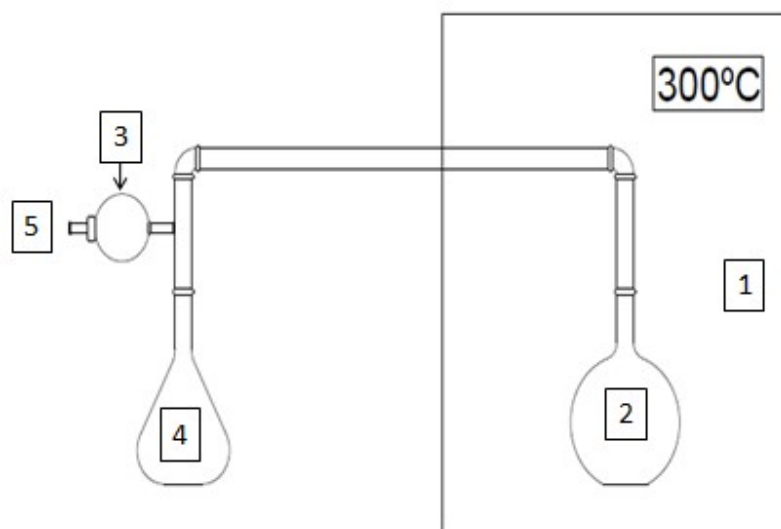
$N_{KOH}$  - Normalidade da solução de KOH (N);

$m_{amostra}$  - Massa da amostra (g).

## 2.3. Ensaios de carbonização

### 2.3.1. Carbonização tradicional

Os ensaios de carbonização foram realizados em balões de 500 mL. Cerca de 40 g de amostra foram inseridos em cada balão, levando em consideração a proporção da mistura de CDR lenhocelulósico e óleo de bagaço de azeitona (citados na Tabela 2.1). Em seguida, o balão co amostra foi pesado ( $m_1$ ). Posteriormente, o balão foi colocado no forno, que se encontra representado esquematicamente na Figura 2.3.



#### Legenda

- 1 – Forno; 2 – Balão contendo a matéria prima;
- 3 – Filtro de carvão ativado ; 4 – Enlemayer para recolha dos Condensados; 5 - Saída de gases

**Figura 2.3. Esquema forno**

Foram utilizadas diferentes taxas de aquecimento até alcançar a temperatura de ensaio (250 °C, 275 °C e 300 °C). A velocidade de aquecimento e arrefecimento do forno para cada ensaio encontra-se descrita na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3. Velocidade da rampa de aquecimento e arrefecimento**

Composição	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Rampa (°C / m)
CDR lenhocelulósico	35	250	10,8
	30	275	12,3
	30	300	13,5
CDR lenhocelulósico + 10% Lípido	30	250	11,0
	30	275	12,3
	30	300	13,5
CDR lenhocelulósico + 20% Lípido	35	250	10,8
	35	275	12,0
	35	300	13,3

Ao chegar à temperatura final de cada ensaio, o tempo de residência foi de 30 minutos. Após a carbonização, o balão foi arrefecido até temperatura ambiente e pesado ( $m_2$ ), de forma a determinar o rendimento mássico do processo. Os condensados produzidos foram reservados em recipientes fechados até a realização das análises subseqüentes.

### **2.3.2. Ensaio de destilação e carbonização simultâneas (DCS)**

Os ensaios de destilação e carbonização simultâneas (DCS) foram realizados no forno da Figura 2.3 com algumas alterações no procedimento da carbonização tradicional. O material utilizado no processo foi o CDR lenhocelulósico e a mistura de CDR lenhocelulósico com 20% de resíduo lipídico. A Figura 2.4 apresenta um esquema do procedimento, ilustram-se os condensados e a mistura utilizada no processo.

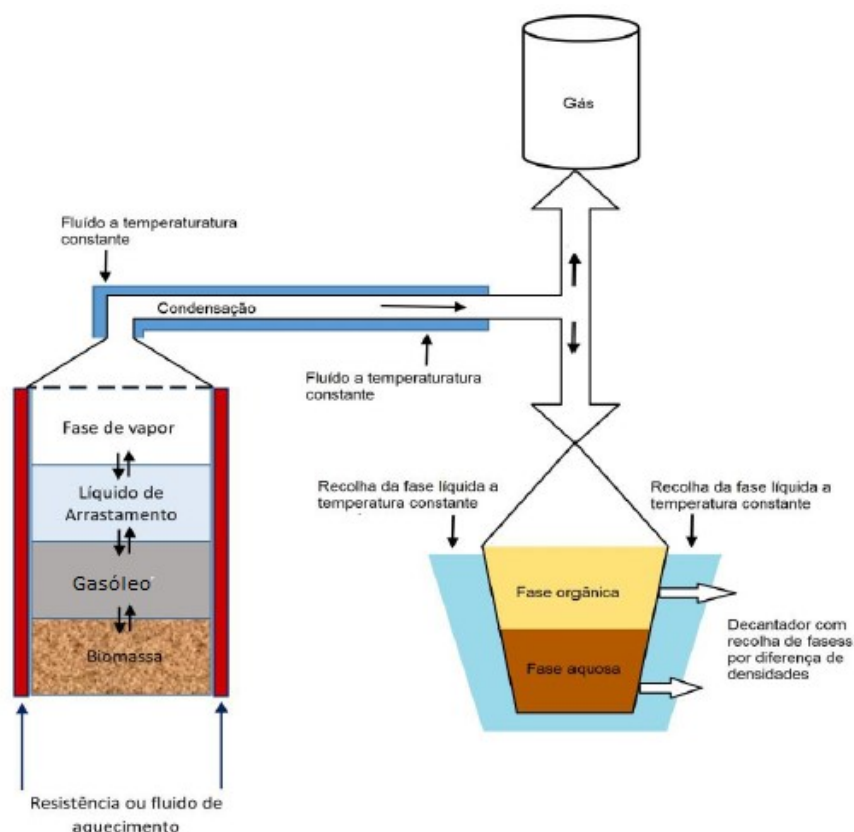


Figura 2.4. Esquema destilação e carbonização simultâneas (Adaptado de Oliveira, 2018)

Adicionou-se ao CDR lenhocelulósico à mistura de CDR com 20% de resíduo lipídico um combustível fóssil, o gasóleo, nas quantidades de 25g, 50 g e 100g, de acordo com as condições descritas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Condições de ensaio da destilação simultânea e carbonização

Ensaio	Composição	Adição de gasóleo (g)	Temperatura do ensaio (°C)
1	CDR	25	300
2		50	300
3		100	300
4	CDR + 20% Lípido	25	300
5		50	300
6		100	300

As misturas foram submetidas à destilação durante 30 minutos de residência à temperatura de 300 °C. Recolheram-se os condensados em Erlenmeyers cobertos em banho de gelo. Observou-se que a quantidade de gases gerados era insignificante, e, portanto, a fase gasosa não foi recolhida. Os produtos líquidos produzidos em cada ensaio separaram-se

espontaneamente em fase orgânica e aquosa via decantação. O carvão produzido foi recuperado do balão de destilação no final do processo.

## 2.4. Caracterização dos produtos de carbonização

### 2.4.1. Caracterização dos carvões

Os carvões produzidos por carbonização tradicional e por DCS foram caracterizados quanto à sua composição imediata, composição elementar e poder calorífico, de acordo com os procedimentos descritos nas seções 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.3, respectivamente.

### 2.4.2. Caracterização dos condensados e destilados

Os condensados e destilados de ambos os processos de carbonização foram caracterizados relativamente à sua acidez, teor de compostos fenólicos, Carência Química de Oxigênio (CQO) e identificação de compostos orgânicos através de GC-MS.

#### 2.4.2.1. Teor de compostos fenólicos

O teor de compostos fenólicos determinou-se através do método de Folin-Ciocalteu (Singleton & Rossi, 1965). O procedimento consistiu em colocar em tubos de ensaio 0,5 mL de amostra (previamente diluída 1:200), 2 mL de água destilada, 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu 2 mL de carbonato de sódio (10 % m/v). Os tubos de ensaio foram agitados em vórtex (Heidolph Reax Top) e incubados na ausência de luz durante uma hora. Após incubação, realizou-se a leitura das amostras a 760nm em um espectrofotômetro (LIBRA S4, Biochrom). O teor de compostos fenólicos foi calculado através de uma reta de calibração (Figura 2.5), obtida por sucessivas diluições de uma solução-padrão de 2,4,6-trimetilfenol (Sigma) com concentração de 1 g/L.

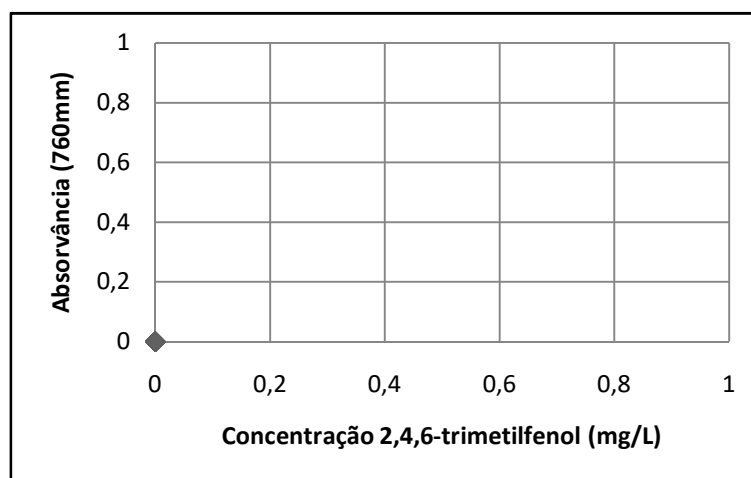


Figura 2.5. Reta de calibração utilizada para a determinação de compostos fenólicos totais.

#### 2.4.2.2. Carência química de oxigénio

A carência química de oxigénio (CQO) foi determinada através do método 5220B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1985). Brevemente, adicionaram-se 20 mL de amostra em um tubo de digestão com 10 mL de dicromato de potássio 0,25 N, uma espátula de HgSO<sub>4</sub>, 30 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (97 %) e regularizadores de ebulição. Os tubos foram colocados no digestor (HTX) a uma temperatura de 160 °C durante 110 minutos. Paralelamente, foi preparado um ensaio em branco, no qual a amostra foi substituída por água destilada. Após digestão e arrefecimento, o conteúdo dos tubos foi transferido para Erlenmeyers, aferindo os volumes a 150 mL. Realizou-se uma titulação para cada tubo com sulfato ferroso amoniacal 0,25 N, utilizando como indicador 3 gotas de ferroína, até a cor da amostra ficar castanha. A CQO foi calculada segundo a Equação 2.9.

$$CQO \left( mg \frac{O_2}{l} \right) = \frac{(V_{tb} - V_{ta}) \times t \times 8000}{V_a} \text{(Equação 2.9)}$$

Onde:

V<sub>tb</sub> (MG)– Volume título branco

V<sub>ta</sub> (mg)– Volume título amostra

V<sub>a</sub> (l)– Volume amostra

t – Título

Para determinação do título, num Erlenmeyer adicionaram-se 10 mL de dicromato de potássio 0,25 N, aferindo-se com água destilada até 150 mL. Juntaram-se 30 mL de ácido sulfúrico concentrado e deixou-se arrefecer. Adicionaram-se três gotas de ferroína e titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,25 N até a cor castanha. O valor do título foi calculado através da Equação 2.10.

$$Título = \frac{Normalidade do Dicromato \times Vol. de Dicromato}{Vol. gastodetitulante} \text{(Equação 2.10)}$$

#### 2.4.2.3. Identificação de compostos orgânicos através de GC-MS

Alíquotas de 5 mL dos condensados originados do processo de carbonização tradicional e do processo de destilação e carbonização simultâneas foram acidificadas até pH 2 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 97%) e extraídas três vezes com clorofórmio (99,9%). Após a extração, os extratos foram

secos com sulfato de sódio anidro e derivatizados com bis (trimetilsilil) acetamida (BTMSA, Sigma), e reservados em congelador até à sua análise cromatográfica.

A análise cromatográfica foi realizada em sistema GC-MS (FOCUS GC – Polaris Q), equipado com sistema de injeção *slip-splitless*, com uma coluna BB5 MS (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de filme). A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos seus tempos de retenção com os correspondentes padrões cromatográficos e por comparação dos seus espectros de massa com os espectros das bibliotecas NIST e WILEY. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C, mantendo-se durante 4 minutos, sendo depois programada a 4°C/min até 150°C. E a 10 °C/min até 290 °C tendo-se mantido a essa temperatura durante 10 minutos.

As amostras foram injetadas a 250 °C e o fluxo do gás de arraste (hélio, 99,999%, Air Liquid) foi de 1 mL/min., a linha de transferência foi aquecida a 240 graus e a fonte iónica foi mantida a 240 °C. Os espectros foram adquiridos numa gama de 50 a 650 m/z.

## 2.5. Rendimentos mássicos e índice de densificação energética

No caso da carbonização tradicional, os rendimentos de produtos sólidos e líquidos foram determinados gravimetricamente e o rendimento da fase gasosa foi determinado por diferença. Os resultados foram expressos em percentagem mássica, e calculados através das equações seguintes:

$$\text{Rendimento carvão (\%)} = \frac{m_{\text{carvão}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.10})$$

$$\text{Rendimento condensados (\%)} = \frac{\% \text{ carvão} \times \text{quantidade TAR}}{\text{quantidade carvão}} \quad (\text{Equação 2.11})$$

$$\text{Rendimento gasoso} = 100 - \text{rendimento}_{\text{líquido}} - \text{rendimento}_{\text{carvão}} \quad (\text{Equação 2.12})$$

Relativamente ao processo de DSC, os rendimentos foram calculados através das equações seguintes:

$$\text{Rendimento sólido} = \frac{m_{\text{carvão}}}{m_{\text{biomassa}} + m_{\text{lípido}} + m_{\text{gasóleo}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.13})$$

$$\text{Rendimento líquido total} = \frac{m_{\text{TAR}_{\text{orgânico}}} + m_{\text{TAR}_{\text{aquoso}}}}{m_{\text{biomassa}} + m_{\text{lípido}} + m_{\text{gasóleo}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.14})$$

$$\text{Rendimento líquido orgânico} = \frac{m_{\text{TAR}_{\text{orgânico}}}}{m_{\text{biomassa}} + m_{\text{lípido}} + m_{\text{gasóleo}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.15})$$

$$\text{Rendimento líquido aquoso} = \frac{m_{TAR_{\text{aquoso}}}}{m_{\text{biomassa}} + m_{\text{lípido}} + m_{\text{gasóleo}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.16})$$

O índice de densificação energética (IDE) foi calculado através da razão entre o PCS do carvão e o PCS da matéria prima original, de acordo com a Equação 2.16.

$$IDE = \frac{PCS_{\text{carvão}}}{PCS_{\text{matéria prima}}} \quad (\text{Equação 2.17})$$

## 2.6. Avaliação da eficiência energética dos processos termoquímicos

O índice de recuperação energética (IRE) do CDR em todos os ensaios testados foi calculado segundo a Equação 2.15.

$$IRE(\%) = IDE \times \text{Rendimento mássico} \quad (\text{Equação 2.18})$$

A eficiência energética do processo estabelece uma comparação entre a energia contida nos produtos do processo e a soma da energia contida na matéria-prima original, com as entradas de energia exigidas pelo processo de conversão termoquímica. Este parâmetro foi calculado através da Equação 2.16.

$$\text{Eficiência energética}(\%) = \frac{Q_{\text{produto}}}{Q_{\text{matéria prima}} + Q_{\text{processo}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.19})$$

Onde o calor dos produtos ( $Q_{\text{produto}}$ ) é o valor correspondente ao produto da massa de carvão pelo poder calorífico superior do carvão, e o calor da matéria prima ( $Q_{\text{matéria prima}}$ ) corresponde ao produto da massa da matéria prima pelo poder calorífico superior da matéria prima.

O calor do processo ( $Q_{\text{processo}}$ ) é o total de energia requerida pelos processos de carbonização tradicional ou DSC, em MJ. O  $Q_{\text{processo}}$  foi determinado como a soma dos diferentes requisitos de energia do processo, de acordo com as equações seguintes:

$$Q_{\text{processo}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (\text{Equação 2.20})$$

$$Q_1 = (m_{\text{CDR}} + m_{\text{lípido}}) \times (\% \text{CDR} \times C_p^{\text{CDR}} + \% \text{lípido} \times C_p^{\text{lípido}}) \times \Delta T \quad (\text{Equação 2.21})$$

$$Q_2 = m_{\text{condensados}} \times C_p^{\text{água}} \times \Delta T \quad (\text{Equação 2.22})$$

$$Q_3 = m_{\text{condensados}} \times L \quad (\text{Equação 2.23})$$

$$Q_4(kJ) = -1,75 \times T(^{\circ}C) + 1175,9 \quad (\text{Equação 2.24})$$

$Q_1$  representa a energia necessária para aquecer a matéria-prima desde a temperatura ambiente (25 °C) até a temperatura do processo ( $\Delta T$ ). O calor específico da amostra CDR ( $C_{p\text{CDR}}$ ) foi utilizado o valor de  $1,70 \times 10^{-3} \text{ MJ} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para componente de biomassa estabelecido por Collazo *et al.* (2012). O calor específico do resíduo lipídico não foi encontrado, foi utilizado o calor específico do óleo de oliva ( $1,96 \text{ KJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) que se assemelha ao óleo de bagaço de azeitona.

$Q_2$  representa a energia necessária para aquecer a água presente no sistema ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ) da temperatura ambiente para 100 °C ( $\Delta T$ ), considerando o calor específico da água ( $C_{p^{\text{H}_2\text{O}}} = 4,178 \times 10^{-3} \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$Q_3$  corresponde à energia necessária para a evaporação da água a 100 °C, considerando o calor latente da vaporização da água ( $L = 2,26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

$Q_4$  corresponde ao calor de reação do próprio processo de carbonização. Estabelecido por Ohliger *et al.* (2013), através de regressão linear para diferentes temperaturas e tempo de residência.

$Q_5$  são as perdas térmicas relacionadas à perda de calor do carvão e gás produzido na saída do reator, e perdas de difusão através das paredes do reator. Essas perdas térmicas foram assumidas como sendo 35% a 250 °C, 37,5% a 275°C e 40% a 300°C (Ohliger *et al.*, 2013).



### 3. Resultado e Discussão

#### 3.1. Caracterização das matérias primas

O CDR lenhocelulósico utilizado neste trabalho é formado por resíduos não reciclados como o serrim, fitas, serradura verde e outros desperdícios de madeira, e é habitualmente utilizado para produção de pellets de biomassa, sem qualquer recurso a matérias resultantes do abate de árvores e florestas (CMC Biomassa S.A). O óleo do bagaço de azeitona utilizado como aditivo foi proveniente de um lagar da região do Algarve e apresentava características de acidez, cor odor entre outras que impediram a sua comercialização como óleo alimentar ou componente de óleos alimentares, tratando-se, portanto de um óleo residual não adequado ao sector alimentar.

O resíduo lipídico e o CDR lenhocelulosico são tipos diferentes de biomassa, seus principais componentes são diferentes. O CDR lenhocelulosico apresenta celulose, hemicelulose e lenhina majoritariamente, enquanto o lípido contém lípidos (gordura), proteína e hidratos de carbono (açúcar) predominantemente (Santos, 2018).

Este óleo apresentou cor castanha claro e odor característico, e foi analisado em relação à composição elementar (Tabela 3.1), índice de acidez e perfil de ácidos gordos.

**Tabela 3.1. Composição elementar do resíduo lípido**

Composição imediata (%)	Lípidos
C	72,60
H	11,24
N	0,37
S	-
<b>PCS (MJ/kg)</b>	<b>39,23</b>
<b>PCI (MJ/kg)</b>	<b>36,77</b>

O principal constituinte do resíduo lipídico foi o carbono, com 72,6% (m/m). A concentração de carbono está de acordo com a literatura, segundo Kim e colaboradores o resíduo do óleo de soja que é um produto parecido apresenta teor de carbono em torno de 75% (Kim *et al.*, 2015).

O segundo maior constituinte do resíduo lipídico é o hidrogênio, com cerca 11% em sua estrutura. A literatura estabelece que o resíduo de óleo de soja apresente um teor de hidrogênio de 11,9%, valor coerente com o encontrado no estudo (Kim *et al.*, 2015).

O teor de azoto no resíduo lípido é de 0,37%. O resultado do percentual de azoto está inferior ao da estabelecido em literatura, que é de 1,1% para óleo de soja, pode-se explicar tal comportamento devido o óleo de bagaço de azeitona ser muito heterogêneo (Kim *et al.*, 2015).

O teor de enxofre deve encontrar-se em percentagens inferiores a 1% (Khan *et al.*, 2009). O teor de enxofre foi nulo, o que é comum em óleos alimentares (Khan *et al.*, 2009).

O poder calorífico inferior do resíduo lipídico foi de 36,77 MJ/kg estabelecido através de equação da literatura (Nanou *et al.*, 2016). O resultado do PCI encontrado nesse estudo foi superior ao encontrado em literatura, segundo Tiago Carvalho o bagaço de azeitona apresenta um PCI de 26,5 MJ/kg. O poder calorífico superior do resíduo lipídico foi de 39, 23 MJ/kg estabelecido por meio de equação literária, valor superior ao encontrado pela literatura. O elevado poder calorífico do óleo do bagaço de azeitona pode ser devido tanto à composição como ao baixo conteúdo de humidade desta biomassa (Carvalho , 2012).

O índice de acidez indica que óleo está a sofrer degradação dos seus componentes lipídicos, liberando seus constituintes principais (ácidos gordos). O índice de acidez corresponde à quantidade em mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 1g de óleo. A norma Europeia EN 14214:2012 estabelece que o resíduo lipídico para produção de biodiesel não deve ter um índice de acidez superior a 0,5 mgKOH/g (Morais *et al.*, 2010). O resíduo lipídico usado nesse trabalho apresentou um índice de acidez de 155,9 mg KOH/g, o que justifica a sua inadequação para produção de Biodiesel.

### **3.1.1. Caracterização das misturas utilizadas nos ensaios**

As misturas utilizadas nos ensaios foram o CDR lenhocelulósico bruto e após fortificação com 10% e 20% do resíduo lipídico. Estas misturas foram caraterizadas relativamente à sua análise imediata, elementar e poder calorífico (Tabela 3.2).

**Tabela 3.2. Caracterização lípidos das amostras utilizadas nos ensaios de carbonização e carbonização e destilação simultânea.**

(%)	CDR	10% Lip	20% Lip
<b>Composição imediata</b>			
Humidade	15,47 ± 0,1	13,31 ± 0,1	10,35 ± 0,2
Matéria volátil	84,40 ± 1,2	85,70 ± 0,4	85,64 ± 3,0
Carbono fixo	12,19 ± 1,0	10,48 ± 0,6	11,44 ± 0,1
Cinzas	3,41 ± 0,2	3,82 ± 0,2	2,92 ± 0,2
<b>Composição elementar</b>			
C	45,76	47,25	50,17
H	6,02	6,00	6,16
N	1,49	1,62	1,23
S	0,11	-	0,23
O	43,21	41,33	39,28
<b>PCS (MJ/kg)</b>	18,29	18,90	20,14
<b>PCI (MJ/kg)</b>	16,98	17,60	18,79

O índice de humidade computa a presença de água, e de quantidades variáveis de compostos voláteis que podem evaporar durante a determinação do teor de humidade por secagem em forno (Samuelsson *et al.*, 2006). Os teores de humidade da biomassa como recebida foram de 15 ± 0,1 %. O teor de humidade da biomassa foi idêntico aos descritos pela literatura para biomassa seca, em torno de 10 - 20% (Werther *et al.*, 2000).

Os valores obtidos variaram entre 15 ± 0,1% à 10 ± 0,2% sendo que 15 % corresponde ao CDR sem nenhum lípido e 10% ao CDR com a adição de 20% de lípido. Verificou-se que o teor de humidade diminuiu com a adição de resíduo lipídico, quando se esperaria o contrário devido ao elevado teor de água do resíduo lipídico. Este decréscimo pode ser devido a um efeito secundário da deposição de uma camada lipídica sobre as partículas de biomassa o que pode ter limitado a perda de água do CDR lenhocelulósico durante a etapa de secagem.

O teor de humidade mais alto pode prejudica o poder calorífico do combustível e pode causar problemas de ignição, e da qualidade da combustão, contribuindo também para o aumento dos gases de combustão (Gomez-Martin *et al.*, 2018).

Uma característica importante para a qualidade combustível da biomassa é o seu teor de matéria volátil (Werther *et al.*, 2000). A matéria volátil é a fração de componentes da partícula que se volatilizam ou degradam entre 100 °C e 250°C, deixando um resíduo carbonoso (Khanet *et al.*, 2009).

A literatura estabelece valores médios de 75% para a matéria volátil da biomassa em geral, sendo mais baixo para resíduos agrícolas (65%) e mais elevados para resíduos de madeira (85 – 90%) (Yang *et al.*, 2005; García *et al.*, 2012). Verificou-se que a matéria volátil das amostras estudadas neste trabalho se manteve praticamente constante, em torno de 85%, tanto para o CDR lenhocelulósico puro como para o CDR lenhocelulósico fortificado por lípidos. Os dados obtidos neste estudo foram, portanto coerentes com a literatura, o valor da matéria volátil do CDR lenhocelulósico original ou após adição de lípidos foi idêntico ao de resíduos de madeira estabelecido por Yang e colaboradores (Yang *et al.*, 2005).

Seria expectável que a adição de lípidos provocasse um aumento do teor de matéria volátil uma vez que este aditivo apresenta um teor de matéria volátil superior ao do CDR lenhocelulósico, mas esse efeito não foi observado (Chen *et al.*, 2014). O índice de matéria volátil das amostras com teores de incorporação de lípidos de 0%, 10% e 20% foi comparável o que sugere que as interações entre a biomassa e o resíduo lipídico, podem inibir a libertação dos componentes voláteis e semi-voláteis, durante a determinação do teor de matéria volátil, influenciando assim volátil valor determinado.

O teor e composição de cinzas são parâmetros relevantes para avaliar o uso potencial de um produto de biomassa como combustível devido aos problemas que pode causar: aglomeração severa de cinzas de escória, depósitos na superfície de um trocador de calor ou em um tubo de caldeira, problemas de corrosão as emissões de metal e cinzas no estado de aerossol (cinzas volantes). Além disso, uma alta percentagem de cinzas reduz o poder calorífico de um combustível e requer o uso de sistemas mais eficientes de remoção das cinzas. O teor de cinzas é fortemente influenciado pela composição e origem da biomassa (Gomez-Martin *et al.*, 2018).

Os teores de cinzas obtidos no presente estudam para o CDR lenhocelulosico foi de  $3,4 \pm 0,2$  %. A incorporação de 10% e 20% de resíduo lipídico não teve um impacto muito significativo neste parâmetro. Segundo Gomez-Martin e colaboradores o teor de cinzas de biomassa lenhocelulósica, situou-se em torno de 5%, valor próximo ao encontrado neste estudo (Gomez-Martin *et al.*, 2018).

O teor de carbono fixo da biomassa com 0% de incorporação de resíduo lipídico foi 12,2%. Este valor foi idêntico aos descritos pela literatura para biomassa lenhocelulósica e que se situaram no intervalo de 7 a 20% (Yang *et al.*, 2005). Verificou-se que com a adição do óleo do bagaço de azeitona ao CDR o teor de carbono fixo não teve variação significativa, situando-se em torno de 11%.

O principal constituinte da biomassa é o carbono, com concentrações na gama de 30 a 60%, valores inferiores aos típicos de carvão fóssil (Khanet *et al.*, 2009). O CDR com a adição 0%, 10% e 20% apresentaram valores de 45,76%; 47,25% e 50,17 %. A adição de resíduo lipídico acarretou um aumento no teor de carbono das amostras devido às diferenças de composição entre o óleo de bagaço de azeitona e a biomassa lenhocelulósica.

O teor de hidrogênio é o terceiro maior entre os componentes da biomassa, correspondendo a cerca de 5 a 6% da matéria seca (Khan *et al.*, 2009). Este parâmetro é inversamente relacionado ao grau de insaturação da biomassa (Chen *et al.*, 2015). Os resultados do teor de hidrogênio do CDR estão de acordo com a literatura, o CDR com a adição 0%, 10% e 20% apresentaram valores praticamente constantes em torno de 6%, o que corresponde a um baixo grau de insaturação.

O teor de azoto na biomassa encontra-se tipicamente em torno de 1% (Khan *et al.*, 2009). Durante a combustão da biomassa o azoto é convertido em  $N_2O$  e outros óxidos de azoto, sendo estas emissões poluentes características da biomassa, pois este elemento é residual nos combustíveis fósseis (Khan *et al.*, 2009). Os resultados do teor de azoto estiveram de acordo com a literatura e situaram-se em 1,5%; 1,6% e 1,2%, para as amostras com incorporação de lípidos de 0%, 10% e 20%, respectivamente. O teor de azoto foi menor para a maior incorporação de lípidos. O teor de enxofre de um combustível está relacionado à formação de emissões poluentes ( $SO_2$  e outros óxidos de azoto) durante a sua combustão. Na biomassa esse parâmetro encontra-se em percentagens inferiores a 1% (Khan *et al.*, 2009). Os resultados do teor de enxofre do CDR estão de acordo com a literatura, e foram inferiores a 0,23% para as amostras testadas.

O oxigênio não contribui para produção de energia durante a combustão por não ser oxidável, logo é desejado um teor baixo deste elemento para que o poder calorífico dos combustíveis seja mais elevado. A biomassa apresenta muito mais oxigênio que os combustíveis fósseis convencionais, logo têm menor poder calorífico e necessita de menor quantidade de ar durante a combustão. Na biomassa o teor de oxigênio encontra-se tipicamente no intervalo de 30 a 45% (Khan *et al.*, 2009). Os resultados do teor de oxigênio do CDR estiveram de acordo com a literatura, e apresentaram valores de 43,21%; 41,33% e 39,28%, respectivamente para as amostras com a adição 0%, 10% e 20% de lípidos. Observa-se que com a adição de lipídicos o percentual de oxigênio decresceu o que é favorável para a sua qualidade combustível.

O poder calorífico superior (PCS) foi calculado recorrendo a uma equação empírica, tendo em consideração os teores de carbono, hidrogênio e azoto (Friedl *et al.*, 2005). Verificou-se que o CDR com adição de 20% de lípido apresentou o maior PCS, refletindo o elevado teor de carbono e baixo teor de oxigênio destes resíduos. Segundo Saidur e companheiros a biomassa folhosa apresenta conteúdo energético em torno de 19 MJ/kg, como o CDR é de origem lenhocelulósica o PCS se aproximou (Saidur *et al.*, 2011).

O poder calorífico inferior (PCI) foi determinado por meio de uma equação da literatura, tendo em consideração o teor de hidrogênio e o PCS (Nanou *et al.*, 2016). O PCI das amostras com incorporação de 0%, 10% e 20% de lípidos aumentaram de 17% até 18,8%. Estes valores são coerentes com a literatura que refere valores de PCI de 17,8% para CDR lenhocelulósico (Nobre, 2019).

### 3.2. Carbonização de CDR lenhocelulósico fortificado com resíduos de lípidos

A carbonização das amostras de CDR lenhocelulósico com incorporações de resíduo lipídico de 0%, 10% e 20% foi estudada às temperaturas de 250 °C, 275°C e 300 °C, utilizando um tempo de reação de 30 minutos e caracterizaram-se os produtos sólidos e líquidos obtidos nestes processos.

#### 3.2.1. Rendimentos do processo

O rendimento mássico do processo de carbonização foi afetado pela temperatura e pela incorporação de resíduos lipídicos. Na Tabela 3.3 apresentam-se os rendimentos dos ensaios realizados.

Tabela 3.3. Rendimento mássico da carbonização

Temperatura (C°)	Composição	Rendimento (%)		
		Sólidos	Líquidos	Gases
250	CDR	81,14	17,42	1,44
275		76,50	18,96	4,52
300		69,72	23,94	6,34
250	CDR + 10% Lípido	84,01	11,47	3,27
275		79,26	17,47	4,52
300		67,67	24,17	8,16
250	CDR + 20% Lípido	83,25	14,25	2,50
275		73,75	23,00	3,25
300		61,00	31,50	7,50

Os rendimentos de produtos sólidos (carvão) foram sempre superiores a 61% o que indica que a maior parte da fração fixa de carbono foi recuperada no carvão (Nobre, 2019).

Dos ensaios realizados, o menor rendimento dos sólidos (61%) foi obtido na maior incorporação de resíduo lipídico e temperatura estudada, que corresponde ao ensaio com mistura de 20% de lípido e temperatura de 300°C. Verifica-se então um efeito negativo da temperatura no rendimento mássico de sólidos.

O aumento da temperatura provoca o decréscimo do rendimento dos sólidos devido à estrutura da biomassa sofrer maior degradação quando submetida a temperaturas mais elevadas. Tal impacto pode ser justificado pela faixa de temperatura da decomposição da biomassa, sendo que a hemicelulose decomposta entre 220-315 °C, a celulose entre 315-400

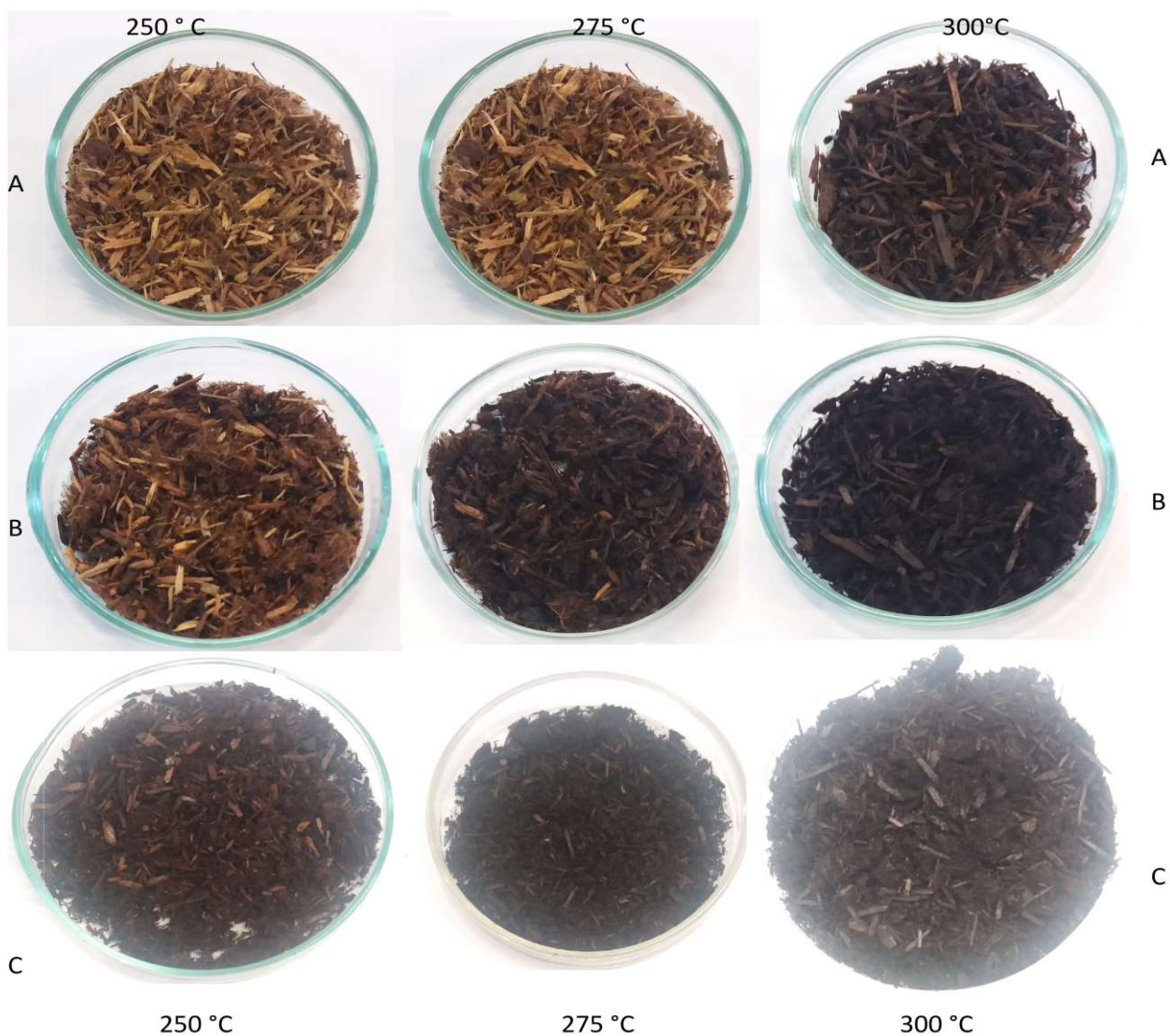
°C enquanto a lenhina se degrada num intervalo mais amplo, entre 160-900 °C (Chen *et al.*, 2015). A perda de massa observada para as amostras estudadas deveu-se, portanto, à volatilização dos componentes não poliméricos e à decomposição das hemiceluloses. Ling e colaboradores verificaram a mesma variação negativa no estudo da torrefação de tronco, casca e tocos da Noruega (Liang *et al.*, 2017).

Ao aumentar-se a taxa de incorporação de resíduo lipídico ocorreu uma diminuição do rendimento mássico, pois o resíduo lipídico contém água e outros componentes voláteis que se podem vaporizar na gama de temperaturas utilizadas, o que gera a perda de massa e diminuição do rendimento do processo (Weber *et al.*, 2018).

O rendimento de líquidos apresentou um comportamento contrário, aumentando com o aumento da temperatura. A adição de lípido também provocou um aumento do rendimento de produtos líquidos pois aumentaram os produtos de degradação ou produtos voláteis que são líquidos à temperatura ambiente. O mesmo comportamento foi verificado no rendimento dos gases, que aumentou com o aumento da temperatura e da incorporação de lípidos. O aumento da temperatura favorece a degradação da biomassa em componentes menores que se libertam com os produtos gasosos. O mesmo comportamento de rendimento dos gases, líquidos e sólidos foi observado por M. Santos (M. Santos, 2018).

### **3.2.2. Caracterização dos carvões**

Os carvões gerados na carbonização nas condições experimentais definidas estão representados na Figura 3.1.



**Figura 3.1. Representação dos carvões obtidos na carbonização (A – CDR; B- CDR+ 10% Lipídico; C- CDR + 20% Lipídico)**

Com o aumento da temperatura e a adição de resíduos lipídicos nota-se o escurecimento e uniformização dos carvões, o que reflete a formação de novas estruturas carbonosas. Analisou-se a composição imediata e elementar dos carvões e calculou-se o seu poder calorífico.

### **3.2.2.1. Composição imediata**

As composições imediatas dos carvões obtidos nos ensaios apresentam-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Composição imediata dos carvões obtidos nos ensaios realizados.

Temperatura (C°)	Composição	Humidade (%m/m, bs)	Matéria volátil (%m/m, bs)	Cinzas (%m/m, bs)	Carbono fixo (%m/m, bs)
250	CDR	2,6 0± 0,3	82,44 ± 0,9	3,00 ± 0,3	14,58 ± 0,8
275		1,06 ± 0,1	80,49 ± 0,5	4,35 ± 1,3	15,16 ± 1,8
300		1,64 ± 0,1	76,07 ± 0,2	3,86 ± 0,5	20,07 ± 0,6
250	CDR + 10% Lípido	1,85 ± 0,2	82,02 ± 0,7	4,00± 0,3	10,37 ± 0,4
275		1,29 ± 0,2	83,50 ± 0,6	4,17 ± 0,2	18,13 ± 0,8
300		1,19 ± 0,2	77,76 ± 0,8	4,55 ± 0,3	12,26 ± 0,4
250	CDR + 20% Lípido	0,04 ± 0,1	83,67 ± 1,0	4,46 ± 0,5	11,87 ± 1,2
275		0,32 ± 0,1	81,32 ± 1,4	4,00± 0,2	14,69 ± 1,5
300		0,21 ± 0,1	71,71 ± 1,4	6,00± 0,5	22,39 ± 1,9

Observou-se que o aumento da temperatura acarretou a diminuição da humidade no carvão obtido a partir de CDR com 0% e 10% de incorporação de lípidos, mas tal não se observou no carvão obtido a partir do CDR com 20% de incorporação de lípidos.

Os teores de humidade dos carvões obtidos a partir de CDR com adição de 20% de lípidos variou entre 0,32 e 0,04%, valores muito inferiores aos dos restantes carvões. Este comportamento poderá dever-se à formação de uma camada relativamente impermeável na superfície das partículas como resultado de reações entre os componentes lipídicos e os componentes da biomassa ou apenas por adsorção de componentes lipídicos na superfície e poros dos carvões o que pode limitar a vaporização da água presente no interior destas partículas carbonosas durante a determinação de humidade.

O baixo teor de humidade dos carvões está relacionado com a sua hidrofobicidade, que, ao aumentar, evita fenómenos de biodegradabilidade (Correia *et al.*, 2017).

O teor de matéria volátil das amostras variou de 71,71 a 83,64%, valores coerentes com a literatura, que situa a matéria volátil de carvões na gama de 40- 85% (Chen *et al.*, 2015).

A matéria volátil dos carvões é afetada inversamente pela temperatura. A diminuição do teor de matéria volátil com o aumento da temperatura significa que ocorreu uma maior libertação de compostos de baixo peso molecular durante o processo de carbonização, sendo estes compostos recuperados nos produtos gasosos e líquidos pelo que foram menos retidos nos carvões.

A adição de resíduo lipídico não provocou uma variação regular do teor de matéria volátil dos carvões em função do teor de fortificação do CDR lenhocelulósico.

Observou-se uma tendência de crescimento do teor de cinzas dos carvões com o aumento da temperatura de carbonização, o que é expectável dado que a temperaturas mais elevadas ocorre maior decomposição da fração orgânica da biomassa e, portanto uma maior

concentração da sua fração inorgânica (Bilgic *et al.*, 2016). A incorporação de resíduo lipídico também pareceu favorecer um aumento moderado no teor de cinzas para a maior parte das amostras.

O teor de cinzas estabelecido pela literatura é inferior a 3% (Proskurina *et al.*, 2017). Os teores de cinzas obtidos neste trabalho foram na gama de 3-6%, valores superiores ao estabelecidos por Proskurina e companheiros devido o CDR e o óleo de bagaço de azeitona serem resíduos em fim de vida, apresentando maior quantidade de contaminantes minerais.

O maior teor de cinzas estabelecido neste trabalho foi de 6% valor obtido para a carbonização a 300 °C da amostra de CDR fortificado com 20% de lípidos; este carvão pode apresentar problemas de ignição e combustão dado este elevado teor de cinzas (Chyang *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2014).

O teor de carbono fixo dos carvões apresentou-se no intervalo de 11,87-22,39%, valores de acordo com a literatura. Chen e colaboradores determinaram que o carvão de biomassa de pinho apresentasse 14-41% de carbono fixo (Chenet *et al.*, 2015). O teor de carbono fixo do carvão é superior ao das matérias primas, devido à perda de humidade e matéria volátil, durante o processo de carbonização (Chenet *et al.*, 2013).

A temperatura teve um efeito positivo no teor de carbono fixo, exceto para o CDR com adição de 10% de lípido que houve um pequeno decréscimo de 250°C para 275°C. Com a incorporação de resíduo lipídico observou-se um efeito intermitente. O maior teor de carbono fixo (22,4%) foi obtido para o CDR com 20% de lípido à 300°C.

### **3.2.2.2. Composição elementar**

A análise da composição elementar dos carvões obtidos na carbonização tradicional está estabelecida na Tabela 3.5

**Tabela 3.5. Análise elementar dos carvões**

Temperatura (C°)	Composição	C (%m/m, bs)	H (%m/m, bs)	N (%m/m, bs)	S (%m/m, s)	O (%m/m,bs)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
250		48,25	5,80	1,00	-	42,00	19,19	17,92
275	CDR	50,41	5,83	1,03	-	38,18	19,67	18,83
300		50,00	5,17	1,10	0,88	38,66	20,11	18,53
250		48,25	6,01	1,14	-	40,77	19,25	17,94
275	CDR + 10% Lípido	52,47	6,24	1,12	-	36,00	21,19	19,83
300		56,16	6,05	1,01	-	32,71	22,80	21,48
250		54,97	6,66	0,83	-	33,08	22,57	21,12
275	CDR + 20% Lípido	58,93	6,77	0,95	-	29,65	24,71	23,23
300		60,13	6,20	1,12	-	26,65	24,89	23,54

Os carvões obtidos apresentaram teores de carbono superiores e teores de oxigênio inferiores às matérias primas, o que é indicativo de um efeito de desoxigenação associado ao processo de carbonização. A temperatura e a incorporação de resíduo lipídico apresentaram um efeito positivo no teor de carbono dos carvões. O teor de carbono de carvão geralmente cresce com o aumento da temperatura de carbonização, devido às reações de desoxigenação, descarboxilação e desidratação que ocorrem durante este processo (Guo *et al.*, 2016, Nobre, 2019). Esse efeito de desoxigenação foi mais evidente para temperaturas na faixa de carbonização (300 °C), que produzem carvão com teor de carbono de 50 a 60% em peso.

O teor de hidrogênio sofreu um ligeiro aumento quando a temperatura aumentou de 250 °C para 275 °C, mas sofreu um ligeiro decréscimo quando a temperatura subiu de 275 °C para 300 °C. Este diferente comportamento pode resultar de dois efeitos opostos: o efeito de concentração resultante da eliminação do oxigênio, que parece ser dominante na gama de 250 – 275 °C e o efeito de eliminação de hidrogênio nas reações de aromatização da estrutura carbonosa que predomina na gama de 275 °C a 300 °C. Com a adição de resíduo lipídico observa-se um pequeno aumento do teor de hidrogênio, que pode dever-se à incorporação das cadeias laterais dos ácidos gordos, predominantemente saturadas na estrutura carbonosa com maior grau de aromaticidade.

O teor de azoto aumentou com a temperatura o que é indicativo de um efeito de concentração, que pode ser devido à menor polaridade e, portanto maior estabilidade das ligações carbono-azoto relativamente às ligações carbono-oxigênio. Segundo Volpe e colaboradores o carvão apresenta um pequeno aumento no teor de azoto em comparação com a matéria prima (Volpe *et al.*, 2018).

O teor de oxigênio diminuiu com o aumento de temperatura e com a incorporação de lípidos. O carvão com menor teor de carbono foi o de 300°C e 20% de lípidos o que demonstra tal relação das duas variáveis.

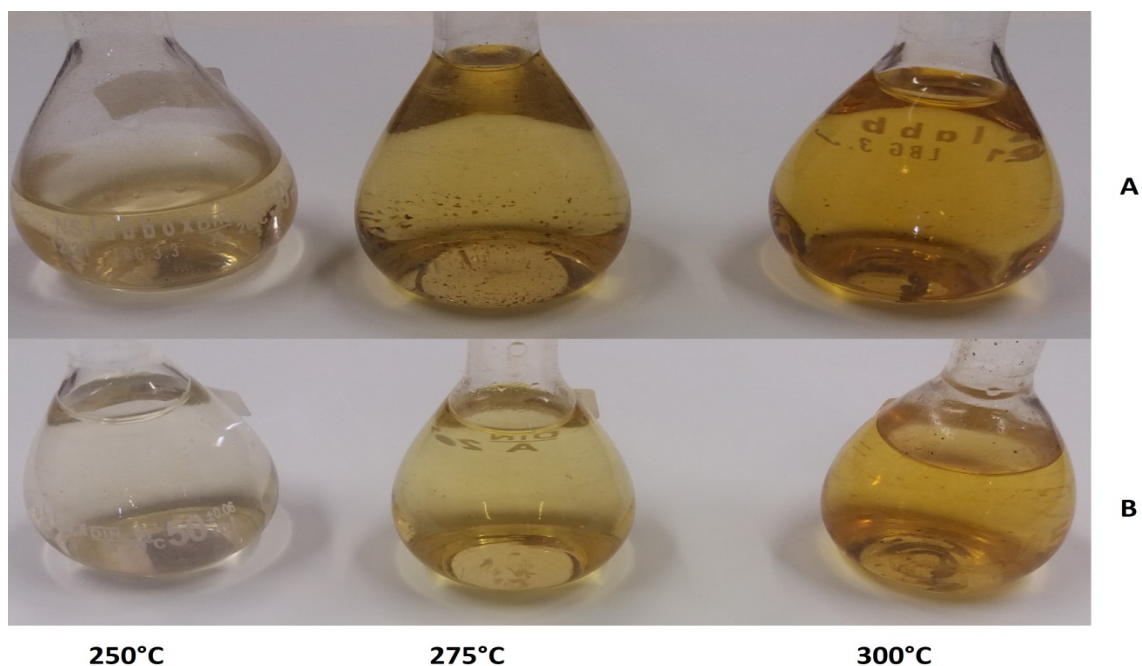
O poder calorífico está diretamente relacionado com o teor de carbono, e quanto maior o valor deste parâmetro maior o conteúdo energético do carvão (Chen *et al.*, 2014). A degradação das hemiceluloses e celulosas são afetadas com o aumento da temperatura, enquanto a lenhina é menos afetada (Chen *et al.*, 2014). A lenhina apresenta um PCS entre 23,3 MJ/kg e 26,6 MJ/ kg, e uma parte substancial do seu carbono constituinte são retidas nas estruturas carbonosas reorganizadas (Kambo&Dutta., 2015).

O maior PCS foi obtido para o CDR com 20% de resíduo lipídico carbonizado a 300°C, que apresentou também os teores mais elevados de carbono e de carbono fixo, o que demonstra a importância destas duas variáveis no conteúdo calorífico do carvão.

O aumento da percentagem de incorporação de lípidos favoreceu o teor de carbono e o conteúdo energético dos carvões. O poder calorífico superior encontra-se na gama de 19-25%, valor que se encontra no intervalo do poder calorífico da lenhina.

### 3.2.3. Caracterização dos condensados

Os condensados gerados na carbonização das amostras de CDR com 0% e 20% de incorporação de lípidos, foram diluídos em água (fator de diluição de 1:50) antes de se proceder à sua caracterização e a aparência destes efluentes diluídos pode observar-se na Figura 3.2.



**Figura 3.2. Aspeto dos condensados obtidos a partir das amostras de CDR fortificados com 0% e 10% de lípidos.**

A composição dos condensados depende da ação hidrolítica e oxidativa da água, da solubilização de componentes da matéria-prima e dos produtos das reações de degradação (Reza et al., 2014). Essa solubilização dos compostos orgânicos e inorgânicos gera uma composição complexo dos condensados que requer caracterização para se avaliar as melhores abordagens de remediação deste efluente. As características como coloração e odor das fases aquosas do processo variam de acordo com os parâmetros estudados. Verificou-se um aumento na intensidade da cor com o aumento da temperatura. A cor mais escura deve-se à presença de compostos fenólicos oxidados, processo que é favorecido pela temperatura (Valdantas, 2013).

A adição do resíduo lipídico conduziu à produção de condensados com uma coloração mais clara o que parece indicar que na presença da componente lipídica a oxidação dos componentes da biomassa ocorreu de forma distinta.

Os condensados do processo de carbonização foram caracterizados em relação ao teor de compostos fenólicos, carência química de oxigênio e acidez ( Tabela 3.6).

Tabela 3.6. Caracterização dos condensados

Temperatura (C°)	Composição	Fenólicos Totais (g/l)	CQO (gO <sub>2</sub> /l)	Acidez (g/l CaCO <sub>3</sub> )
250	CDR	0,8	34,3	5,0
275		4,4	14,1	17,0
300		6,6	88,9	28,3
250	CDR + 10% Lípidos	0,7	22,2	1,4
275		3,2	58,6	14,2
300		8,5	80,8	42,5
250	CDR + 20% Lípidos	1,5	101,0	6,4
275		5,8	135,8	39,6
300		10,7	171,7	52,3

O aumento da temperatura da reação ocasionou um aumento do teor de fenólicos totais na fase aquosa, de 0,8 até 10,71 g/L. Na temperatura de 300°C verificou-se uma maior taxa de crescimento de fenólicos que em outras temperaturas. A temperatura afeta as propriedades físicas e químicas da água presente no processo alteram-se a sua difusividade, o que facilita a decomposição da biomassa e percentual formação de derivados fenólicos (Reza *et al.*, 2015).

Ao incorporar resíduo lipídico observa-se uma tendência de crescimento do teor de fenólicos, o que sugere a presença destes componentes no próprio resíduo lipídico. A amostra com maior teor de compostos fenólicos foi a resultante da carbonização 300°C com CDR fortificado com 20% de resíduo lipídico.

Os compostos fenólicos são tóxicos, pelo que é necessário conhecer a sua composição para encontrar uma forma de remediação sustentável e viável para o tratamento destes efluentes (Reza *et al.*, 2014).

Os condensados apresentam uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, que ajudam a elevar o teor de carbono dissolvido e a carência química de oxigênio (Zhao *et al.*, 2018).

A carência química de oxigênio aumentou com a temperatura do processo, atingindo um valor de 88,9 - 80,8 - 101 g O<sub>2</sub>. L<sup>-1</sup>, para o condensado recolhido na carbonização a 300 °C, das amostras de CDR com 0, 10 e 20% de lípidos respectivamente. Os dados indicam que estas fases líquidas apresentaram quantidades muito significativas de sólidos em suspensão e dissolvidos que devem ser removidos antes da descarga desse efluente.

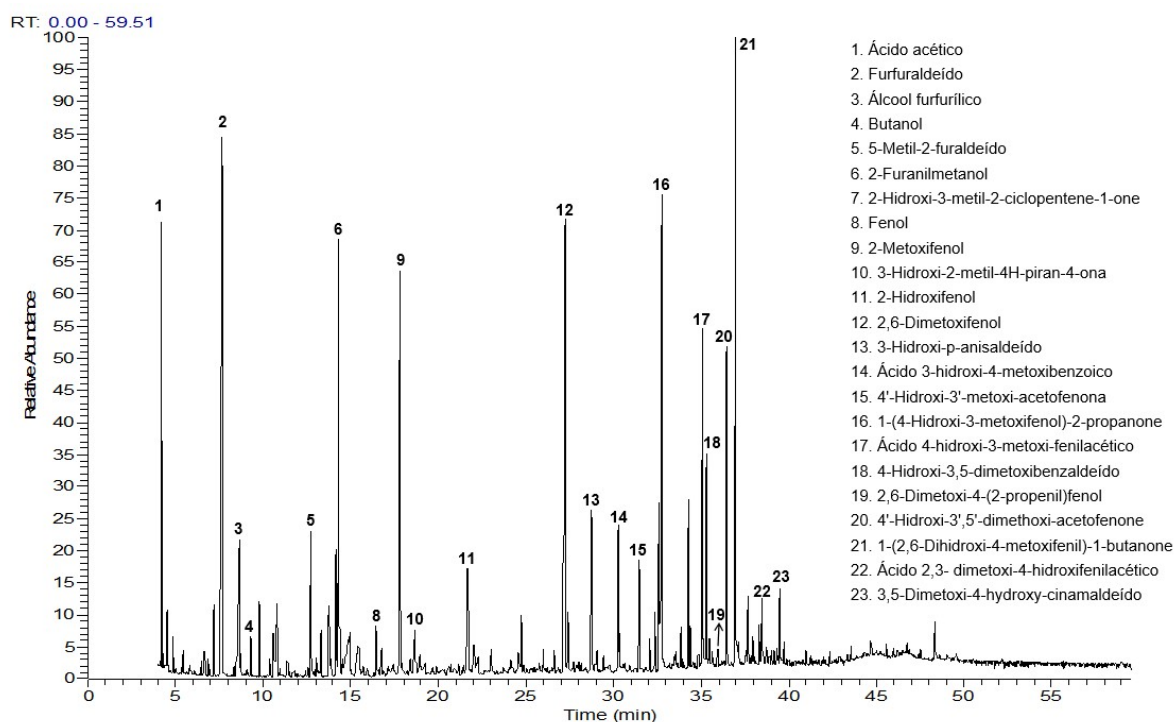
Os valores obtidos nesse estudo são inferiores aos medidos por Fagernas *et al.* (2015) para condensados da torrefação de abeto e bambu, a temperaturas de 240 a 300°C. O valor inferior de CQO obtido no presente trabalho pode estar relacionado com a composição do CDR lenhocelulósico utilizado nomeadamente com o facto de conter uma elevada fração de cascas de pinheiro e eucalipto, materiais que não originam tantos produtos de decomposição como as frações de celulose e hemicelulose (Fagernas *et al.*, 2015).

O teor de acidez dos condensados resulta da degradação das frações de hemicelulose ou celulose, para originar ácidos orgânicos o que ocorre em menor extensão durante a degradação da lenhina (Wang *et al.*, 2018b).

O teor de acidez aumentou com a temperatura, sendo os condensados com maior acidez de 52,3 g/l CaCO<sub>3</sub> obtidos na carbonização a 300° C do CDR com 20% de lípidos. O aumento da adição de resíduo lipídico de 10% para 20% acarretou um aumento de acidez, o que é expectável dado que o óleo de bagaço de azeitona já apresentava uma acidez elevada e a sua degradação térmica conduz à formação de mais ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos de cadeia curta podem ser utilizados como matéria-prima em bioreatores pelo que a sua formação pode favorecer essa via de utilização destes condensados (Oliveira, A.P, 2018).

### 3.2.3.1. Compostos orgânicos nos condensados

A identificação dos principais compostos orgânicos encontrados nos condensados é apresentada na Figura 3.3.

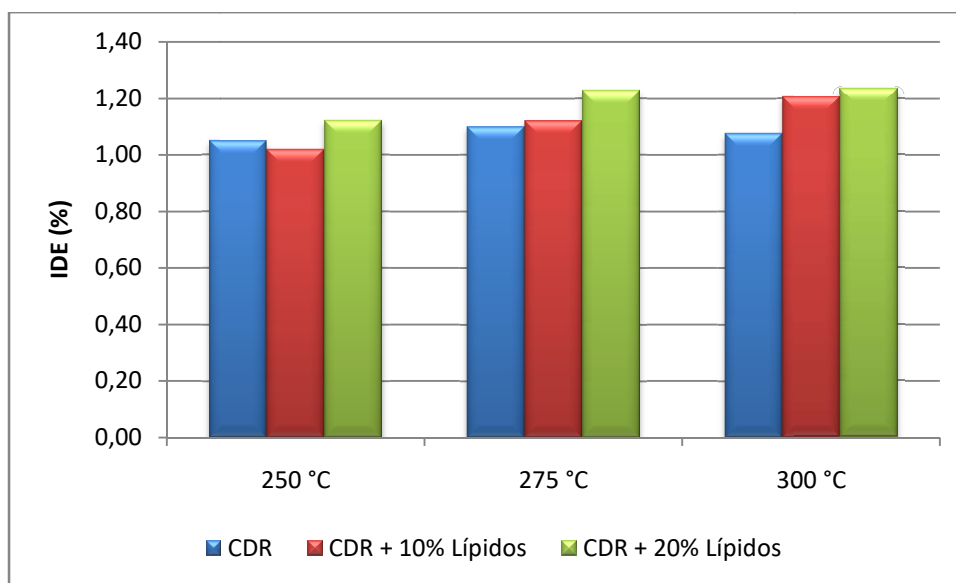


**Figura 3.3. Principais compostos orgânicos presentes nos condensados recolhidos na carbonização de CDR lenhocelulósico a 300 °C.**

Os compostos orgânicos presentes nos condensados são predominantemente ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, cetonas e compostos fenólicos tal como seria de esperar da degradação térmica de uma matriz lenhocelulósica. Uma composição semelhante é relatada por Becker e co-autores, na HTC de biomassas lenhocelulósicas, onde os principais compostos orgânicos da fase aquosa são ácidos orgânicos, cetonas e fenólicos (Becker *et al.*, 2014). Os 23 compostos identificados na Figura 3.3 encontram-se presentes nos diferentes condensados, em concentrações variáveis de acordo com a temperatura de carbonização.

### 3.2.4. Balanço Energético

O Índice de densificação energética (IDE) compara o poder calorífico dos produtos com reagentes das matérias-primas. Para os ensaios de carbonização realizados observou-se que a densificação energética aumentou com a adição de resíduo lipídico e com o aumento de temperatura, como pode ser observado na Figura 3.4.

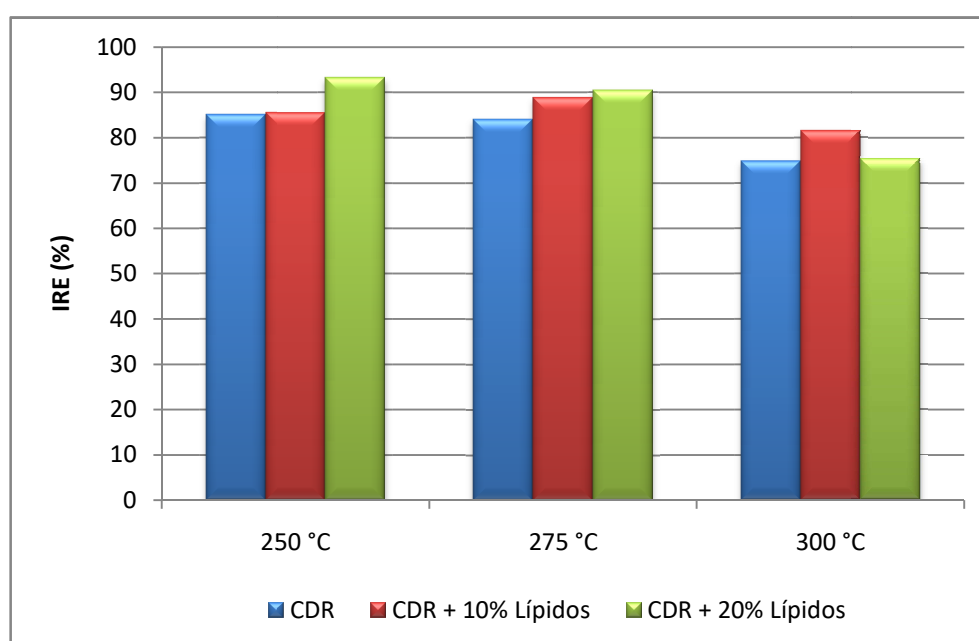


**Figura 3.4. Índice de densificação energética dos carvões produzidos nas diferentes condições.**

Como se referiu anteriormente, quanto maior a temperatura de carbonização maior a eliminação de oxigénio e, portanto, maior a concentração de carbono, o que se reflete positivamente no poder calorífico. No entanto, para o CDR lenhocelulósico sem adição de lípidos este efeito parece ser máximo a 275 °C, pois a 300 °C os processos de perda de hidrogénio em processos de aromatização e a quebra de ligações carbono-carbono começam a ocorrer em maior extensão em paralelo com reações de eliminação de componentes oxigenados.

A adição de lípidos parece compensar este efeito, pois se observa um aumento da densificação energética dos carvões com o aumento da temperatura, para as amostras com incorporação de lípidos. Para todas as temperaturas, os carvões com incorporação de lípidos, especialmente as amostras com uma fortificação de 20%, apresentaram maiores índices de densificação do que os carvões obtidos a partir do CDR não fortificado. Assim a adição de lípidos teve um efeito positivo na qualidade combustível dos carvões produzidos.

O índice de recuperação energética avalia qual a fração da energia contida nas matérias primas que é recuperada nos produtos do processo. Este índice foi avaliado para os produtos sólidos e os resultados apresentam-se na Figura 3.5 em função das condições de carbonização utilizadas.



**Figura 3.5. Índice de recuperação energética dos carvões produzidos nas diferentes condições.**

Como se pode observar na Figura 3.5, apesar da densificação energética aumentar com o aumento da temperatura e da incorporação de lípidos o mesmo não se observa com o índice de recuperação energética a todas as temperaturas testadas. No caso do CDR lenhocelulósico original ou o CDR fortificado com 20% de lípidos, o IRE decresce com o aumento de temperatura refletindo o decréscimo no rendimento de carvão. Por outras palavras, apesar de se obter um produto com maior densidade energética do que a matéria-prima original obtém-se uma menor massa desse produto, que corresponde a uma menor fração da energia contida na matéria-prima. No caso do CDR com 10% de lípidos, a presença do aditivo lipídico permitiu compensar a perda de massa observando-se um aumento do IRE dos carvões quando a temperatura de carbonização aumentou de 250 °C para 275 °C.

Segundo Nobre, os valores de IRE encontrados na carbonização CDR a temperaturas de 200 a 400°C oscilaram entre 84 a 98,3% (Nobre, 2019). Os carvões produzidos pela torrefação de diferentes resíduos de biomassa, como café moído, resíduos florestais e RSU a 300 °C apresentaram rendimentos energéticos que variaram de 80 a 90% (Bach et al., 2017; Samadet al., 2017; Zhanget al. al., 2018). Os valores encontrados neste estudo são comparáveis aos referidos na literatura exceto os obtidos a 300 °C que foram um pouco inferiores devido ao decréscimo acentuado do rendimento mássico a esta temperatura, que depende fortemente da composição da biomassa e das condições de carbonização (temperatura, tempo de contacto, massa inicial de matéria-prima, etc).

### 3.2.5. Eficiência Energética

A eficiência energética do processo é um indicador útil do desempenho dos processos termoquímicos nomeadamente os processos de torrefação e carbonização (Zhang *et al.*, 2018).

Os resultados para os cálculos de desempenho do processo para todas as condições de carbonização utilizadas são apresentados na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7. Eficiência energética do processo de carbonização tradicional nas diversas condições operacionais utilizadas.**

Composição	Temperatura (C°)	Q1 (MJ)	Q2 (MJ)	Q3 (MJ)	Q4(MJ)	Q5 (MJ)	Q processo (MJ)	Eficiência (%)
CDR	250	0,38	0,05	0,39	0,74	0,63	2.04	76.84
	275	0,43	0,06	0,43	0,69	0,72	2.17	75.17
	300	0,47	0,08	0,54	0,65	0,87	2.43	66.16
CDR + 10% de lípidos	250	0,39	0,04	0,26	0,74	0,57	1.85	77.92
	275	0,43	0,05	0,39	0,69	0,71	2.13	79.87
	300	0,47	0,08	0,55	0,65	0,87	2.45	72.27
CDR + 20% de lípidos	250	0,39	0,04	0,32	0,74	0,60	1.95	85.07
	275	0,44	0,07	0,52	0,69	0,78	2.33	81.10
	300	0,48	0,10	0,71	0,65	0,95	2.65	66.61

A determinação dos requisitos de calor na torrefação é bastante desafiadora, pois há variações significativas no calor específico das matérias-primas e também no calor da reação e na magnitude das perdas térmicas, dependendo das dimensões e configurações dos reatores utilizados (Sermyagina *et al.*, 2015).

Para a determinação dos requisitos de calor para as condições de torrefação e carbonização testadas, Q1 (energia necessária para o aquecimento da matéria-prima) foi avaliada considerando a amostra de CDR com 0, 10 e 20% de resíduo lipídico. Como esperado, o Q1 (energia necessária para o aquecimento da matéria-prima) aumentou com a

temperatura do processo, conforme visto na Tabela 3.7. Q2 e Q3, que são requisitos de energia em relação ao aquecimento e evaporação da água presente no sistema, também aumentaram com a temperatura, porque esse parâmetro influenciou o rendimento do condensado. O Q4 foi avaliado considerando os aquecimentos da torrefação determinados por Ohliger *et al.* (2013), para a torrefação de madeira de faia. O aumento da temperatura foi negativamente correlacionado com o calor da reação, pois o aumento da severidade dos processos também aumentou a extensão das reações exotérmicas (Ohliger *et al.*, 2013). As perdas térmicas Q5 aumentaram com a temperatura do processo e considerou-se que ocorriam perdas entre 40% e 50% na gama de temperaturas estudada.

Os valores calculados de Q processo foram semelhantes aos encontrados em várias referências da literatura sobre a torrefação e pirólise de diferentes resíduos de biomassa de 0,392 a 2,935 MJ.kg<sup>-1</sup> (Ábrego *et al.*, 2018; Cardona *et al.*, 2019; Granados *et al.*, 2014; Guo *et al.*, 2017, Nobre, 2019).

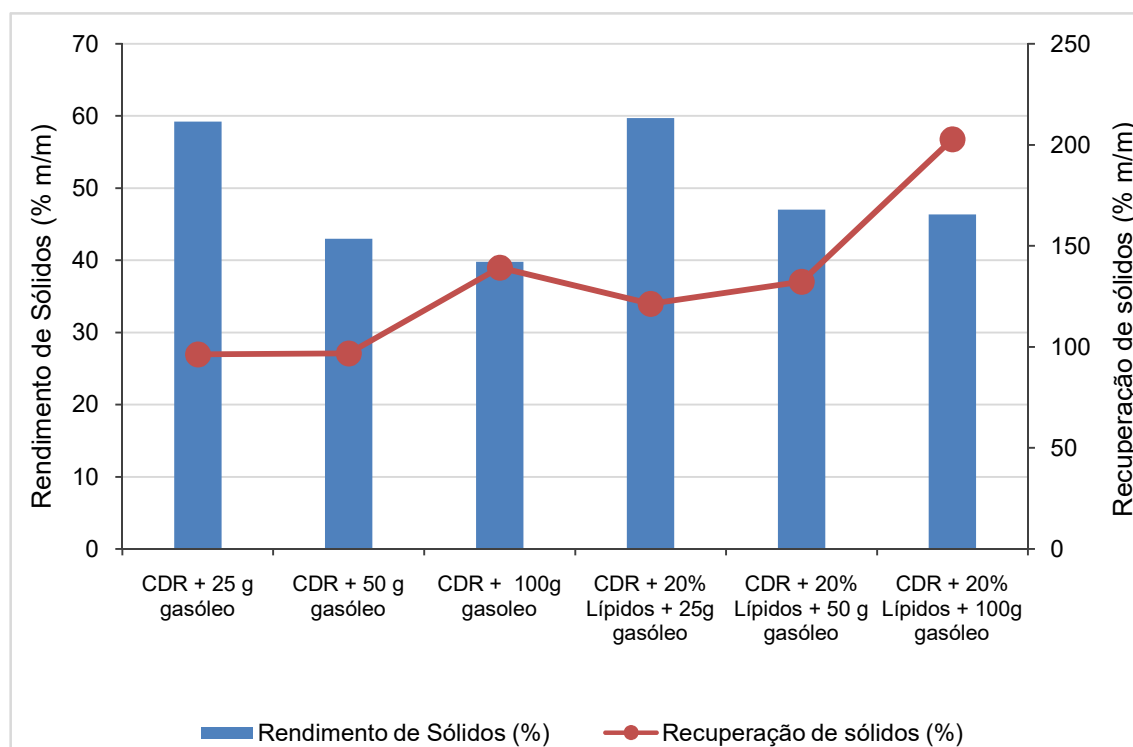
Verifica-se que com a incorporação de resíduos lipídicos a eficiência do processo aumentou. Nas condições de carbonização (250 °C e 275 °C) com CDR mais 20% de lípidos, o PEE e o IRE foram altos, principalmente devido à perda de massa reduzida. O carvão do CDR com 0 e 20% de resíduo lipídico à 300°C obtiveram-se menores valores de eficiência e menores rendimentos de energia, sendo que o CDR com 20% apresentou maior PCS ou seja melhor qualidade.

### **3.3. Destilação e carbonização simultânea de CDR lenhocelulósico fortificado com resíduos de lípidos**

Pretendeu-se avaliar a influência da adição de gasóleo ao CDR lenhocelulósico e ao CDR lenhocelulósico fortificado com 20 % de lípidos, antes da respetiva carbonização a 300 °C durante 30 min. O objetivo desta adição é o de fomentar a migração de compostos orgânicos para a estrutura carbonosa e dispor de uma fase orgânica na qual se possam dissolver alguns dos componentes orgânicos dos condensados. Avaliou-se a influência da adição de gasóleo ao CDR ou ao CDR fortificado com 20% de lípidos em proporções de a) 0,625:1, b) 1,25:1 e c) 2,5:1, nos rendimentos do processo de carbonização e nas características dos produtos formados. Como durante a carbonização ocorre também à destilação da maior parte dos componentes do gasóleo o processo foi designado por Destilação e Carbonização Simultânea – processo DCS (Oliveira, A.P., 2018).

Foi realizado o cálculo do rendimento do processo DCS para os sólidos, líquidos e gasosos verificou-se que estes rendimentos foram afetados pela temperatura, pela incorporação de 20% de resíduos lipídicos e pela adição de gasóleo.

Na Figura 3.6 apresenta-se o rendimento de produtos sólidos do processo de DCS bem como a recuperação de produtos sólidos relativamente à massa inicial de CDR.



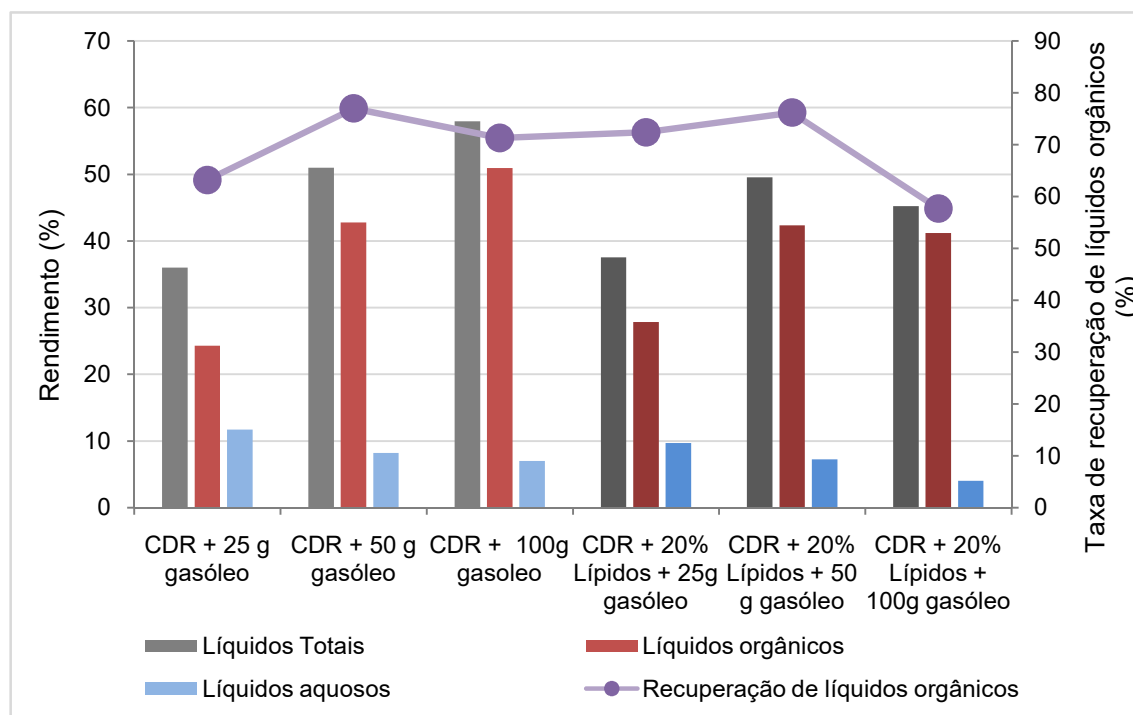
**Figura 3.6. Rendimento de sólidos e taxa de recuperação de sólidos do processo DCS.**

O rendimento de produtos sólidos encontra-se na faixa de 59-40% para o CDR lenhocelulósico e na faixa de 60-46% para CDR com 20% de resíduos lipídicos. Verifica-se que com a adição de gasóleo o rendimento dos sólidos decresce, pois a massa inicial de matérias-primas que são recuperadas enquanto o produto líquido aumentou muito significativamente. Em contrapartida a incorporação de resíduo lipídico traduziu-se num aumento do rendimento de sólidos, o que indica que uma fração importante destes resíduos são recuperados como componentes dos carvões. Os valores encontrados para os rendimentos de sólidos neste estudo estão de acordo com a literatura, que refere rendimentos de sólidos entre 23% e 57% para a destilação simultânea e carbonização hidrotérmica de misturas de biomassa e lamas de hidrocarbonetos na presença de gasóleo (Oliveira, A.P, 2018).

A taxa de recuperação de sólidos representa a fração de carvão obtida relativamente à massa de biomassa adicionada, não contabilizando nos materiais de partida o resíduo lipídico ou o gasóleo adicionados. Como se pode observar, para todos os ensaios com CDR fortificado com lípidos, a taxa de recuperação de sólidos foi superior a 100 % e superior aos ensaios realizados com CDR não fortificado o que indica que a maior parte do aditivo lipídico foi recuperada nos produtos sólidos. No ensaio com adição de gasóleo numa proporção de 2,5: 1 também se observa uma taxa de recuperação de sólidos superior a 100% o que indica que apesar do gasóleo ser sobretudo recuperado nos produtos líquidos, alguns dos seus

componentes reagem ou são adsorvidos nos produtos sólidos contribuindo para o aumento do respetivo rendimento.

A Figura 3.7 apresenta o gráfico do rendimento dos líquidos totais, orgânicos e aquosos obtidos no processo de DCS.



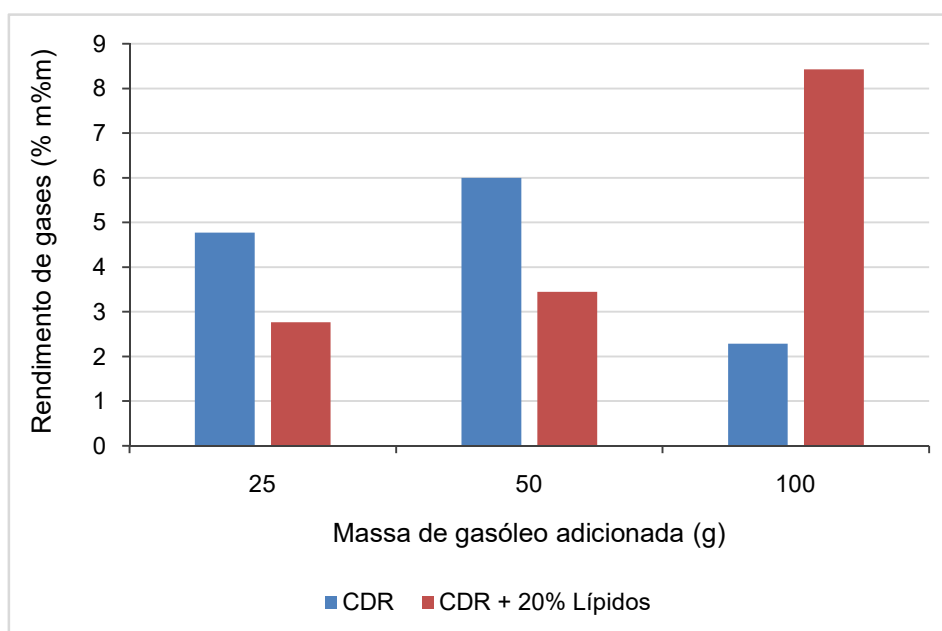
**Figura 3.7. Gráfico rendimento líquidos totais, orgânicos e aquosos do processo DCS.**

O rendimento líquido total compara a soma das massas de fase orgânica e aquosa com a soma das massas das matérias-primas iniciais e variou entre 36% e 58%. Observa-se que os líquidos orgânicos dão o maior contributo para o rendimento total de líquidos e que o aumento da massa de gasóleo adicionada se refletiu num aumento da massa de líquidos orgânicos recuperados, o que é expectável dado que nessas condições aumenta a fração de compostos destiláveis na mistura inicial. A adição de 20 % de lípidos ao CDR lenhocelulósico provocou uma redução dos rendimentos de produtos líquidos para todas as proporções de gasóleo adicionadas, confirmando o seu efeito de arrastamento dos componentes mais pesados do gasóleo para os produtos sólidos. A recuperação de líquidos orgânicos compara a massa de fase orgânica com a massa de gasóleo adicionada e o seu valor inferior a 100 % confirma que uma fração dos componentes do gasóleo não são recuperadas nos produtos líquidos. A mesma retenção de componentes do gasóleo nos produtos sólidos foi observada na destilação simultânea e carbonização hidrotérmica de misturas de biomassa e lamas de hidrocarbonetos na presença de gasóleo (Oliveira, 2018).

A adição de lípidos não afetou significativamente a recuperação de fase orgânica exceto para a adição de gasóleo numa razão de 0,625:1, o que indica que também os produtos orgânicos apolares formados durante a volatilização e degradação do resíduo lipídico contribuíram significativamente para a massa dos produtos orgânicos.

No rendimento da fase aquosa observa-se um comportamento inverso, pois este rendimento decresce à medida que se adiciona gasóleo o que reflete o papel deste líquido na estabilização de produtos sólidos e líquidos seja por reação seja por limitar a difusividade da água e oxigénio presentes no meio reacional condicionando o seu papel oxidante sobre as restantes matérias-primas. Oscilou de 7 a 12% para o CDR original e de 6,6 a 7% para CDR fortificado com lípidos.

A Figura 3.8 apresenta o gráfico do rendimento dos gases obtidos no processo de DCS.



**Figura 3.8. Rendimento de produtos gasosos do processo de DCS.**

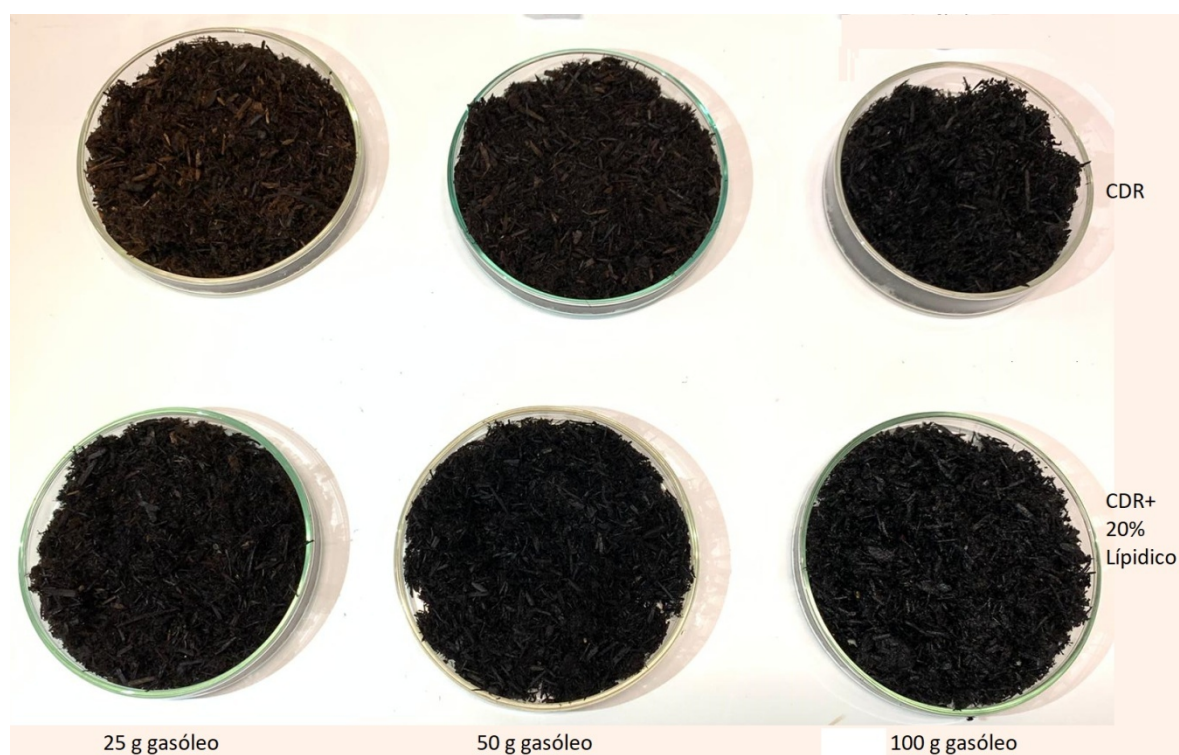
De uma forma geral o rendimento do gás cresceu com o aumento de gasóleo incorporado, exceto no caso do CDR lenhocelulósico com adição de gasóleo numa proporção de 2,5:1. Observou-se que o CDR original apresentou maior rendimento de gás, quando comparado com o CDR com 20% de resíduo lipídico, para as adições mais baixas de gasóleo, mas esta situação inverte-se quando a adição de gasóleo aumentou para uma razão de 2,5:1. Os valores baixos do rendimento de produtos gasosos não permitiram a análise da sua composição. Este mesmo comportamento foi observado por Oliveira no processo de Destilação simultânea e carbonização hidrotérmica (Oliveira, A.P, 2018).

Os gases resultam majoritariamente da volatilização ou decomposição de uma fração dos líquidos combustíveis adicionados e em menor quantidade de decomposição de

componentes da biomassa, dado que a temperatura atingida não é suficiente para provocar a quebra extensa de ligações entre átomos de carbono (Oliveira, 2018).

### 3.3.1. Caracterização dos carvões

Os carvões gerados na DCS nas condições experimentais definidas estão representados na Figura 3.9.



**Figura 3.9. Representação carvões (DCS)**

Com o aumento da adição de resíduos lipídicos e gás óleo nota-se o escurecimento e uniformização e agregação dos carvões, o que reflete a formação de novas estruturas carbonosas. Analisou-se a composição imediata e elementar dos carvões e valor energético dos carvões.

#### 3.3.1.1. Composição imediata

A composição imediata (humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo) dos carvões obtidos na DCS é apresentada na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Composição imediata dos carvões

Composição	Adição de gasóleo (g)	Humidade (%m/m, bs)	Matéria volátil (%m/m, bs)	Carbono fixo (%m/m, bs)	Cinzas (%m/m, bs)
CDR	25,00	15,73 ± 1,4	80,38 ± 2,4	16,22 ± 2,2	3,39 ± 0,4
	50,00	3,79 ± 0,3	82,86 ± 1,6	14,14 ± 1,5	3,00 ± 0,3
	100,00	7,15 ± 0,5	88,65 ± 1,2	8,58 ± 1,6	2,77 ± 0,4
CDR + 20% Lípido	25,00	12,50 ± 0,5	83,38 ± 0,9	13,71 ± 1,2	2,9 ± 0,4
	50,00	10,62 ± 1,3	85,15 ± 1,1	12,07 ± 1,0	2,78 ± 1,6
	100,00	9,19 ± 1,3	93,54 ± 0,4	3,70 ± 1,4	2,75 ± 1,0

O teor de humidade dos carvões obtidos no processo de DCS decresceu com o aumento da incorporação de gasóleo e encontrou-se no intervalo de 15-7% para CDR e 12-9 para CDR com 20% de resíduo lipídico. A presença do gasóleo e o seu possível contributo de massa para os produtos sólidos podem ter resultado numa superfície mais hidrofóbica que reteve menos água durante a carbonização e durante o arrefecimento dos carvões. Esse efeito foi menos evidente para o CDR fortificado com lípidos.

O teor de matéria volátil dos carvões obtidos no processo de DCS aumentou com a adição de gasóleo e com a incorporação de resíduos lipídicos, comportamento esperado devido à presença de componentes voláteis nestes líquidos adicionados. Os voláteis situaram-se no intervalo de 80-88% para o CDR e de 83-93% para o CDR com 20% de resíduo lipídico.

Comparando o teor de matéria volátil dos carvões obtidos no processo de DCS com os carvões obtidos na carbonização tradicional realizada à mesma temperatura (300°C), observou-se menor teor de matéria volátil nos carvões resultantes da carbonização tradicional (76 e 71% para CDR com 0 e 20% de lípidos respectivamente), o que é uma vantagem para o processo de DCS, já que uma taxa alta de matéria volátil é importante para a qualidade combustível (Werther *et al.*, 2000).

O teor de cinzas não teve uma variação significativa ao adicionar gasóleo e resíduo lipídico, situando-se em torno de 3%. Este valor é inferior ao encontrado na literatura para hidrocarvões obtidos por carbonização hidrotérmica de diversos tipos de biomassa (T. Wang *et al.*, 2018).

O teor de cinzas dos carvões obtidos na carbonização tradicional do CDR original e fortificado com 20% lípidos, foi 3,86% e 6% respetivamente oscilou entre enquanto no processo DCS se obtiveram teores de cinzas entre 2,77% e 3,39% o que corresponde a uma melhoria da qualidade combustível dos carvões obtidos por este último processo.

O teor de carbono fixo do processo de DCS decresceu com o aumento da incorporação de gasóleo e resíduo lipídico, tendo-se situado no intervalo de 16-8% para o CDR lenhocelulósico e 13-4 para o CDR fortificado com 20% de resíduo lipídico. Tanto a adição de gasóleo como de resíduo lipídico provocaram um aumento do teor de matéria volátil logo contribuíram para a diluição da fração carbonosa não volátil. Em consequência deste efeito o carbono fixo dos carvões obtidos por DCS foi inferior ao dos carvões obtidos por carbonização tradicional, que foi de 20% e 22,39% para os carvões obtidos a 300 °C a partir do CDR com 0 e 20% de lípidos.

### 3.3.1.2. Composição elementar

A análise da composição elementar, relativo ao teor de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo dos carvões obtidos na DCS estão estabelecidas na Tabela 3.9.

**Tabela 3.9. Composição elementar dos carvões (DCS)**

Composição	Adição de gasóleo (g)	C (%m/m, bs)	H (%m/m, bs)	N (%m/m, bs)	S (%m/m, bs)	O (%m/m, bs)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
CDR	25,00	53,13	5,63	0,97	0,05	3,39	21,18	19,95
	50,00	63,44	7,39	0,56	-	2,99	27,77	26,15
	100,00	64,53	8,26	0,54	-	2,77	29,35	27,55
CDR + 20% Lípido	25,00	60,47	7,35	0,77	-	2,9	26,02	24,41
	50,00	62,59	8,1	0,55	0,04	2,78	27,95	26,18
	100,00	67,52	8,68	0,58	-	2,75	31,85	30,00

O teor de carbono dos carvões obtidos por meio do DCS aumentou com a adição de gasóleo e de resíduo lipídico, o que evidencia a retenção de componentes destes aditivos ricos em carbono na estrutura dos carvões produzidos. O mesmo comportamento é observado quanto ao teor de hidrogênio, que variou de 5,6-8,26% para CDR e 7,35-8,68% para CDR com 20% de lípidos.

O carvão obtido a partir da mistura de CDR com 20% de lípidos e 100g de gasóleo apresenta o maior teor de carbono, acima de 65%. Esta composição permite que este carvão tenha um poder calorífico de 30 MJ/kg, valor comparável ao carvão gerado em carbonização de mistura de resíduos de petróleo, biomassa e plástico a 460°C (Ahmaruzzaman, 2008).

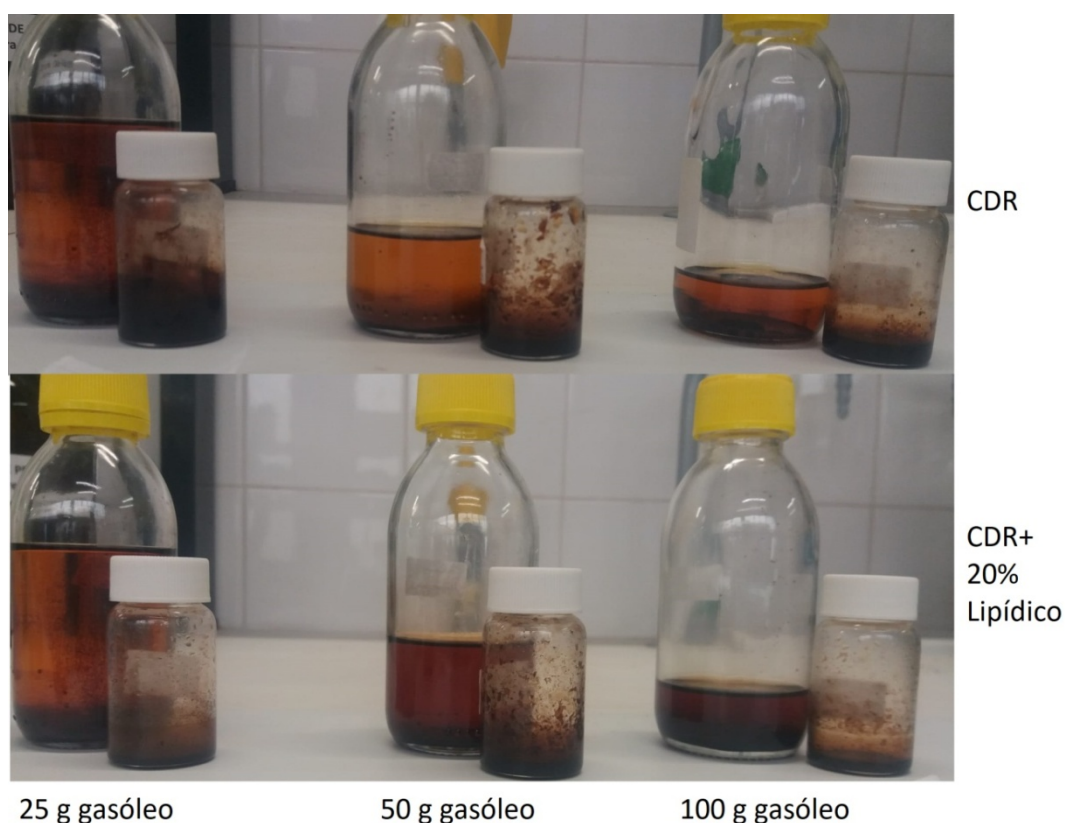
O poder calorífico (PC) é uma propriedade essencial para a qualidade combustível de um dado material (Acharya *et al.*, 2015). Observa-se que existe uma boa correlação entre o poder calorífico e o teor de carbono em base seca, para materiais com teores de cinzas comparáveis (Parikh *et al.*, 2005).

Assim, poder calorífico calculado aumentou com o aumento da incorporação de gasóleo e de lípidos, tendo-se obtido valores de PCS entre 21-31 MJ/Kg e valores de PCI de

19 a 30 MJ/Kg para os carvões obtidos no processo DCS. Segundo Oliveira (2018), no processo de destilação simultânea e carbonização hidrotérmica o PCS de biomassa mais gasóleo foi de 27,91 MJ/Kg e o PCI de 26,35 MJ/Kg, valor próximo ao encontrado neste trabalho (Oliveira, A.P, 2018).

### 3.3.2. Caracterização dos condensados

Os produtos líquidos gerados no processo de DCS são duas fases imiscíveis, orgânica e aquosa, separam-se por decantação. Os condensados gerados na DCS nas condições experimentais definidas estão representados na Figura 3.10.



**Figura 3.10. Representação dos condensados obtidos no processoDCS. Os líquidos orgânicos correspondem aos frascos com tampa amarela e os líquidos aquosos aos frascos de tampa branca.**

A fase orgânica é composta pelo combustível destilado e compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis, resultantes da decomposição das matérias primas e co-destilados durante o processo. A fase aquosa é constituída pela água existente na matéria prima original bem como os compostos orgânicos polares destiláveis a 300°C (Oliveira, A.P, 2018). A fase aquosa

contém uma tonalidade mais escura e turvação resultante de componentes orgânicos parcialmente solúveis. Verifica-se que com a adição de gasóleo e de resíduo lipídico a coloração desta fase fica mais intensa como consequência de uma maior concentração de componentes orgânicos.

A fase aquosa foi caracterizada em relação aos compostos fenólicos, carência química de oxigênio e acidez (Tabela 3.10), para a devida comparação com dados de referência de águas de descarga.

**Tabela 3.10. Caracterização dos condensados obtidos no processo DCS.**

<b>Composição</b>	<b>Adição de gasóleo (g)</b>	<b>Fenólicos Totais(g/l)</b>	<b>CQO (gO<sub>2</sub>/l)</b>	<b>Acidez</b>
CDR	25,00	6,7	121,2	30,4
	50,00	8,5	101	30
	100,00	10	171,7	37,3
CDR + 20% Lípido	25,00	7,2	90,9	37,7
	50,00	9	101	41,1
	100,00	6,5	70,7	30,4
<b>Valores de referência</b>		0,001	0,15	

ANEXO XVIII do Decreto Lei n.º 236/98

Os valores de fenólicos totais e de CQO dos condensados da fase aquosa são muito elevados, o que indica a necessidade de tratamento específico desta fração para redução do teor de compostos orgânicos antes de descarga em unidades de tratamento de águas residuais. Santos e colaboradores estabeleceram que águas residuais de refinarias de petróleo apresentam um valor na faixa de 220- 200 mg/L de fenólicos e um valor na faixa de 200- 800 mg/L de CQO (Santos, 2010). Os valores determinados para os condensados do processo de DCE são bastante superiores aos encontrados nas águas residuais de refinarias de petróleo, mas sendo o volume produzido bastante inferior há algum potencial de tratamento por métodos tradicionais após diluição apropriada.

Ao comparar os dados de fenóis com os valores de CQO obtidos para todas as fases aquosas (Figura 3.11), observa-se uma correlação entre estas variáveis, o que indica que os compostos fenólicos dão um contributo determinante para a CQO. Na fase aquosa do ensaio com CDR lenhocelulósico com 100 g de gasóleo, gerou-se um CQO mais elevado que as restantes o que pode ser devido à maior extensão da co-destilação de produtos de degradação polares. Valores elevados de CQO podem ser associados à presença de componentes oxidáveis (compostos destiláveis com certa polaridade) ou ao arrastamento de pequenas gotículas de componentes não destiláveis e não polares (Oliveira, A.P, 2018). No caso de CDR

com resíduo lipídico e gasóleo verificaram-se concentrações inferiores de CQO, mas valores mais elevados de fenóis totais, devido às características do óleo de bagaço de azeitona.

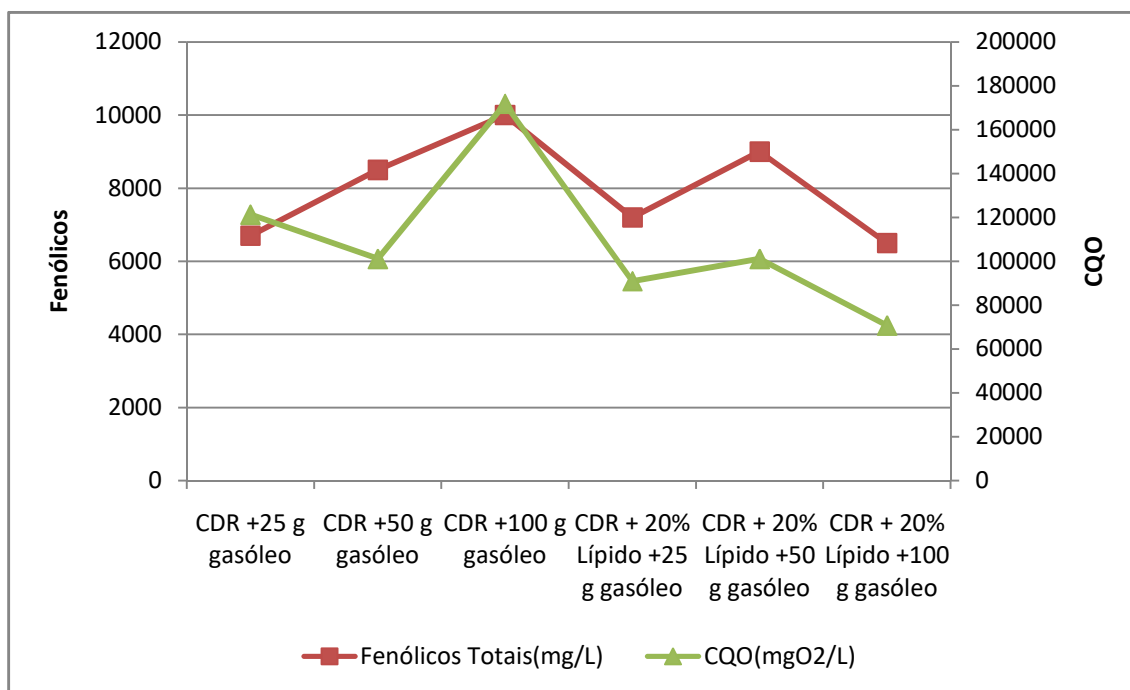


Figura 3.11. Relação entre a variação da carência química de oxigênio (CQO) e o teor de fenólicos para todas as fases aquosas do processo (DCS)

Realizou-se a análise cromatográfica dos condensados da fase aquosa para identificação dos grupos funcionais, e dos componentes com maior área relativa. Apresenta-se na Figura 3.12 um cromatograma representativo do perfil de compostos orgânicos detetados nestes efluentes aquosos e que foram comparáveis tanto em termos quantitativos com qualitativos aos encontrados nos efluentes da carbonização tradicional.

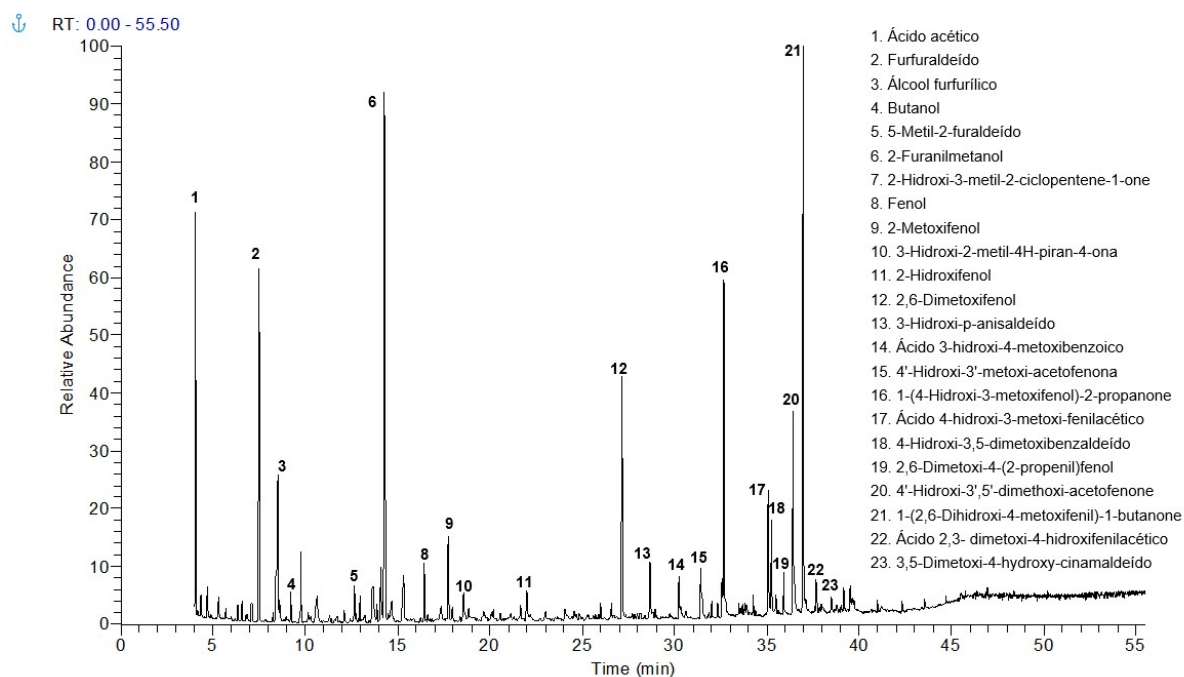


Figura 3.12. Principais compostos orgânicos presentes nos condensados recolhidos na DCS de CDR lenhocelulósico a 300°C

### 3.3.3. Balanço Energético

Tal como foi realizado para a carbonização tradicional foram efetuados os balanços materiais e energéticos do processo de DCS traduzidos nos índices de densificação energética (IDE), índice de recuperação energética (IRE) e eficiência energética (Tabela 3.11 e Tabela 3.12).

Na Tabela 3.11 apresentam-se os valores dos índices de densificação energética e de recuperação energética dos carvões obtidos no processo DCS, de forma a avaliar o melhoramento da qualidade combustível dos produtos sólidos do processo e o seu contributo para a recuperação da energia disponível nas matérias-primas.

**Tabela 3.11. Índices de densificação energética e de recuperação energética dos carvões obtidos no processo DCS.**

Composição	Adição de gasóleo (g)	Rendimento Mássico sólido (%)	IDE	IRE (%)
CDR	25,00	59,20	1,16	59,20
	50,00	43,00	1,52	62,00
	100,00	39,80	1,60	60,90
CDR + 20% Lipídico	25,00	59,70	1,29	77,20
	50,00	47,00	1,39	57,60
	100,00	46,40	1,58	75,10

Com a incorporação de gasóleo e lípidos há maior concentração de componentes ricos em carbono e hidrogênio na mistura reacional inicial, o que justifica o crescimento do IDE dos carvões produzidos na presença destes aditivos líquidos.

A recuperação de energia dos produtos em relação às matérias primas foi sempre maior que 55%, o que proporciona uma possível aplicação energética. O IRE do carvão variou de 57-75%, sendo o carvão com maior IRE obtido a 300 °C, a partir do CDR com 20% de resíduo lipídico, na presença de gasóleo.

### 3.3.4. Eficiência Energética

A eficiência energética do processo é um indicador útil do desempenho dos processos termoquímicos e é essencial para avaliar a sua sustentabilidade (Zhang *et al.*, 2018). Os resultados para os cálculos de desempenho do processo para todas as condições de torrefação e carbonização testadas são mostrados na Tabela 3.12.

**Tabela 3.12. Eficiência energética do processo de DCS nas diversas condições operacionais utilizadas**

Condição	Adição de gasóleo (g)	Q1 (MJ)	Q2 (MJ)	Q3 (MJ)	Q4 (MJ)	Q5 (MJ)	Q6 (MJ)	Q processo	Eficiência (%)
CDR	25,00	0,47	0,04	0,26	0,65	0,13	0,62	2,17	62,30
	50,00	0,47	0,03	0,19	0,65	0,24	0,63	2,19	49,23
	100,00	0,47	0,02	0,16	0,65	0,28	0,63	2,21	31,88
CDR + 20% lípidos	25,00	0,48	0,03	0,22	0,65	0,15	0,61	2,15	71,46
	50,00	0,48	0,02	0,16	0,65	0,23	0,62	2,17	50,58
	100,00	0,48	0,01	0,09	0,65	0,23	0,58	2,05	32,12

O Q1 (energia necessária para aquecimento da matéria-prima) foi avaliada considerando a amostra de CDR com 0 e 20% de lípidos. Como esperado, o Q1 aumentou com a incorporação de lípidos. Q2 e Q3, que são requisitos de energia em relação ao aquecimento e

evaporação da água presente no sistema diminuíram com a adição de lípidos e incorporação de gasóleo. O Q4 foi avaliado considerando os aquecimentos da torrefação determinados por Ohliger et al. (2013), para a torrefação de madeira de faia. As energias de vaporização do gasóleo (Q5) decrescerão com a adição de gasóleo. Q6 (perdas térmicas) decresceu com a incorporação de lípidos.

Os valores Q produtos foram calculados tendo-se em consideração a massa da matéria-prima com o seu PCS, contabilizando-se 70% do PCS do gasóleo, por serem produtos destiláveis do gasóleo.

Verifica-se que com a incorporação de resíduos lipídicos a eficiência do processo aumentou, devido ao aumento do rendimento e poder calorífico do carvão obtido.

A eficiência energética do processo variou inversamente com a adição de gasóleo, pois com o aumento da massa deste líquido aumenta o calor associado a matéria prima.

A eficiência energética do processo de DCS variou de 32-72%. Os valores calculados de eficiência foram semelhantes aos encontrados por Oliveira para a destilação e carbonização simultânea de biomassa fortificado com gasóleo de 78,3% (Oliveira, A.P, 2018).



#### 4. Conclusão

Os resíduos utilizados neste estudo, CDR lenhocelulósico e o óleo de bagaço de azeitona (resíduo lipídico), são em grande parte depositados em aterro, constituindo uma perda de recursos naturais e de oportunidade económica de criação de valor.

A caracterização do CDR lenhocelulósico permitiu verificar o seu elevado teor de humidade, e a sua baixa percentagem de carbono. Por outro lado, o resíduo lipídico apresentou um alto índice de acidez. Estes resultados confirmaram características pouco adequadas à conversão energética destes resíduos, verificando-se uma necessidade de realizar pré-tratamentos termoquímico de forma a melhorar as suas propriedades combustíveis.

A carbonização foi aplicada ao CDR lenhocelulósico puro e ao CDR aditivado com 10 % e 20 % do resíduo lipídico, nas temperaturas de 250°C, 275°C e 300°C. Este processo teve efeito positivo no aumento do rendimento (67- 83%), do carbono fixo (11-22%) teor de carbono (48-60%) e poder calorífico superior (19-24 MJ/Kg), bem como na diminuição da matéria volátil. Porém, a carbonização revelou-se inadequada para a optimização deste resíduo enquanto combustível sólido, dado que os carvões obtidos apresentaram elevados teores de cinzas, variando entre 3-6%, sendo que o maior teor de cinzas foi encontrado no CDR com 20% de lípidos. O elevado teor de cinzas leva a diversas questões operacionais, nomeadamente fenómenos de deposição, aglomeração e corrosão nos próprios equipamentos de conversão termoquímica.

A temperatura revelou-se, no processo de carbonização, o parâmetro mais influente no conteúdo energético dos carvões, sendo que o maior poder calorífico foi determinado para o carvão produzido a 300 °C. A incorporação do resíduo lipídico também favoreceu o conteúdo energético, tendo-se obtido um poder calorífico de 24,9 MJ/kg para o carvão produzido com 20% de incorporação de resíduo lipídico. Adensificação energética aumentou com o aumento da temperatura e da incorporação de lípidos, variando na gama de 1 a 1,6. A eficiência energética do processo foi calculada na gama entre 66% a 85%, e verificou-se que com a incorporação de resíduo lipídico a eficiência do processo aumentou. A 250 °C e 275 °C, a mistura CDR + 20% resíduo lipídico, o índice de densificação energética (1,12-1,21) e a

recuperação energética (90 -93%) foram elevados, principalmente devido a uma perda de massa menos acentuada.

O processo de destilação e carbonização simultânea (DCS) foi também realizado neste trabalho, com o intuito de produzir carvões de características combustíveis melhores e simultaneamente contornar a questão dos elevados teores de cinzas. O processo DCS foi aplicado ao CDR lenhocelulósico puro e ao CDR lenhocelulósico fortificado com 20% de resíduo lipídico, a 300°C, e na presença de 25g, 50g e 100g de gasóleo. A presença do gasóleo teve como efeito positivo a diminuição do teor de cinzas, aumento de teor de carbono e poder calorífico. O poder calorífico dos carvões obtidos por DCS foi superior ao obtido nos carvões produzidos via carbonização tradicional, variando na gama de 20-30 MJ/kg. O carvão obtido a partir da mistura de CDR + 20% resíduo lipídico com 100 g de gasóleo, apresentou-se como o carvão de melhor qualidade, exibindo um valor de poder calorífico de 30MJ/kg). A recuperação de energia dos produtos em relação às matérias-primas variou entre 57e 77%, sendo que a maior recuperação energética se verificou para a mistura de CDR + 20 % resíduo lipídico com 100 g de gasóleo. A recuperação de energia pode ainda ser otimizada com a valorização energética dos gases produzidos e conduzindo a fase aquosa para digestão anaeróbia, por exemplo. A eficiência energética do processo variou entre 66 a 85%, e observou-se um decréscimo com a adição de gasóleo.

Além da produção de carvão, ambos os processos produzem efluentes. A caracterização das fases aquosas permitiu observar que, no geral, estas águas apresentam pH ácido e teores bastante elevados de compostos fenólicos e CQO, atingindo valores máximos de 9 g/l de compostos fenólicos totais e 171,1 g O<sub>2</sub>l para a CQO. Por meio da análise cromatográfica, foi possível determinar que os principais constituintes das fases aquosas em ambos os processos são ácidos orgânicos, alcoóis, aldeídos, cetonas e compostos fenólicos, variando a concentração de acordo com condições de cada processo.

Através da elaboração desta dissertação foi possível constatar o potencial das matérias primas e tecnologias de conversão termoquímica aplicadas, principalmente no processo de destilação e carbonização simultânea. Seria interessante explorar posteriormente este processo, de forma a validar a sua viabilidade e sustentabilidade, outros tipos de resíduos lipídicos, outros combustíveis fósseis como solvente, avaliar a fase aquosa produzida como fonte de produtos de valor acrescentado e estudar a viabilidade económica deste processo termoquímico.

## Referências bibliográficas

Ábrego, J., Plaza, D., Luño, F., Atienza-Martínez, M., Gea, G., 2018. Pyrolysis of cashew nutshells: Characterization of products and energy balance. *Energy* 158, 72–80. doi:10.1016/j.energy.2018.06.011

Ahmaruzzaman, M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36, 327–363. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.003

Anthraper, D., McLaren, J., Baroutian, S., Munir, M. T., & Young, B. R. (2018). Hydrothermal deconstruction of municipal solid waste for solid reduction and value production. *Journal of Cleaner Production*, 201, 812-819.

ASAE, Autoridade de Segurança Alimentar e Económica, 2010. Disponível em: <http://www.asae.gov.pt/?cn=739978227824AAAAAAAAAAAA&ur=1&newsletter=5149>. Acesso em 10 de outubro de 2019.

Astrup, T. F., Tonini, D., Turconi, R., & Boldrin, A. (2015). Life cycle assessment of thermal waste-to-energy technologies: review and recommendations. *Waste management*, 37, 104-115.

APA, Agência Portuguesa do Ambiente. Disponível em <https://apambiente.pt/>.

Banco Mundial (2018). *What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*

Barreto, E. J. F., Rendeiros, G., & Nogueira, M. (2008). Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia. *LPT, MME*.

BENITES, V. D. M., Teixeira, W. G., REZENDA, M., & Pimenta, A. S. (2010). Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: aprendendo com as terras pretas de índio. *Embrapa Amazônia Ocidental-Capítulo em livro científico (ALICE)*.

Beyene, H.D., Werkneh, A.A., Ambaye, T.G., 2018. Current updates on waste to energy (WtE) technologies: a review. *Renew. Energy Focus* 24, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2017.11.001>.

Cardona, S., Gallego, L.J., Valencia, V., Martínez, E., Rios, L.A., Javier, L., Valencia, V., Martínez, E., Alberto, L., 2019. Torrefaction of eucalyptus-tree residues: A new method for energy and mass balances of the process with the best torrefaction conditions. *Sustain. Energy Technol. Assessments* 31, 17–24. doi:10.1016/j.seta.2018.11.002

Carvalho, T. D. B. (2012). *Gaseificação térmica de resíduos sólidos da indústria do azeite (Doctoral dissertation)*.

Chen, W., & Kuo, P. (2011). Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, 36, (2): 803-811: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>

Chen, W. H., Peng, J., & Bi, X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866.

Costa, R. C. D., & Prates, C. P. T. (2005). O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado.

Costi, P., Minciardi, R., Robba, M., Rovatti, M., & Sacile, R. (2004). An environmentally sustainable decision model for urban solid waste management. *Waste management*, 24(3), 277-295.

Couto, L., Müller, M. D., Silva Júnior, A. G., & CONDE, L. J. (2004). Produção de pellets de madeira-o caso da Bio-energy no Espírito Santo. *Biomassa & Energia*, 1(1), 45-52.

Demajorovic, J. (1995). Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos as novas prioridades. *Revista de Administração de Empresas*, 35(3), 88-93.

DRE<sup>1</sup> - Diário da república eletrônico <https://dre.pt/pesquisa/-/search/307650/details/maximized>

DRE<sup>2</sup> - Diário da república eletrônico, (2019) <https://dre.pt/web/guest/pesquisa/-/search/670034/details/normal?q=Decreto-Lei+n.º+73%2F2011+de+17+junho%2C+artigo+3º>

DRE<sup>3</sup> - Diário da república eletrônico, (2019) <https://dre.pt/web/guest/pesquisa/-/search/74788786/details/normal?q=Decreto-lei+nºC2%B0%20178%2F2016>

DW noticias <https://www.dw.com/pt-br/ue-estabelece-meta-de-32-de-energias-renov%C3%A1veis-at%C3%A9-2030/a-44232493>

ECODEEP, EcoDeep Soluções Ecológicas 2014. Disponível em <http://ecodeep.org/publicacoes/>

Eriksson, O., Finnveden, G., Ekvall, T., & Björklund, A. (2007). Life cycle assessment of fuels for district heating: A comparison of waste incineration, biomass-and natural gas combustion. *Energy policy*, 35(2), 1346-1362.

European Commission, Eurostat - Your key to European statistics. (<http://ec.europa.eu/eurostat/web/main/home>), (2017).

Fagernas, L., Kuoppala, E., Arpiainen, V., 2015. Composition, utilization and economic assessment of torrefaction condensates. *Energy&Fuels* 29, 3134–3142. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00004

Fargione, J., Hill, J., Tilman, D., Polasky, S., & Hawthorne, P. (2008). Land clearing and the biofuel carbon debt. *Science*, 319(5867), 1235-1238.

Figueiredo, F., Maia, F., Castanheira, É. G., Pereira, J. A., Ramalhosa, E., Ramos, A. D., ... & Peres, F. (2015). Ecoeficiência e ecogestão no setor do azeite: uma avaliação do ciclo de vida.

Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., & Varmuza, K. (2005). Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Analytica Chimica Acta*, 544(1-2), 191-198.

Gao, L., Volpe, M., Lucian, M., Fiori, L., & Goldfarb, J. L. (2019). Does hydrothermal carbonization as a biomass pretreatment reduce fuel segregation of coal-biomass blends during oxidation?. *Energy Conversion and Management*, 181, 93-104.

Geris, R., dos Santos, N. A. C., Amaral, B. A., de SMaia, I., Castro, V. D., & Carvalho, J. R. M. (2007). Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, 30(5), 1369.

Gomes, D. C. H. (2010). Gestão de óleos e gorduras residuais de fritura em Campinas, SP.

González, E. V., Maimí, P., Martín-Santos, E., Soto, A., Cruz, P., de la Escalera, F. M., & de Aja, J. S. (2018). Simulating drop-weight impact and compression after impact tests on composite laminates using conventional shell finite elements. *International Journal of Solids and Structures*, 144, 230-247.

Gouveia, N., & Prado, R. R. D. (2010). Análise espacial dos riscos à saúde associados à incineração de resíduos sólidos: avaliação preliminar. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, 13, 3-10.

Gomez-Martin, A., Chacartegui, R., Ramirez-Rico, J., & Martinez-Fernandez, J. (2018). Performance improvement in olive stone's combustion from a previous carbonization transformation. *Fuel*, 228: 254-262: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.127>.

Granados, D.A., Velásquez, H.I., Chejne, F., 2014. Energetic and exergetic evaluation of residual biomass in a torrefaction process. *Energy* 74, 181–189. doi:10.1016/j.energy.2014.05.046.

Guo, F., Wang, X., Yang, X., 2017. Potential pyrolysis pathway assessment for microalgae-based aviation fuel based on energy conversion efficiency and life cycle. *Energy Convers. Manag.* 132, 272–280. doi:10.1016/j.enconman.2016.11.020

H.S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45: 359 - 378: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>

Hwang, I. H., & Kawamoto, K. (2010). Survey of carbonization facilities for municipal solid waste treatment in Japan. *Waste Management*, 30(7), 1423-1429.

Infiesta, L. R., Ferreira, C. R., Trovó, A. G., Borges, V. L., & Carvalho, S. R. (2019). Design of an industrial solid waste processing line to produce refuse-derived fuel. *Journal of environmental management*, 236, 715-719.

Ivanovs, K., Spalvins, K., & Blumberga, D. (2018). Approach for modelling anaerobic digestion processes of fish waste. *Energy Procedia*, 147, 390-396.

Khan, A.A., Jong, W., Jansens, P.J., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90, (1): 21-50: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>.

Kim, Y. D., Jung, S. H., Jeong, J. Y., Yang, W., & Lee, U. D. (2015). Production of producer gas from waste cooking oil in a fluidized bed reactor: Influence of low-temperature oxidation of fuel. *Fuel*, *146*, 125-131.

Kumar, M., Oyedun, A. O., & Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 1742-1770.

Liang, W., Barta-Rajnai, E., Skreiberg, Ø., Khalil, R., Czégény, Z., Jakab, E., Barta, Z., & Grønli, M. (2017). Impact of Torrefaction on Woody Biomass Properties. *Energy Procedia*, *105*: 1149-1154: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.486>.

Lino, F. A. M., & Ismail, K. A. R. (2018). Evaluation of the treatment of municipal solid waste as renewable energy resource in Campinas, Brazil. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, *29*, 19-25.

Liu, Z., Wang, H. Q., Zhou, Y. Y., Liu, J. W., Zhang, X. D., & Hu, G. W. (2018). Effect of microwave chlorine depleted pyrolyzate on the combustion characteristics of refuse derived fuel derived from package waste. *Waste management*, *82*, 1-8.

Lora, E. E. S., Andrade, R. V., Ángel, J. D. M., Leite, M. A. H., Rocha, M. H., Sales, C. A. V. B., ... & Coral, D. D. S. O. (2012). Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis. Interciência*, 411-498.

Lucian, M., Volpe, M., Gao, L., Piro, G., Goldfarb, J. L., & Fiori, L. (2018). Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste. *Fuel*, *233*, 257-268.

Lu, K., Lee, W., Chen, W., Liu, S., & Lin, T. (2012). Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, *123*: 98-105: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.096>

Moreno, A. D., Ibarra, D., Ballesteros, I., González, A., & Ballesteros, M. (2013). Comparing cell viability and ethanol fermentation of the thermotolerant yeast *Kluyveromyces marxianus* and *Saccharomyces cerevisiae* on steam-exploded biomass treated with laccase. *Bioresource technology*, *135*, 239-245.

Martinho, M., Gonçalves, M., & Silveira, A. (2000). Gestão integrada de resíduos. *Gestão de resíduos*. Lisboa. Universidade Aberta.

Molino, A., Nanna, F., & Villone, A. (2014). Characterization of biomasses in the southern Italy regions for their use in thermal processes. *Applied Energy*, *131*: 180-188: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.013>

Morais, S., Mata, T. M., Martins, A. A., Pinto, G. A., & Costa, C. A. (2010). Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. *Journal of Cleaner Production*, *18*(13), 1251-1259.

Nanou, P., Carbo, M. C., & Kiel, J. H. (2016). Detailed mapping of the mass and energy balance of a continuous biomass torrefaction plant. *Biomass and Bioenergy*, *89*, 67-77.

Nobre (a), C., Vilarinho, C., Alves, O., Mendes, B., & Gonçalves, M. (2019). Upgrading of refuse derived fuel through torrefaction and carbonization: Evaluation of RDF char fuel properties. *Energy*.

Nobre(b), C., Alves, O., Longo, A., Vilarinho, C., & Gonçalves, M. (2019). Torrefaction and carbonization of refuse derived fuel: Char characterization and evaluation of gaseous and liquid emissions. *Bioresource technology*, 285, 121325.

Oliveira, A. P. D. S. (2018). Valorização energética e material de lamas ricas em carbono e componentes minerais.

Oliveira, R. H. A., Sudo, J. T. C., & Resende, M. M. (2008). Estudo dos processos de sacarificação, fermentação e destilação de cascas e pontas de mandioca no processo de obtenção de aguardente. *XII Seminário e Encontro de Iniciação Científica*.

Parlamento Europeu, Fichas temáticas sobre a União Europeia. Disponível em: <http://www.europarl.europa.eu/factsheets/pt/sheet/70/energias-renovaveis>. Acesso em 1 de setembro de 2019.

PEDROZA, M. M. Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. 2011. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

Proskurina, S., Heiminö, J., Schipfer, F., & Vakkilainen, E. (2017). Biomass for industrial applications: The role of torrefaction. *Renewable Energy*, 111: 265-274:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.015>

Quercus - Associação Nacional de Conservação da Natureza. Óleos Alimentares Usados. Acedido a 02 de Agosto, 2019: <http://www.quercus.pt/fileiras-residuos/3617-oleos-alimentares-usados>

Russo, M. (2011). Reorganização do sector dos Resíduos Urbanos em Portugal: Uma oportunidade de reestruturação do PERSU II.

Samuelsson, R., Burvall, J., & Jirjis, R. (2006). Comparison of different methods for the determination of moisture content in biomass. *Biomass and Bioenergy*, 30, (11): 929-934: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.004>.

SANTOS, A. M. R., Tendências tecnológicas das células a combustível para uso do hidrogênio derivado do gás natural, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP. Tese de Doutorado, 2008.

Santos, M. F. V. D. (2016). *Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)* (Bachelor's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte).

Santos, S. M. R. D. (2018). *Produção de carvões a partir de resíduos lenhocelulósicos e lipídicos* (Doctoral dissertation).

SARTORI, W., da SILVA, A. L., MORALES, M., da SILVA, V. Q. R., ROTTA, G., & TARDIN, F. (2017). Caracterização da biomassa de capim elefante e sorgo in natura

misturados com bio-óleo e glicerina como fonte energética. In *Embrapa Agrossilvipastoril-Artigo em anais de congresso (ALICE)*. In: JORNADA CIENTÍFICA DA EMBRAPA AGROSSILVIPASTORIL, 5., 2016, Sinop. Anais. Sinop, MT: Embrapa, 2017. p. 128-130.

Singh, R. P., Singh, P., Araujo, A. S., Ibrahim, M. H., & Sulaiman, O. (2011). Management of urban solid waste: Vermicomposting a sustainable option. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(7), 719-729.

Sipra, A. T., Gao, N., & Sarwar, H. (2018). Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts. *Fuel Processing Technology*.

Valdantas, S. (2013). Capacidade antioxidante e compostos fenólicos de madeiras com uso enológico: influência do grau de tosta. Disponível via Universidade de Évora em: <https://dspace.uevora.pt/rdpc/bitstream/10174/10917/1/FIM.pdf>

Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B. (2012). A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(5), 3065-3083.

Wang, J., Zhong, Z., Zhang, B., Ding, K., Xue, Z., Deng, A., & Ruan, R. (2017). Upgraded bio-oil production via catalytic fast co-pyrolysis of waste cooking oil and tea residual. *Waste management*, 60, 357-362.

Wang, T., Zhai, Y., Zhuc, Y., Li, C., & Zenga, G. (2018b). A review of the hydrothermal carbonization of the biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90: 223-247: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>

Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217: 240-261: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>

Werther, J., Saenger, M., Hartge, E., Ogada, T., Siagi, Z. (2000). Combustion of agricultural residues, *Progress in Energy and Combustion Science* 26: 1 – 27

Zhang, L., Xu, C. (Charles), & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51(5), 969–982. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>

Zhang, Q., Li, Q., Wang, H., Wang, Z., Yu, Z., Zhang, L., ... & Fang, Y. (2018). Experimental study on co-pyrolysis and gasification behaviors of petroleum residue with lignite. *Chemical Engineering Journal*, 343, 108-117.