



Instituto Politécnico de Portalegre
Escola Superior de Tecnologia e Gestão

Gaseificação Térmica de Resíduos Sólidos da Indústria do Azeite

Mestrado em Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia

Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Autor: Tiago de Brito Carvalho

Orientação: Doutor Paulo Sérgio Duque de Brito
Co-Orientação: Doutora Anabela Sousa de Oliveira

Dezembro de 2012

Resumo

Com a crescente procura energética torna-se necessário encontrar novas formas de aproveitamento de materiais que até ao momento são considerados como resíduos e, que por apresentarem potencial energético, deveriam ser considerados como subprodutos. O resíduo considerado neste trabalho será o bagaço de azeitona proveniente da extracção de azeite, uma vez que esta indústria está a sofrer um crescimento muito significativo, torna-se necessário arranjar novas formas de utilizar este resíduo gerado em grandes quantidades.

É feita uma abordagem quanto aos tipos de gaseificadores utilizados e uma abordagem mais exaustiva ao gaseificador aplicado nos ensaios de gaseificação.

Caracteriza-se o bagaço produzido num lagar tradicional, uma vez que é aquele que se encontra mais próximo das condições pretendidas para o processo de gaseificação.

Foram feitos diversos ensaios com este resíduo na central de biomassa da ESTG-IPPortalegre. Desta forma, pretende-se mostrar o potencial energético do gás de síntese produzido pelo bagaço no processo de gaseificação termoquímica, assim como a produção dos restantes resíduos associados ao processo.

Foi igualmente aplicado um modelo matemático de previsibilidade da composição do gás de síntese, recorrendo à alteração de parâmetros como a temperatura, humidade ou características da biomassa, de modo a tornar o processo o mais eficiente possível.

Palavras-chave: Bagaço de azeitona, gaseificação, central piloto de biomassa, poder calorífico.

Abstract

With the increased growing demand for energy, it becomes necessary to find new ways of harnessing materials that up to now were considered as waste and that should now be regarded as byproducts, due to their energetic potential. The residue considered in this project will be the olive residue coming from the extraction of olive oil, since this industry is experiencing a great increase and so it becomes necessary to find new ways of using this waste.

It is intended to characterize the pulp produced in a traditional mill, since this is the one that is closer to the optimal conditions for the gasification process.

Several experiments were performed with this residue at the biomass pilot plant of ESTG-IPPortalegre. Thus, it is intended to show the energy potential of the syngas produced from the pomace, through the thermochemical gasification process, as well as the production of other waste associated with in the process.

An approach regarding the existent types of gasifiers is made and a more comprehensive approach to the used gasifier.

A mathematical model of predictability of the production and calorific value of the synthesis gas was also applied, using adjustable parameters such as temperature, humidity and characteristics of the biomass.

Key-words: Pomace, olive residue, gasification, syngas, biomass pilot plant, calorific value.

Índice

| | | |
|-----------|--|----|
| 1. | Introdução | 1 |
| 1.1 | Objectivos do Trabalho | 4 |
| 1.2 | Indústria de extracção de azeite | 5 |
| 1.2.1 | Azeites e Óleo Comercializado | 5 |
| 1.2.2 | Processo de extracção de azeite | 8 |
| 1.2.2.1 | Preparação da extracção do azeite | 10 |
| 1.2.2.1.1 | Moenda | 10 |
| 1.2.2.1.2 | Termobatedura | 10 |
| 1.2.2.2 | Separação Sólido-líquido | 11 |
| 1.2.2.2.1 | Filtração selectiva | 11 |
| 1.2.2.2.2 | Extracção por pressão | 11 |
| 1.2.2.2.3 | Extracção por centrifugação..... | 11 |
| 1.2.2.3 | Separação Líquido – Líquido..... | 12 |
| 1.2.2.3.1 | Decantação..... | 12 |
| 1.2.2.3.2 | Centrifugação | 12 |
| 1.2.2.4 | Armazenamento..... | 13 |
| 1.2.3 | Tipos de lagares..... | 13 |
| 1.2.4 | Resíduos da indústria de extracção de azeite | 19 |
| 1.2.4.1 | Águas Ruças..... | 19 |
| 1.2.4.2 | Bagaço | 20 |
| 1.2.4.3 | Bagaço Húmido | 20 |
| 1.3 | Biomassa..... | 22 |
| 1.3.1 | Características da Biomassa | 23 |
| 1.3.1.1 | Conteúdo de humidade..... | 23 |
| 1.3.1.2 | Poder calorífico..... | 23 |
| 1.3.1.3 | Proporção de carbono fixo e matéria volátil..... | 24 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 1.3.1.4 | Conteúdo de cinzas | 25 |
| 1.3.1.5 | Conteúdo de metais alcalinos | 25 |
| 1.3.1.6 | Densidade aparente | 26 |
| 1.3.1.7 | Produção de energia | 26 |
| 1.4 | Processos de conversão energética de biomassa | 28 |
| 1.4.1 | Conversão termoquímica | 30 |
| 1.4.1.1 | Combustão | 30 |
| 1.4.1.2 | Gaseificação..... | 32 |
| 1.4.1.3 | Pirólise | 33 |
| 1.4.1.4 | Carbonização | 34 |
| 1.4.1.5 | Gaseificação Hidrotérmica | 34 |
| 1.4.1.6 | Liquefação Hidrotérmica | 35 |
| 1.4.2 | Conversão bioquímica | 36 |
| 1.4.2.1 | Fermentação..... | 36 |
| 1.4.2.2 | Digestão anaeróbica | 36 |
| 1.4.2.3 | Extracção mecânica | 37 |
| 1.5 | Gaseificação..... | 39 |
| 1.5.1 | História da gaseificação | 39 |
| 1.5.2 | Definição de gaseificação | 40 |
| 1.5.3 | Processos da Gaseificação..... | 40 |
| 1.5.3.1 | Zona de secagem da biomassa..... | 40 |
| 1.5.3.2 | Zona de pirólise da biomassa | 41 |
| 1.5.3.3 | Zona de redução da biomassa..... | 41 |
| 1.5.3.4 | Zona de combustão da biomassa | 42 |
| 1.5.4 | Tipos de gaseificadores | 43 |
| 1.5.4.1 | Gaseificadores de leito fixo | 44 |
| 1.5.4.1.1 | Gaseificador de fluxo de ar ascendente..... | 45 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 1.5.4.1.2 | Gaseificador de fluxo de ar descendente..... | 46 |
| 1.5.4.1.3 | Gaseificador de fluxo de ar cruzado..... | 47 |
| 1.5.4.2 | Gaseificadores de leito fluidizado | 48 |
| 1.5.4.2.1 | Gaseificador de leito fluidizado borbulhante..... | 50 |
| 1.5.4.2.2 | Gaseificador de leito fluidizado circulante..... | 50 |
| 1.5.4.2.3 | Gaseificador de fluxo arrastado | 51 |
| 1.5.5 | Propriedades do gás de síntese..... | 52 |
| 1.5.6 | Tratamento gás de síntese | 54 |
| 1.5.6.1 | Limpeza do gás de síntese..... | 54 |
| 1.5.6.2 | Arrefecimento do gás de síntese..... | 55 |
| 1.6 | Aplicações do gás de síntese | 55 |
| 2. | Modelação da composição do gás de síntese | 58 |
| 2.1 | Tipos de modelos | 58 |
| 2.1.1 | Modelo de equilíbrio termodinâmico | 58 |
| 2.1.2 | Modelo cinético..... | 60 |
| 2.1.3 | Modelos de redes neutrais..... | 60 |
| 2.2 | Balço de massa e energia | 61 |
| 2.3 | Modelos utilizados na simulaço | 63 |
| 2.3.1 | 1ª Versão de modelaço | 63 |
| 2.3.2 | 2ª Versão de modelaço | 71 |
| 3. | Parte Experimental..... | 74 |
| 3.1 | Reagentes | 75 |
| 3.1.1 | Gases | 75 |
| 3.1.2 | Biomassa..... | 75 |
| 3.2 | Materiais..... | 76 |
| 3.3 | Equipamentos..... | 76 |
| 3.3.1 | Analizador Termogravimétrico..... | 77 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.3.2 | Analisador elementar | 78 |
| 3.3.2.1 | Calibração | 81 |
| 3.3.3 | Calorímetro..... | 83 |
| 3.3.4 | Cromatógrafo Gasoso..... | 84 |
| 3.3.5 | Anemómetro | 86 |
| 3.4 | Preparação de amostras..... | 86 |
| 3.5 | Central de gaseificação de biomassa | 87 |
| 3.5.1 | Esquema da central | 88 |
| 3.5.2 | Constituintes da central | 90 |
| 3.5.2.1 | Tapete de transporte..... | 90 |
| 3.5.2.2 | Tremonha de biomassa | 90 |
| 3.5.2.3 | Parafuso sem-fim..... | 91 |
| 3.5.2.4 | Gaseificador de leito fluidizado borbulhante..... | 91 |
| 3.5.2.5 | Permutador de calor | 92 |
| 3.5.2.6 | Bomba de injeção de ar ambiente..... | 92 |
| 3.5.2.7 | Ventilador auxiliar | 93 |
| 3.5.2.8 | Filtro de Mangas..... | 93 |
| 3.5.2.9 | Depósito de cinzas..... | 93 |
| 3.5.2.10 | Compressor de Syngas..... | 94 |
| 3.5.2.11 | Condensador | 94 |
| 3.5.2.12 | Bomba de condensados | 94 |
| 3.5.2.13 | Depósito de condensados | 95 |
| 3.5.2.14 | Bomba de vácuo | 95 |
| 3.5.3 | O funcionamento da central | 96 |
| 3.5.4 | Ensaio de gaseificação | 98 |
| 4. | Apresentação e discussão de resultados | 100 |
| 4.1 | Análises de Caracterização do bagaço de azeitona..... | 100 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.1.1 | Densidade aparente da biomassa | 100 |
| 4.1.2 | Análise imediata | 101 |
| 4.1.2.1 | Análise termogravimétrica com atmosfera inerte | 103 |
| 4.1.2.2 | Análise termogravimétrica com atmosfera oxidativa | 104 |
| 4.1.2.3 | Análise global dos resultados da análise termogravimétrica em atmosfera inerte e oxidativa | 105 |
| 4.1.3 | Análise elementar..... | 106 |
| 4.1.3.1 | Composição elementar do Bagaço de Azeitona..... | 107 |
| 4.2 | Poder calorífico..... | 109 |
| 4.3 | Gaseificação de bagaço de azeitona | 110 |
| 4.3.1 | Ensaios..... | 110 |
| 4.3.2 | Resíduos do processo..... | 113 |
| 4.4 | Registo de estabilidade da central de gaseificação de biomassa..... | 114 |
| 4.5 | Determinação da composição do Syngas..... | 115 |
| 4.6 | Simulação do modelo de equilíbrio na produção de syngas..... | 126 |
| 4.7 | Simulação do modelo alterado | 136 |
| 5. | Conclusão | 139 |
| 6. | Bibliografia..... | 143 |
| | Anexo I- Análise termogravimétrica em atmosfera inerte..... | 148 |
| | Anexo II - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa..... | 152 |
| | Anexo III - Cromatogramas da análise elementar | 156 |
| | Anexo IV - Análise do syngas por cromatografia gasosa | 162 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Fornecimento total de energia primária no Mundo (2004) [3] | 1 |
| Figura 2 - Distribuição de olival dos 10 principais produtores Mundiais de azeitona, em hectares. [9] | 5 |
| Figura 3 - Produção de Azeite em a) Portugal e no b) Mundo [9]..... | 6 |
| Figura 4 - Produção de Azeitona em a) Portugal e no b) Mundo [9] | 6 |
| Figura 5 -Tipos de lagares em funcionamento em Portugal em 2011 [12] | 18 |
| Figura 6 -Processamento de azeitona por tipo de lagar em 2011 [12] | 18 |
| Figura 7-Diagrama de Van Krevelen para vários tipos de combustíveis. [4]..... | 24 |
| Figura 8-Composição geral e principais elementos químicos da biomassa [18]..... | 25 |
| Figura 9-Gaseificador de fluxo de ar ascendente. [5] | 46 |
| Figura 10-Gaseificador de fluxo de ar ascendente. [5] | 47 |
| Figura 11-Gaseificador de fluxo de ar cruzado. [5] | 47 |
| Figura 12-Tipos de gaseificadores de leito fluidizado: (a) borbulhante; (b) de circulação; (c) de fluxo de arraste. [16, adaptado]..... | 49 |
| Figura 13- Gaseificador de leito fluidizado borbulhante [26] | 50 |
| Figura 14- Gaseificador de leito fluidizado circulante [27] | 51 |
| Figura 15-Gaseificador de fluxo arrastado [29]..... | 52 |
| Figura 16- Balanço de massa [44]..... | 61 |
| Figura 17- Balanço de energia [44]..... | 62 |
| Figura 18- Bagaço de azeitona, proveniente da empresa “João Canatário, Unipessoal Lda” de Alpalhão, distrito de Portalegre, utilizado na gaseificação | 75 |
| Figura 19- Analisador termogravimétrico PerkinElmer STA 6000: microbalança forno, cadinho e bagaço | 78 |
| Figura 20-Remoção de ar da cápsula na preparação de amostras para análise elementar | 79 |
| Figura 21-Esquema de detecção de carbono, hidrogénio, azoto e oxigénio no analisador elementar, ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyser [45]..... | 79 |
| Figura 22-Esquema de detecção de oxigénio no analisador elementar, ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyser [45]..... | 80 |
| Figura 23-Recta de calibração do elemento carbono | 82 |
| Figura 24- Cápsula de decomposição da amostra no calorímetro IKA 200C [46] | 84 |
| Figura 25-Esquema de detecção do cromatógrafo gasoso Varian 450-GC [48] | 85 |
| Figura 26- Cromatógrafo Varian 450-GC, saco com amostra e bomba peristáltica de injeção | 86 |

| | |
|---|-----|
| Figura 27-Central de gaseificação de biomassa da ESTG, IPPortalegre | 88 |
| Figura 28-Tapete de transporte | 90 |
| Figura 29-Tremonhas de biomassa | 90 |
| Figura 30-Parafuso sem-fim (desmontado) | 91 |
| Figura 31-a) Interior b) Exterior do gaseificador | 91 |
| Figura 32-Permutador de calor K1 e K2 | 92 |
| Figura 33-Bomba de injeção de ar ambiente | 92 |
| Figura 34-Ventilador auxiliar | 93 |
| Figura 35-a) Contentor de filtros b) Filtros de mangas | 93 |
| Figura 36-Depósito de cinzas | 93 |
| Figura 37-Compressor de syngas | 94 |
| Figura 38-Condensador | 94 |
| Figura 39-Bomba de condensados | 94 |
| Figura 40-Depósito de condensados | 95 |
| Figura 41-Bomba de vácuo..... | 95 |
| Figura 42-a) Base do gaseificador/injectores b) Maçarico de aquecimento..... | 96 |
| Figura 43-Válvula de bypass a)bomba de vácuo b)bomba de admissão de ar ambiente | 97 |
| Figura 44-Injectores de syngas e sistema auxiliar do condensador | 97 |
| Figura 45-Interface de comunicação entre operador e central | 98 |
| Figura 46-Degradação termogravimétrica com curva de percentagem de perda de massa e sua derivada..... | 102 |
| Figura 47-Análise termogravimétrica com derivada e pico de separação entre a humidade e matéria volátil..... | 103 |
| Figura 48- Cromatograma com a identificação dos elementos existentes no padrão | 106 |
| Figura 49- Resíduos produzidos durante os ensaios de gaseificação de bagaço de azeitona | 114 |
| Figura 50-História típico das temperaturas do gaseificador, depressão no reactor e caudal de admissão ar novo durante um ensaio | 115 |
| Figura 51- Cromatograma do syngas produzido a partir de bagaço de azeitona (amostra 8)..... | 116 |
| Figura 52-Gráfico com o poder calorífico médio, resíduos e bagaço admitido por ensaio a par da velocidade do parafuso | 120 |
| Figura 53-Variação do poder calorífico médio com a temperatura..... | 124 |
| Figura 54-Variação do poder calorífico médio com o caudal mássico de biomassa..... | 125 |

| | |
|---|-----|
| Figura 55-Efeitos do conteúdo de humidade na composição do gás a 750 °C para o bagaço de azeitona | 129 |
| Figura 56-Efeitos do conteúdo de humidade na composição do gás a 800 °C para o bagaço de azeitona | 130 |
| Figura 57-Efeitos do conteúdo de humidade na composição do gás a 850 °C para o bagaço de azeitona | 131 |
| Figura 58-Comparação do poder calorífico a 750 °C..... | 133 |
| Figura 59-Comparação do poder calorífico a 800 °C..... | 133 |
| Figura 60-Comparação do poder calorífico a 850 °C..... | 133 |
| Figura 61-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 1 | 149 |
| Figura 62-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 2 | 149 |
| Figura 63-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 3 | 150 |
| Figura 64-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 4 | 150 |
| Figura 65-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 5 | 151 |
| Figura 66-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 1 em atmosfera oxidativa | 153 |
| Figura 67-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 2 em atmosfera oxidativa | 153 |
| Figura 68-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 3 em atmosfera oxidativa | 154 |
| Figura 69-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 4 em atmosfera oxidativa | 154 |
| Figura 70-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 5 em atmosfera oxidativa | 155 |
| Figura 71-Análise elementar dos elementos C,H,N para a amostra 1 | 157 |
| Figura 72-Análise elementar dos elementos C,H,N para a amostra 2 | 157 |
| Figura 73-Análise elementar dos elementos C,H,N para a amostra 3 | 158 |
| Figura 74-Análise elementar dos elementos C,H,N para a amostra 4 | 158 |

| | |
|--|-----|
| Figura 75-Análise elementar dos elementos C,H,N para a amostra 5 | 159 |
| Figura 76-Análise elementar do oxigénio para a amostra 1 | 159 |
| Figura 77-Análise elementar do oxigénio para a amostra 2 | 160 |
| Figura 78-Análise elementar do oxigénio para a amostra 3 | 160 |
| Figura 79-Análise elementar do oxigénio para a amostra 4 | 161 |
| Figura 80-Análise elementar do oxigénio para a amostra 5 | 161 |
| Figura 81- Cromatograma do syngas para as amostra 1 e 2..... | 163 |
| Figura 82-Cromatograma do syngas para as amostra 3 e 4..... | 164 |
| Figura 83-Cromatograma do syngas para as amostra 5 e 6..... | 165 |
| Figura 84-Cromatograma do syngas para as amostra 7 e 8..... | 166 |
| Figura 85-Cromatograma do syngas para as amostra 9 e 10..... | 167 |
| Figura 86-Cromatograma do syngas para as amostra 11 e 12..... | 168 |
| Figura 87-Cromatograma do syngas para as amostra 13 e 14..... | 169 |
| Figura 88-Cromatograma do syngas para as amostra 15 e 16..... | 170 |
| Figura 89-Cromatograma do syngas para as amostra 17 e 18..... | 171 |

Índice de tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1-Número de lagares e azeitona oleificada [12]..... | 18 |
| Tabela 2-Estimativas de entradas e saídas dos principais processos de extracção de azeite [14] | 21 |
| Tabela 3-Propriedades de várias biomassas nacionais [19]..... | 27 |
| Tabela 4- Condições do processo de gaseificação [Adaptado,15] | 32 |
| Tabela 5- Principais reacções no processo de gaseificação [23,24] | 43 |
| Tabela 6- Vantagens e desvantagens dos gaseificadores de leito fixo [22, adaptado]..... | 48 |
| Tabela 7-Características do gás de síntese para diferentes tipos de gaseificadores [22] | 53 |
| Tabela 8-Comparação entre os vários tipos de gaseificadores [30] | 57 |
| Tabela 9-Capacidade térmica mássica (constantes A, B, C e D) [34, 35] | 69 |
| Tabela 10-Energia de formação a 298,15 K (25°C) [34] | 70 |
| Tabela 11-Função de formação da energia de Gibbs a 298,15 K (25 °C) [34]..... | 70 |
| Tabela 12-Principais passos realizados pelo analisador elementar, ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyser [45]..... | 80 |
| Tabela 13-Composição elementar acetanilida [46]..... | 81 |
| Tabela 14-Análise elementar da acetanilida | 82 |
| Tabela 15-Condições do plano dos ensaios de gaseificação | 99 |
| Tabela 16-Leituras realizadas para a determinação da densidade aparente do bagaço de azeitona | 100 |
| Tabela 17-Densidade aparente de vários combustíveis [1,50, adaptado]..... | 101 |
| Tabela 18-Resultados da análise termogravimétrica do bagaço de azeitona..... | 105 |
| Tabela 19-Tempos de retenção dos elementos químicos no analisador elementar | 106 |
| Tabela 20-Resultados da análise elementar C,H,N-O ao bagaço de azeitona | 108 |
| Tabela 21-Poder calorífico inferior do bagaço de azeitona | 109 |
| Tabela 22-Condições das recolhas das amostras de syngas | 112 |
| Tabela 23-Resíduos produzidos durante os ensaios de gaseificação de bagaço de azeitona | 113 |
| Tabela 24-Compostos identificados pelo cromatógrafo Varian 450 GC para análise de amostras gasosas [48] | 117 |
| Tabela 25-Poder calorífico médio por ensaio | 119 |
| Tabela 26-Poder calorífico e eficiência de gaseificação a frio..... | 121 |
| Tabela 27-Resultados globais do processo de gaseificação..... | 122 |
| Tabela 28-Resultados da modelação e média do syngas produzido para a composição do gás a 1023,15 K (750 °C)..... | 129 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 29-Resultados da modelação e média do syngas produzido para a composição do gás a 1073,15 K (800 °C)..... | 130 |
| Tabela 30-Resultados da modelação e média do syngas produzido para a composição do gás a 1123,15 K (850 °C)..... | 130 |
| Tabela 31-Poder calorífico da modelação e média dos gases gerados..... | 133 |
| Tabela 32- Poder calorífico e eficiência de gaseificação da simulação do modelo..... | 135 |
| Tabela 33-Resultados da simulação alterada..... | 138 |
| Tabela 34-Valores da análise termogravimétrica para amostra 1 em atmosfera inerte..... | 149 |
| Tabela 35- Valores da análise termogravimétrica para amostra 2 em atmosfera inerte..... | 149 |
| Tabela 36- Valores da análise termogravimétrica para amostra 3 em atmosfera inerte..... | 150 |
| Tabela 37- Valores da análise termogravimétrica para amostra 4 em atmosfera inerte..... | 150 |
| Tabela 38- Valores da análise termogravimétrica para amostra 5 em atmosfera inerte..... | 151 |
| Tabela 39-Valores da análise termogravimétrica para amostra 1 em atmosfera oxidativa..... | 153 |
| Tabela 40-Valores da análise termogravimétrica para amostra 2 em atmosfera oxidativa..... | 153 |
| Tabela 41-Valores da análise termogravimétrica para amostra 3 em atmosfera oxidativa..... | 154 |
| Tabela 42-Valores da análise termogravimétrica para amostra 4 em atmosfera oxidativa..... | 154 |
| Tabela 43-Valores da análise termogravimétrica para amostra 5 em atmosfera oxidativa..... | 155 |
| Tabela 44-Quantidade C,H,N para a amostra 1..... | 157 |
| Tabela 45-Quantidade C,H,N para a amostra 2..... | 157 |
| Tabela 46-Quantidade C,H,N para a amostra 3..... | 158 |
| Tabela 47-Quantidade C,H,N para a amostra 4..... | 158 |
| Tabela 48-Quantidade C,H,N para a amostra 5..... | 159 |
| Tabela 49-Quantidade oxigénio para a amostra 1..... | 159 |
| Tabela 50-Quantidade oxigénio para a amostra 2..... | 160 |
| Tabela 51-Quantidade oxigénio para a amostra 3..... | 160 |
| Tabela 52-Quantidade oxigénio para a amostra 4..... | 161 |
| Tabela 53-Quantidade oxigénio para a amostra 5..... | 161 |
| Tabela 54-Resultados da análise do syngas para as amostra 1 e 2..... | 163 |
| Tabela 55-Resultados da análise ao syngas para as amostra 3 e 4..... | 164 |
| Tabela 56-Resultados da análise ao syngas para as amostra 5 e 6..... | 165 |
| Tabela 57-Resultados da análise ao syngas para as amostra 7 e 8..... | 166 |
| Tabela 58-Resultados da análise ao syngas para as amostra 9 e 10..... | 167 |
| Tabela 59-Resultados da análise ao syngas para as amostra 11 e 12..... | 168 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 60-Resultados da análise ao syngas para as amostra 13 e 14..... | 169 |
| Tabela 61-Resultados da análise ao syngas para as amostra 15 e 16..... | 170 |
| Tabela 62-Resultados da análise ao syngas para as amostra 17 e 18..... | 171 |

Índice de Esquemas

| | |
|--|----|
| Esquema 1-Processos utilizados na extracção de azeite [7] | 9 |
| Esquema 2-Sistema de extracção por prensas [7,8] | 15 |
| Esquema 3-Lagar de três fases: Sistema de extracção contínuo de 3 fases [7,8] | 16 |
| Esquema 4-Lagar de duas fases: Sistema de extracção contínuo de 2 fases [7,8] | 17 |
| Esquema 5- Principais técnicas de conversão de biomassa [20] | 29 |
| Esquema 6-Processos de conversão termoquímica [4, adaptado] | 30 |
| Esquema 7-Produtos energéticos provenientes da pirólise. [4] | 33 |
| Esquema 8-Reacções que ocorrem no processo de liquefação hidrotérmica [15]..... | 35 |
| Esquema 9- Produção de biogás [15]..... | 37 |
| Esquema 10-Produção de biodiesel e glicerina. [4] | 38 |
| Esquema 11- Classificação de gaseificadores [5, Adaptado] | 44 |
| Esquema 12- Central de gaseificação de biomassa da ESTG, IPPortalegre [49,adaptado]..... | 89 |

1. INTRODUÇÃO

O Homem, desde cedo aprendeu a utilizar os vários recursos ao seu dispor para poder melhorar a sua qualidade de vida e aumentar a sua segurança. Aprendeu a dominar o fogo e o combustível que o originava. Até há bem pouco tempo, o Homem utilizava essencialmente a biomassa nativa para satisfazer as suas muitas das suas necessidades energéticas, contudo desde a revolução industrial surgiu um grande interesse nos combustíveis fósseis como o carvão, petróleo e gás. Estes combustíveis apresentam características muito interessantes, como a sua elevada densidade energética e grande versatilidade. Embora os combustíveis fósseis apresentem grande potencial energético não são considerados renováveis, uma vez que demoram milhões de anos para se formar a partir da biomassa. A sua combustão acrescenta dióxido de carbono à atmosfera, que até aí se encontrava armazenado na forma de combustível, dando assim origem ao chamado efeito de estufa. [1]

A utilização combustíveis fósseis representa ainda, no início do século XXI, cerca de 80% de toda a energia produzida no Mundo. Assim, torna-se imperativo aproveitar outras formas de energia que a Natureza coloca à disposição, para poder evitar a enorme libertação, que está a ocorrer, de gases com efeito de estufa que à partida deveriam manter-se retidos sobre a forma de combustíveis fósseis. A Figura 1 apresenta o fornecimento total de energia primária no Mundo, em 2004, equivalendo a 470EJ (EJ=exa joule= 10^{18}). [2,3]

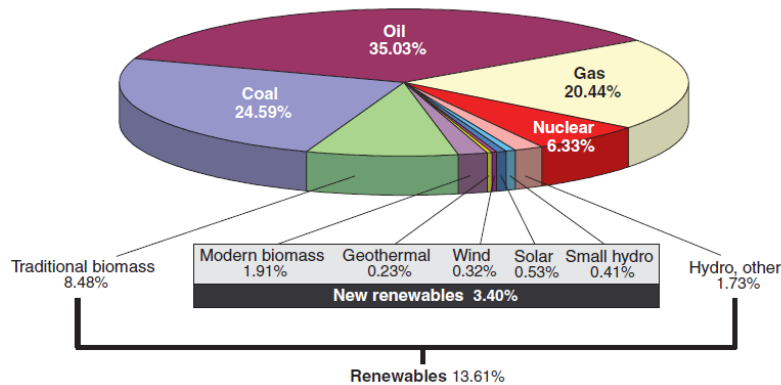


Figura 1 - Fornecimento total de energia primária no Mundo (2004) [3]

É possível observar que embora as energias renováveis obriguem a um investimento mais elevado e pouco atractivo economicamente já têm uma cota de mercado, sendo espectável que esta cota venha a aumentar nas próximas décadas, resultado da crescente preocupação ambiental e escassez de outras formas de energia. A biomassa “tradicional”(traditional biomass) apresentada difere da biomassa “moderna”(modern biomass) pois é utilizada de forma primitiva e não

sustentável, pelas populações carentes de África, Ásia e partes da América Latina. A biomassa “moderna” é utilizada de forma sustentável produzindo energia na forma de electricidade ou carvão vegetal. A fracção de biomassa utilizada em diferentes regiões do Mundo (tradicional e moderna) varia muito, dependendo do seu estado de desenvolvimento, desde 2% nos países da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico) até 60% em certas regiões de África.**[2,3]**

Devido à crescente procura de combustíveis fósseis, à sua escassez, instabilidade política nas zonas de extracção e a uma enorme dependência dos mesmos, como é possível observar na Figura 1, é necessário aproveitar outros recursos que até ao momento não foram utilizados. Existem várias formas de utilizar/aproveitar energias ambientalmente correctas, também designadas por energias renováveis. São consideradas energias renováveis todo o tipo de energia que é fornecida de forma contínua, como é o caso da energia solar, do vento, da energia das ondas, marés, geotérmica e energias que possam iniciar o seu ciclo novamente após o fim do seu ciclo energético, como é o caso da energia hídrica e a biomassa. **[2,3]**

Tem-se vindo a observar nos últimos anos, um interesse crescente em utilizar a biomassa como fonte de energia. Poderão ser apontadas várias razões para o crescente interesse na mesma, são exemplos: o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de energia mais eficientes, renovadas técnicas de plantação e produção com baixos custos, o excesso na produção de alguns sectores agrícolas e o abandono de zonas rurais, permitindo uma plantação em larga escala. Poderá também se considerar como uma vantagem da biomassa, a sua existência como um recurso natural e abundante em muitos países, permitindo assim alguma independência energética e ainda a possibilidade de, se bem escolhida, da biomassa restaurar alguma degradação existente nos solos.**[1]**

Existem vários tipos de tecnologias de conversão de biomassa para aplicação em pequena e grande escala, estão incluídos processos como a gaseificação, a produção de calor e electricidade (cogeração), a recuperação de energia dos resíduos sólidos urbanos, o biogás proveniente de aterros sanitários e os biocombustíveis para aplicação no sector dos transportes. **[4]**

No domínio da biomassa existem alguns desenvolvimentos bastante importantes como é o caso da indústria dos biocombustíveis. Este desenvolvimento passa pela utilização de culturas para fins energéticos, como é o caso da aplicação da cana-de-açúcar para a produção de etanol ou a aplicação de oleaginosas para a produção de biodiesel. Considera-se como uma plantação ideal para fins energéticos, aquela que apresenta as seguintes características: uma produção máxima por unidade de área sobre a forma de matéria seca; um baixo fornecimento energético; baixos custos, associados à plantação, manutenção e colheita; o mínimo de contaminantes possíveis e baixos

requisitos nutricionais. Estas características irão depender fortemente do tipo de solo e clima onde está a plantação, sendo o consumo de água um aspecto muito importante e até restritivo em muitos locais do Mundo. Embora este tipo de tecnologia seja ambientalmente mais correcta, polui menos e é renovável e economicamente atraente é necessário proceder com alguma precaução de modo a não substituir zonas de plantação de alimentos por culturas energéticas. **[1,5]**

Além dos biocombustíveis apresenta-se outra vertente de aplicação da biomassa bastante promissora, a gaseificação. Esta pode permitir a co-produção de múltiplos produtos, inclusive electricidade, combustíveis líquidos, produtos químicos e minimizar a produção de grandes quantidades de resíduos agroindustriais ou florestais. O processo de gaseificação, geralmente, envolve a produção de gás sintético (composto por monóxido de carbono e hidrogénio e pode ser designado por gás de síntese ou syngas) que pode ser utilizado em turbinas a gás de alta eficiência e na produção de uma variedade de produtos químicos sintéticos ou combustíveis. Esta tecnologia pode ainda ser vantajosa, em pequena escala, para zonas isoladas onde é necessária energia, quer na forma de calor ou de electricidade. **[3]**

No ano de 2005 o Mundo consumiu cerca de 493EJ (EJ=exajoule= 10^{18}) na forma de energia primária, sendo que destes apenas 10% (48EJ) foram fornecidos recorrendo a biomassa. Esta energia foi, na sua maioria, consumida recorrendo à combustão na forma de estilhas de madeira, com uma baixa eficiência, no caso de países em desenvolvimento. Apenas cerca de 4,6EJ foram produzidos em centrais de biomassa modernas. **[6]**

Em 2006, foram produzidos 50 biliões de litros de etanol, sendo a grande maioria produzidos nos EUA e Brasil, e cerca de 5,4 biliões de litros de biodiesel, principalmente na Europa, produzindo estas duas energias em conjunto cerca de 1,4 EJ. Quase todo o combustível líquido proveniente de plantações é originado, no caso do milho, nos EUA, no caso do açúcar, no Brasil, e no caso de óleo de sementes, na Europa. Embora exista perspectiva de crescimento para este tipo de combustível é de esperar um limite desta tecnologia, pois concorre com a produção de alimentos. Por outro lado, apenas é usada biomassa celulósica para alimentar caldeiras, para produção de electricidade ou geração de calor. **[6]**

Quanto ao futuro da energia proveniente da biomassa, existem vários cenários possíveis sendo atribuída à biomassa um intervalo entre os 125 e os 760EJ em 2050, pelo Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas. Embora este intervalo apresente pouca certeza pode-se afirmar que no ano de 2050 a produção de energia através de biomassa irá crescer muito em relação ao valor actualmente registado de 4,6EJ, sendo a biomassa celulósica o principal combustível utilizado. **[6]**

1.1 Objectivos do Trabalho

Este trabalho começa por fazer uma abordagem aos principais tipos de gaseificadores de biomassa bem como às suas características. O trabalho prossegue com o uso de um lote de bagaço de azeitona num ensaio de gaseificação. Pretende-se caracterizar totalmente a biomassa utilizada, no caso bagaço de azeitona, de forma a comparar os resultados obtidos laboratorialmente com outros valores já publicados. Serão apresentadas as condições e os resultados obtidos em nove ensaios de gaseificação em pequena escala na central de gaseificação de biomassa da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre. Cada ensaio tem condições de funcionamento diferentes, como por exemplo a temperatura de operação ou a quantidade de biomassa fornecida. São recolhidas duas amostras de gás de síntese por ensaio de modo a garantir a reproductibilidade e aumentar o grau de confiança nos resultados. Estes ensaios têm como principal objectivo fornecer informação sobre a produção de gás de síntese e respectivo poder calorífico utilizando bagaço de azeitona de um lagar tradicional (sistema de prensa).

É também objectivo deste trabalho criar um modelo matemático de previsão da produção de gás bem como o seu poder calorífico tendo em conta as condições de operação esperadas, as principais reacções químicas e a análise elementar da biomassa.

Poderá também ser considerado como objectivo a valorização de um resíduo ou subproduto da indústria de extracção do azeite, uma vez que as quantidades anuais geradas são significativas.

1.2 Indústria de extracção de azeite

1.2.1 Azeites e Óleo Comercializado

A plantação de oliveiras é considerada como uma das mais antigas a ser realizada pelo Homem com o intuito de aproveitar o fruto, a azeitona. O habitat onde a oliveira apresenta melhor adaptação é, tipicamente, entre as latitudes de 30° e 45°, quer no hemisfério Norte como no Sul, e em zonas de Verão seco e quente. [7]

Inicialmente, o azeite era utilizado não só para confeccionar alimentos mas também em iluminação, na medicina tradicional e em diversas técnicas de massagem. O azeite ficou conhecido como essencial para a saúde e tornando-se parte do regime alimentar, sendo hoje bastante apreciado em todo o Mundo pelas suas capacidades organopléticas, sendo comprovado por estudos científicos na prevenção e tratamento de algumas doenças como o colesterol, diabetes, doenças cardiovasculares, entre outras. [8]

Actualmente existe um grande número de países, por todo o Mundo, que produzem azeite por todo o Mundo, no entanto, a sua grande concentração encontra-se na região do mediterrâneo, onde as condições de desenvolvimento da oliveira são bastante adequadas. Entre estes países destacam-se a Espanha, Tunísia, Itália, Grécia, Turquia, Marrocos, Síria e Portugal, como é possível observar pela Figura 2. [9]

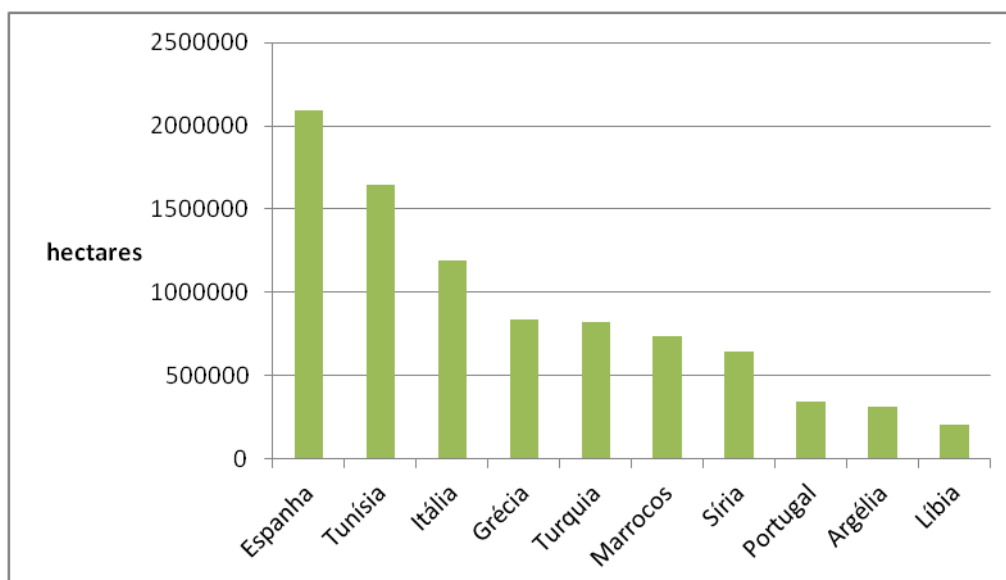


Figura 2 - Distribuição de olival dos 10 principais produtores Mundiais de azeitona, em hectares. [9]

As Figuras seguintes mostram a produção de azeite bem como a produção de azeitona em Portugal e no Mundo. Os dados apresentados nas Figuras abaixo têm como fonte a base de dados estatística da *Food and Agriculture Organization of the United Nation* (FAO-FAOSTAT). [9]

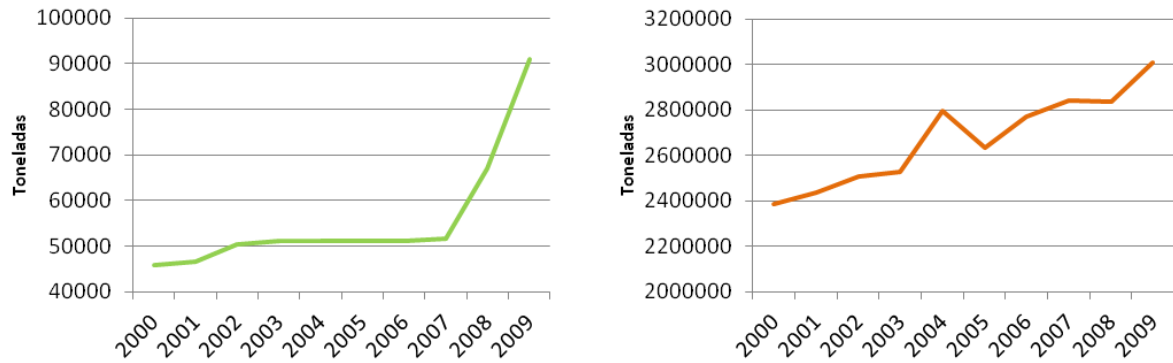


Figura 3 - Produção de Azeite em a) Portugal e no b) Mundo [9]

É possível perceber pela Figura 3 que embora exista a nível mundial um crescimento contínuo, à excepção do ano de 2004, provavelmente devido ao fornecimento de valores por parte de alguns países que não o fazem normalmente, o crescimento em Portugal apresentava-se praticamente estagnado até ao ano de 2007. Nos anos seguintes assiste-se a um rápido crescimento da produção de azeite provavelmente devido ao investimento Espanhol nesta indústria.

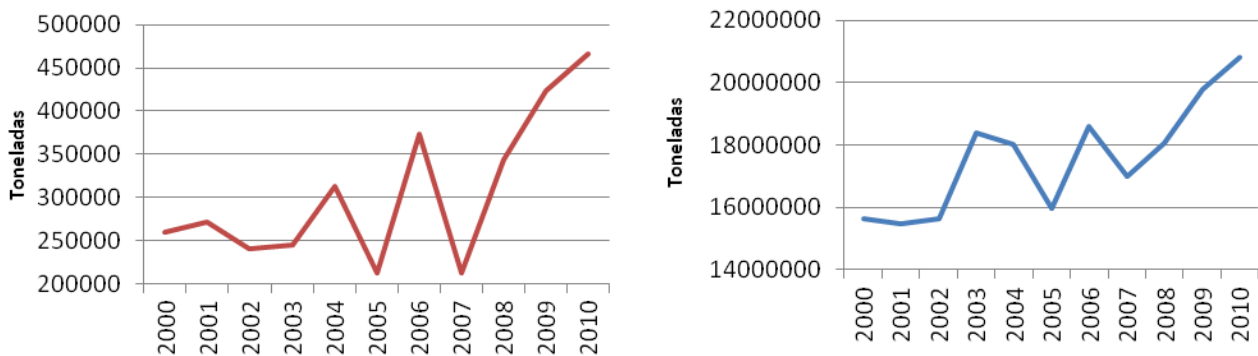


Figura 4 - Produção de Azeitona em a) Portugal e no b) Mundo [9]

Quanto à produção de azeitona, ver Figura 4, esta apresenta alguma oscilação ao longo dos anos quer a nível Mundial quer ao nível nacional. Este tipo de oscilação pode ser devida principalmente às condições climáticas, sendo de notar o aparente crescimento constante nos últimos anos, tentando desta forma satisfazer o consumo crescente de azeite.

Como foi dito anteriormente, a indústria do azeite está a sofrer um aumento quer ao nível da produção de azeite quer ao nível da produção de azeitona, em Portugal e no Mundo. No entanto, é necessário ter em conta que para produzir um litro de azeite é necessário, dependendo do processo

de extracção implementado, processar entre 5200 e 8000 azeitonas. Quanto à designação de azeite de oliveira, apenas pode ser considerado aquele que foi produzido exclusivamente da azeitona, não sendo possível denominar outras substâncias como óleos extraídos por solventes ou reesterificação nem misturas com outros tipos de óleos. [7,10]

Na actualidade, os processos tradicionais de processamento da azeitona deram lugar a processos mais modernos que utilizam a variação da pressão e da temperatura para melhorarem o rendimento da extracção de azeite. Com a alteração do processamento foi necessário criar referências de modo a distinguir os vários tipos de azeites e óleos produzidos. Assim e segundo o regulamento (CE) n.º 1513/2001 do conselho de 23 de Julho de 2001, definem-se os seguintes produtos: [11]

“1. Azeites virgens

Azeites obtidos a partir do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros processos físicos — em condições que não alterem o azeite — e que não tenham sofrido outros tratamentos além da lavagem, da decantação, da centrifugação e da filtração, com exclusão dos azeites obtidos com solventes, com adjuvantes de acção química ou bioquímica ou por processos de reesterificação e de qualquer mistura com óleos de outra natureza.

Estes azeites são exaustivamente classificados e descritos do seguinte modo:

a) Azeite virgem extra

Azeite virgem com uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 0,8 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

b) Azeite virgem

Azeite virgem com uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 2 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

c) Azeite lampante

Azeite virgem com uma acidez livre, expressa em ácido oleico, superior a 2 g por 100 g e/ou com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

2. Azeite refinado

Azeite obtido por refinação de azeite virgem, com uma acidez livre expressa em ácido oleico não superior a 0,3 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

3. Azeite — contém exclusivamente azeite refinado e de azeite virgem

Azeite constituído por loteamento de azeite refinado e de azeite virgem, com exclusão do azeite lampante, com uma acidez livre expressa em ácido oleico não superior a 1 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

4. Óleo de bagaço de azeitona bruto

Óleo obtido de bagaço de azeitona por tratamento com solventes ou por processos físicos ou óleo correspondente, com excepção de determinadas características, a um azeite lampante, com exclusão dos óleos obtidos por processo de reesterificação e de qualquer mistura com óleos de outra natureza, e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

5. Óleo de bagaço de azeitona refinado

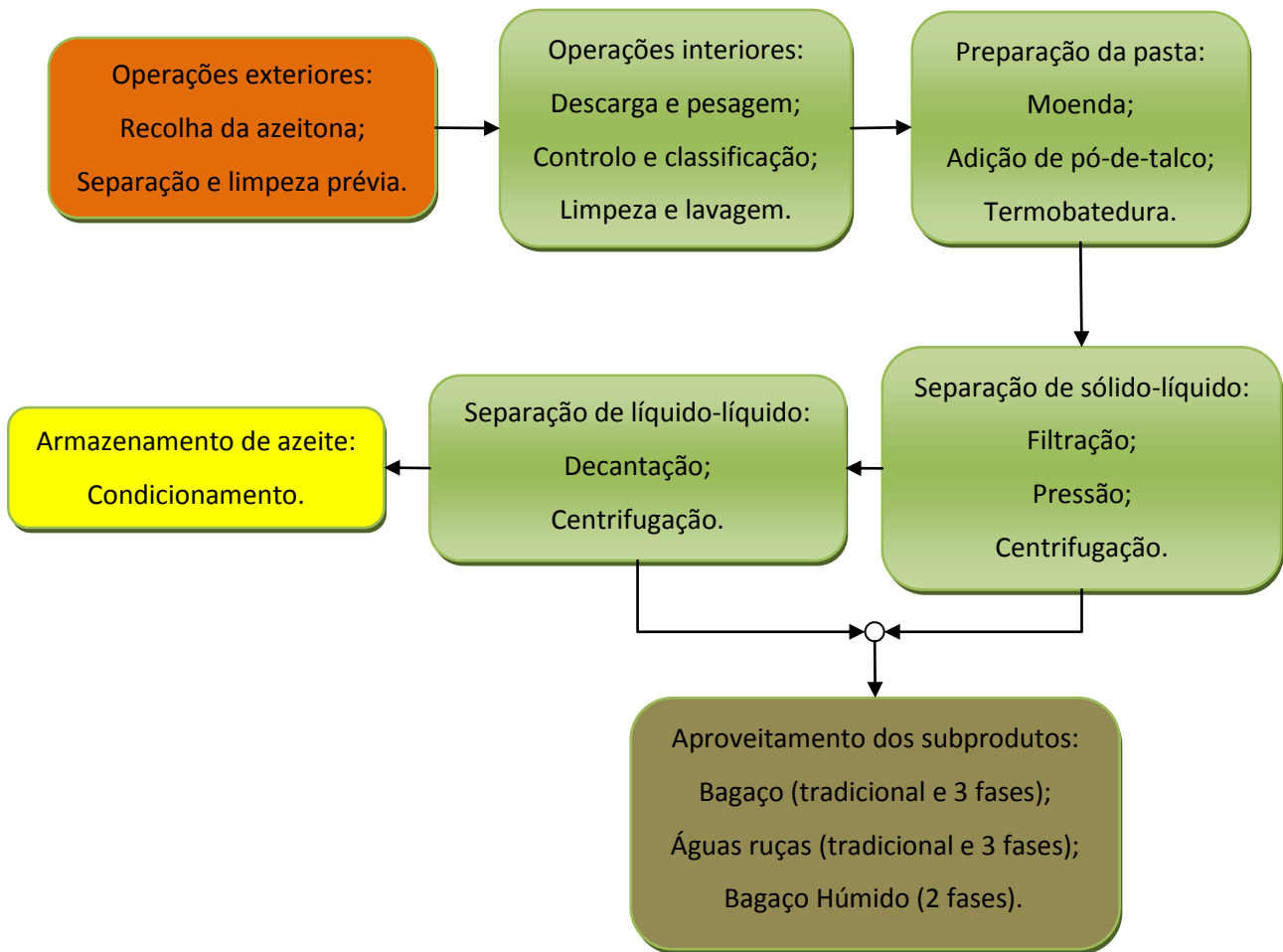
Óleo obtido por refinação de óleo de bagaço de azeitona bruto, com uma acidez livre expressa em ácido oleico não superior a 0,3 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

6. Óleo de bagaço de azeitona

Óleo constituído por loteamento de óleo de bagaço de azeitona refinado e de azeite virgem, com exclusão do azeite lampante, com uma acidez livre expressa em ácido oleico não superior a 1 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.” [11]

1.2.2 Processo de extracção de azeite

O processo de produção de azeite é um processo que existe há muitos anos e, embora grande parte dos processos possam ser diferentes e mais eficientes, a base de extracção do azeite ainda é a mesma. Esta extracção é composta por uma série de processos desde os mais simples, como a apanha e limpeza da azeitona, até aos processos mais complexos de controlo de temperatura na batedeira ou a centrifugação. O esquema 1 indica os principais processos envolvidos na extracção do azeite.



Esquema 1-Processos utilizados na extracção de azeite [7]

O processo de produção de azeite inicia-se após o momento da apanha da azeitona, e esta deve ser colhida quando se encontra no seu ponto de amadurecimento óptimo, ou seja, no momento onde a percentagem de azeite é máxima e as características do azeite são as pretendidas. Neste tipo de processos o tempo de actuação é essencial, uma vez que após a apanha a azeitona começa a sofrer processos físicos, químicos e biológicos que vão prejudicar a qualidade do azeite. Na limpeza da azeitona é necessário retirar todos os corpos estranhos ao processo de modo a não prejudicar as características organolépticas do produto final. Assim, são utilizados processos de remoção de materiais menos pesados que a azeitona recorrendo a equipamentos de limpeza por ar, para materiais mais pesados recorrendo a equipamentos de lavagem e solubilização da azeitona. [7]

1.2.2.1 Preparação da extracção do azeite

Para se conseguir retirar o azeite de forma contínua e sem alteração das características do mesmo é necessário recorrer aos seguintes processos: Moenda e Termobatedura.

1.2.2.1.1 Moenda

O primeiro passo necessário para extrair o azeite é designado por moenda, este processo consistem em destruir a estrutura vegetal da azeitona de modo a facilitar a libertação de partículas de azeite, estas partículas vão agregando-se formando gotas de tamanhos variáveis. Estas gotas entram em contacto com a fase aquosa da pasta, pasta esta constituída, essencialmente, pela água libertada pela azeitona existente na moenda. Este processo ocupa um lugar muito importante na extracção do azeite, pois apresenta uma influência directa nas restantes operações que lhe seguem, são elas: a termobatedura, extracção do azeite e principalmente o rendimento (quantidade) e a qualidade do azeite. Se a moenda for pouco eficiente, isto significa que é mais difícil retirar o azeite e, por conseguinte, criar a pasta e realizar a centrifugação. [7]

1.2.2.1.2 Termobatedura

A batedura é utilizada para reunir as partículas de azeite criadas na fase da moenda. Este equipamento permite bater de forma lenta e contínua a massa que contém pó-de-talco, de modo a criar partículas de azeite com dimensões maiores às obtidas na moenda. Permite também iniciar a separação entre a fase sólida e aquosa. O pó-de-talco é utilizado para recolher mais facilmente partículas de azeite das azeitonas dilaceradas, esta substância é a única a ser permitida no processo de extracção de azeite uma vez que é natural e não interfere nas características do azeite. O pó-de-talco torna-se parte integrante do bagaço de azeitona. No final da batedura, temos a chamada emulsão que não é mais que a pasta contendo oxigénio dissolvido. As batedeiras possuem ainda um sistema de aquecimento que permite aquecer a pasta de modo a tornar o azeite menos viscoso e assim recolher maior quantidade de azeite no processo. Este sistema possui um fluido que é circulado por uns tubos internos à batedeira que aquecem a pasta. No entanto, este tipo de sistemas não pode aquecer a pasta a mais de 25º C uma vez que prejudica, bastante, a qualidade do azeite. [7]

1.2.2.2 Separação Sólido-líquido

A etapa seguinte é onde ocorre a principal separação do azeite da massa criada anteriormente e é designada por separação sólido – líquido. Esta separação pode ser conseguida recorrendo a de três processos: a filtração selectiva; extracção por pressão e extracção por centrifugação da pasta.

1.2.2.2.1 Filtração selectiva

Este tipo de separação ocorre dentro da batedeira, recolhendo o azeite que se encontra na superfície da pasta, também conhecido como azeite sobrenadante. Este tipo de filtração é utilizada com o objectivo de recolher um azeite com uma qualidade superior em relação ao obtido por centrifugação ou pressão. O azeite recolhido neste processo apresenta uma maior estabilidade, menor número de peróxidos e qualidades organolépticas (cor, sabor e aroma) muito superiores. [7]

1.2.2.2.2 Extracção por pressão

Este tipo de separação é utilizada em lagares menos evoluídos uma vez que o seu rendimento é menor e a pressão necessária para recolher o azeite é bastante elevada. Este sistema utilizada prensas hidráulica e filtros redondos (designados por capachos), em cada prensa é utilizada uma grande coluna de filtros e entre cada dois filtros é colocada uma porção de pasta. Estes filtros devem ser capazes de escoar o azeite e reter a restante pasta, este processo é afectado: pela velocidade de prensagem; pelo tempo de prensagem; pela pressão; pelas condições dos filtros e pela distribuição da pasta. [7]

1.2.2.2.3 Extracção por centrifugação

Este tipo de separação é comumente utilizada em lagares modernos pois é aquela que apresenta melhor rendimento de forma contínua. A pasta é introduzida continuamente pelo eixo da centrifugadora e os sólidos são removidos continuamente pelas paredes da mesma. Qualquer instalação de extracção de azeite que utilize um processo de extracção por centrifugação tem como equipamento fundamental uma centrifugadora horizontal. Esta é composta essencialmente por rotor cónico e um raspador helicoidal oco que gira coaxialmente dentro do rotor a velocidade diferente deste. A pasta ao ser submetida à força centrífuga separa-se em fase sólida, que é retida dentro do

rotor e removida pelo raspador, a fase líquida (azeite e fase aquosa) são retirados por condutas diferentes devida à diferença de densidade. [7]

1.2.2.3 Separação Líquido – Líquido

O líquido obtido nas prensas não é apenas azeite mas sim uma mistura deste com água proveniente da própria azeitona e azeite. Esta mistura aquosa transporta também alguma quantidade de sólidos suspensos, que não foram retidos no lugar adequado. A sua constituição geral pode ser considerada como 30% de azeite, 60 % de fase aquosa e o restante em partículas suspensas. Esta mistura aquosa é gerada devido ao tipo de centrifugadoras utilizadas e dos seus sistemas de diafragmas. Para se obter um azeite de qualidade bastante elevada é necessário utilizar sistemas que permitam separar as três fases (azeite, fase aquosa e sólidos) do modo mais eficiente possível. Os sistemas que existem actualmente para a separação líquido-líquido são a decantação natural, a centrifugação e um sistema composto pelos dois sistemas. [7]

1.2.2.3.1 Decantação

Este tipo de separação é, desde há muito tempo, utilizado para a separação do azeite das águas ruças, utiliza como princípio base a diferença de densidades entre as duas principais substâncias. O azeite apresenta uma densidade entre 0,915 e 0,918 e às águas ruças entre 1,015 e 1,086. Este tipo de decantação natural ocorre em depósitos que estão interligados permitindo refinar o processo, este processo tem como factores essenciais ao seu bom funcionamento a temperatura, limpeza, adição de água (para permitir a separação das fases de forma mais distinta) e o tempo. [7]

1.2.2.3.2 Centrifugação

No caso de instalações de grandes dimensões onde o tempo e o espaço utilizados no processo são muito importantes torna-se necessário reduzir o tempo do processo de decantação natural. É necessário criar sistemas mais rápidos e que apresentem um grau de eficiência bastante satisfatório comparando com a decantação natural. Outro dos factores a ter em conta quando se fala de decantação natural é a fermentação que ocorre naturalmente e a alteração da qualidade final do azeite (acidez tem tendência a aumentar). Devido a todas estas desvantagens são utilizados sistemas de centrifugação que permitem que o sistema funcione de forma rápida e contínua. O sistema utilizado para realizar este processo de centrifugação é designado por centrifugação de

pratos. É, assim possível, com a adição de uma pequena porção de água limpar o azeite, sendo que a água extraída desse processo sofre novamente o mesmo processo noutra local para recuperar algum azeite que aí exista. Os factores a ter em conta neste tipo de operação são: a temperatura, a homogeneidade do líquido a centrifugar, o caudal de alimentação, o tempo de trabalho entre descargas e o caudal de água de adição. [7]

1.2.2.4 Armazenamento

Por último, o azeite deve ficar armazenado no máximo até ao início da campanha de azeite seguinte de modo a não perder as suas características, sendo preferível comercializa-lo o mais rapidamente possível. O seu armazenamento deve ser feito em locais que consigam manter a temperatura entre os 15 e 18 °C. [7]

1.2.3 Tipos de lagares

Embora todos os tipos de lagares tenham como objectivo a produção de azeite, existem alguns processos semelhantes e outros completamente distintos. Os processos semelhantes ocorrem até à fase da batedura, sendo que, após este processo os diferentes tipos de lagares apresentam processos diferentes no processamento da pasta produzida. [7,10]

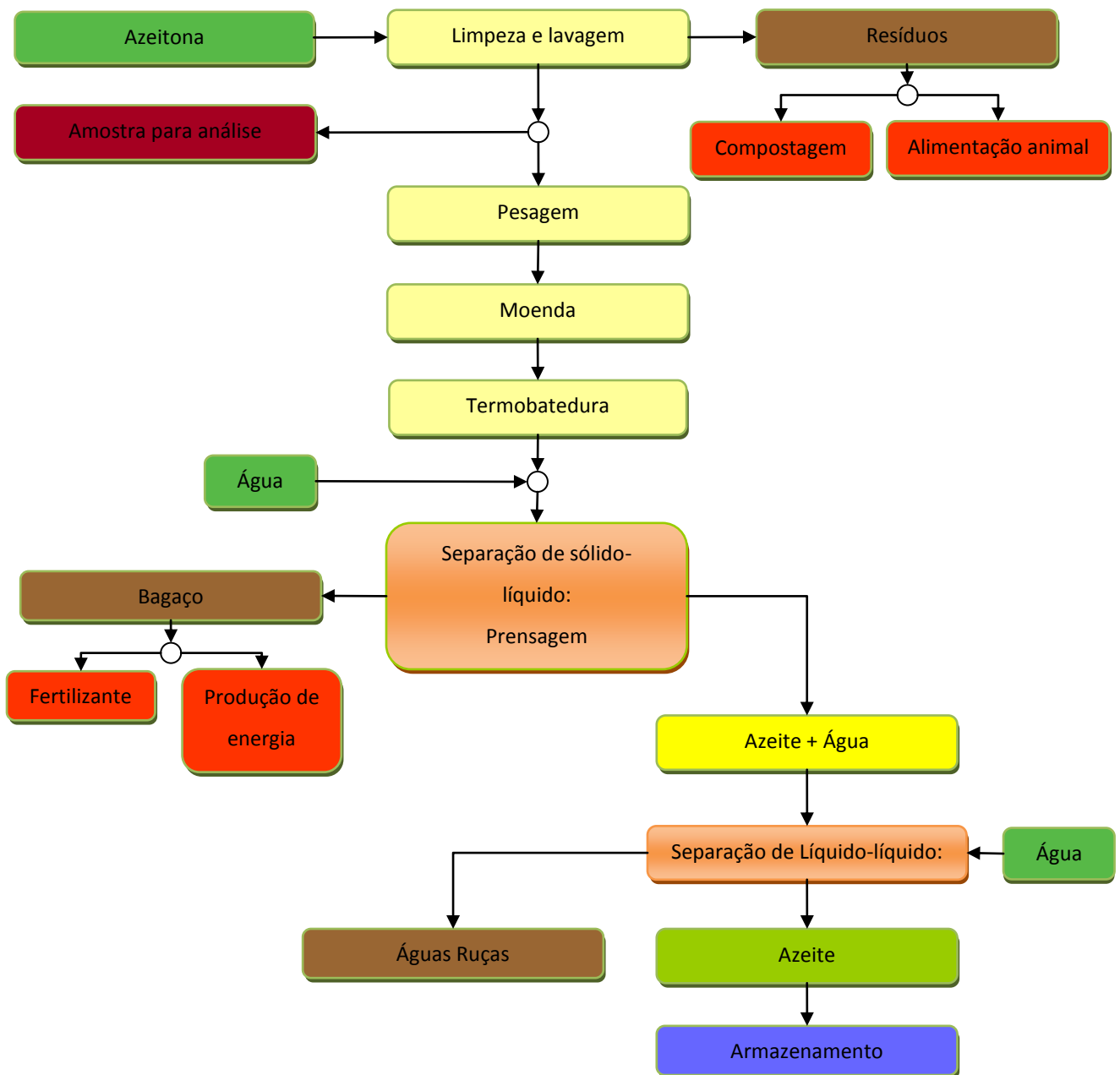
A principal razão para a existência de vários tipos de lagares prende-se com a necessidade de tornar o processo contínuo, com maior capacidade e velocidade de processamento (evitando que a azeitona e, conseqüentemente, o azeite se degradem), maior rendimento e menor produção de resíduos. Com base nestas necessidades os sistemas apresentaram uma evolução, sendo considerado como o primeiro tipo de lagar utilizado em larga escala o lagar tradicional, ou seja o lagar que utiliza prensas para permitir extrair o azeite da pasta produzida. Este tipo de lagar utiliza filtros que permitem extrair o azeite, aplicando uma elevada pressão, sem que a pasta se desloque; por vezes é utilizada água para aumentar a extracção de azeite. Estes lagares têm a possibilidade de processar cerca de 8-10 toneladas de azeitona por dia. [7,10]

O segundo tipo de lagar, o lagar de três fases, surgiu da necessidade de tornar o processamento contínuo, menos moroso e com menor mão-de-obra, devido ao crescente consumo de azeite. Este lagar apresenta como alterações face ao processo tradicional a extracção de azeite de forma contínua e mais eficiente recorrendo a equipamentos de centrifugação, também designados por *decanter*s. Neste processo são utilizados dois tipos de centrifugadoras, a centrifugadora

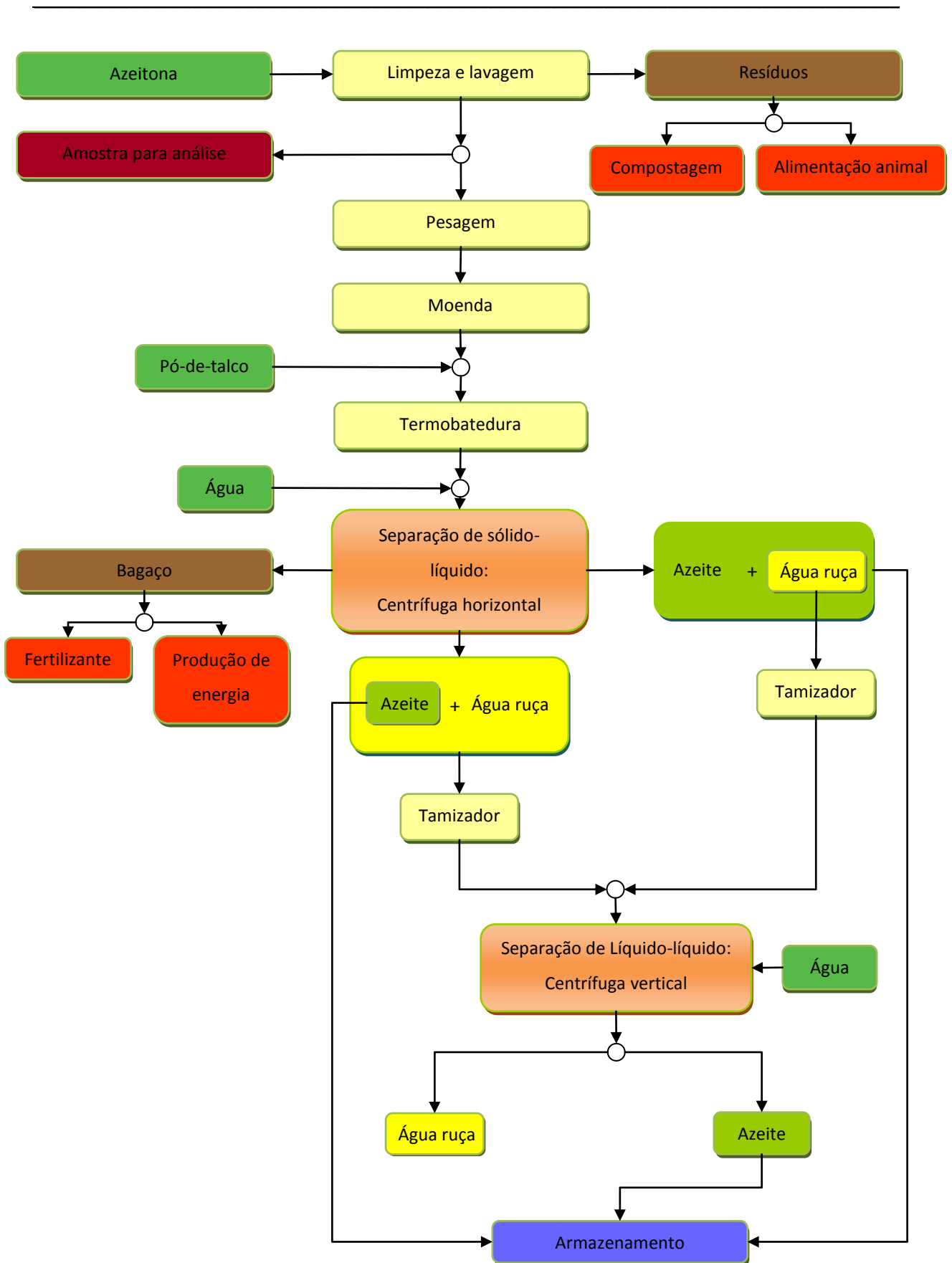
horizontal, que separa o bagaço do azeite e da água e a centrífugadora vertical que realiza a separação entre o azeite e a água. Este tipo de lagar apresenta maior capacidade de processamento de azeitona, entre 30-32 toneladas por dia, necessitando para isso de consumir mais 50% de água que os lagares de prensas, gerando assim um maior volume de efluentes líquidos por unidade de massa processada, designados por águas ruças. **[7,10]**

Por último surgiu o lagar de duas fases, cuja principal diferença do lagar de três é produzir apenas um resíduo, designado por bagaço húmido. Este processo é possível recorrendo a um tipo de *decanters* que funciona sem o fornecimento de água quente, com o objectivo de reduzir a água ruça, para que ocorra o processo de separação. Resultando assim, num processo com uma produção muito reduzida de água residual e apenas com uma pequena produção de água proveniente da própria azeitona. Esta água é retirada do processo e adicionada ao bagaço, passando-se a designar o resíduo por bagaço húmido (55 a 70% de humidade). Como grande vantagem, este sistema gera um reduzido volume de efluente líquido, produz azeite com maior estabilidade e melhores características organolépticas com um menor consumo de água e energia, relativamente ao sistema de três fases. No entanto, apresenta uma grande desvantagem, pois gera grande quantidade de bagaço húmido, entre 800 e 950 kg por 1000 kg de azeitona. **[7,10]**

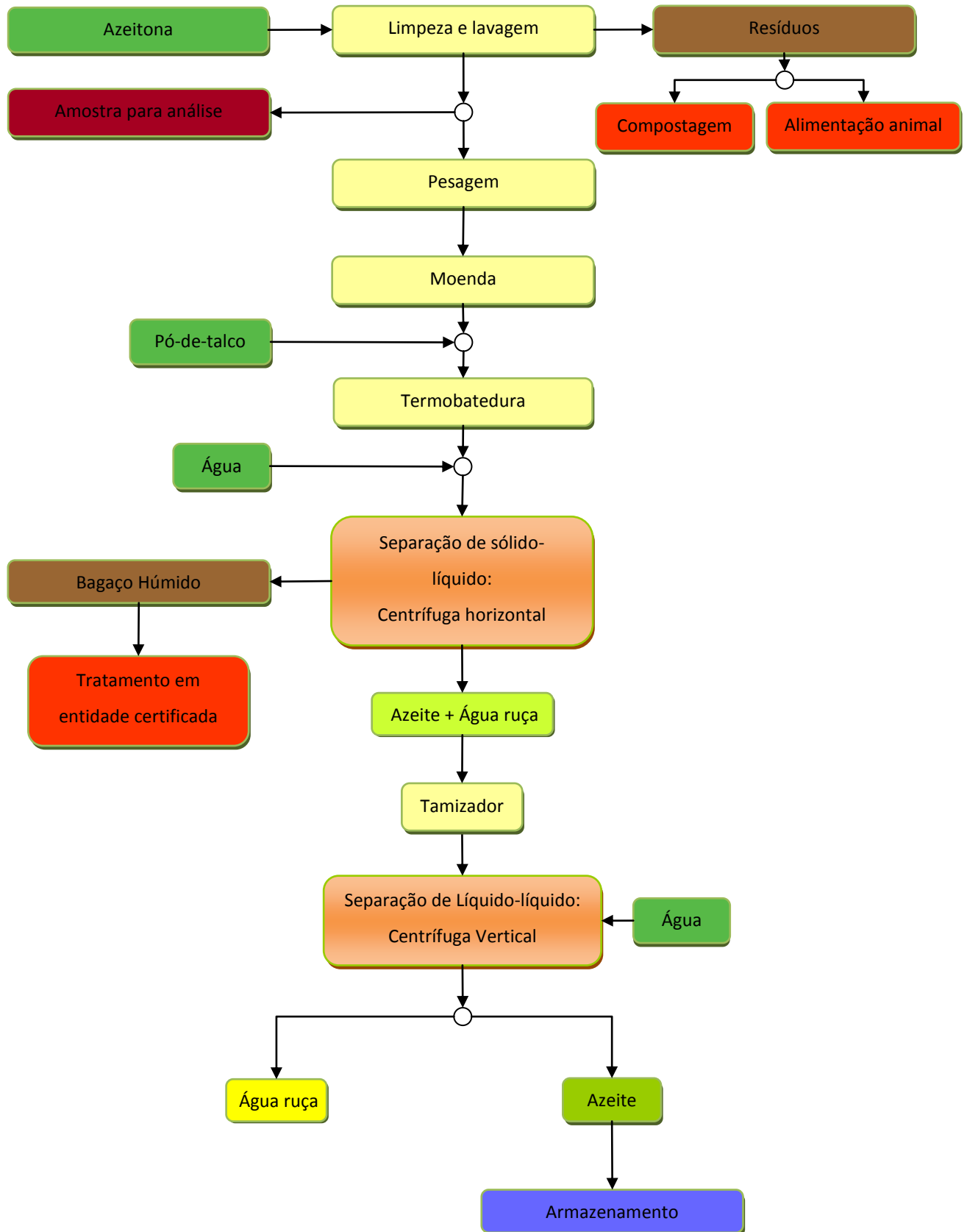
Apresenta-se de seguida os três esquemas (2,3 e 4) que definem de forma genérica os processos de extracção aplicados aos lagares referidos anteriormente.



Esquema 2-Sistema de extracção por prensas [7,8]



Esquema 3-Lagar de três fases: Sistema de extracção contínuo de 3 fases [7,8]



Esquema 4-Lagar de duas fases: Sistema de extracção contínuo de 2 fases [7,8]

Actualmente existem vários tipos de lagares em funcionamento pelo país, como se apresenta na Figura 5.

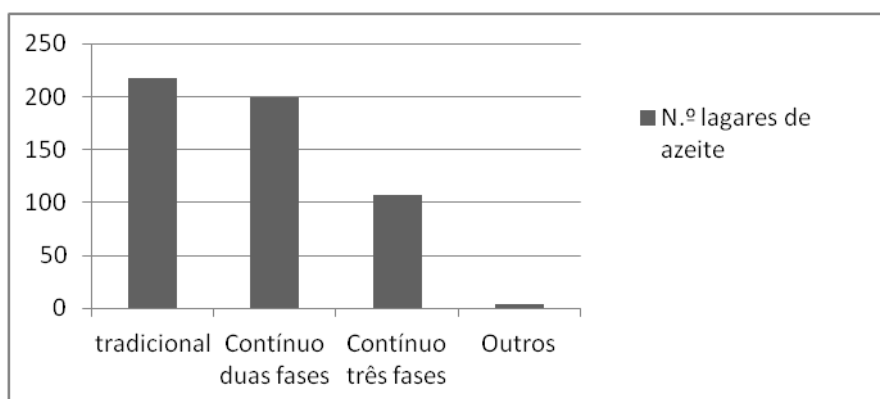


Figura 5 -Tipos de lagares em funcionamento em Portugal em 2011 [12]

Tabela 1-Número de lagares e azeitona oleificada [12]

| | 2011 | | |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| | N.º lagares de azeite | Azeitona oleificada (ton) | % Azeitona oleificada |
| Tradicional | 217 | 38568 | 7,55% |
| Contínuo duas fases | 199 | 402092 | 78,73% |
| Contínuo três fases | 107 | 64235 | 12,58% |
| Outros | 4 | 5838 | 1,14% |
| Total | 527 | 510733 | 100,00% |

A maior porção lagares em funcionamento, em 2011, eram os lagares tradicionais, com cerca de 217, seguidos pelo lagar de duas fases, com cerca de 199 (tabela 1). No entanto, aqueles que actualmente representam grande parte do processamento de azeitona são os lagares de duas fases com quase 80% de cota de mercado (Figura 6), devido à produção de menos resíduos e estes apresentarem um tratamento definido pela lei. Além disso são a aposta mais moderna para a extracção de azeite. O lagar contínuo de três fases assim como o tradicional já se encontram em extinção devido aos problemas ambientais associados e à sua ineficiência.

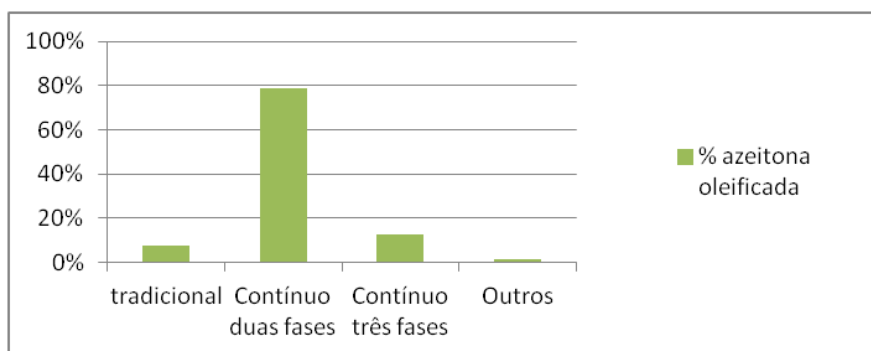


Figura 6 -Processamento de azeitona por tipo de lagar em 2011 [12]

1.2.4 Resíduos da indústria de extração de azeite

Qualquer processo industrial apresenta a produção de resíduos indesejados. O mesmo acontece com o processo de extração de azeite. Sabendo que a composição média de uma azeitona é cerca de 50% de água, 22% de azeite, 19,1% de açúcar, 5,8% de celulose; 1,6% de proteínas e 1,5% de cinzas [10,13], torna-se óbvio que mesmo que os sistemas apresente um rendimento elevado ainda irá ser produzida grande quantidade de resíduos. Assim, estima-se que por cada 100 kg de azeitona processada, gera-se 35 kg de resíduos sólidos e 55 a 200 litros de águas ruças, dependendo do tipo de processo de extração (esquema 2,3 e 4). Para além dos resíduos produzidos no processo de extração propriamente dito, existe ainda a geração de pequenos ramos e folhas que são separados no início do processo de extração e têm como principal destino a alimentação animal. Devido a este destino sustentado este resíduo não necessita de maior preocupação. [10]

1.2.4.1 Águas Ruças

Os líquidos aquosos gerados durante o processo de extração de azeite têm como constituição principal água de vegetação (água interna da azeitona) e tecidos macios da azeitona. Esta mistura passa a ser designada por água ruça após a adição de água utilizada nos diferentes estágios de processamento de azeitona. As águas ruças podem ainda conter água proveniente da lavagem da azeitona e da lavagem de equipamentos [10,13]. Podem ser produzidas quantidades entre os 0,55 a 2 litros por quilograma de azeitona, dependendo do processo de extração utilizado. A composição geral é: água, cerca de 80 a 83%; compostos orgânicos, entre os 15 e 18%; compostos inorgânicos (principalmente potássio e fosfatos), cerca de 2%. No entanto, esta composição não é constante e pode variar bastante quer em termos de quantidade ou de qualidade, de acordo com:

- Composição da água de vegetação;
- Tipo de processo de extração de azeite;
- Tempo de armazenamento.

Quanto à composição da água de vegetação esta pode variar com o tipo e tempo de maturação da azeitona, conteúdo de humidade, características do solo, condições climáticas e presença de pesticidas e fertilizantes. O tipo de processo de extração pode fazer também variar a composição da água ruça pois a água que é aplicada ao processo é bastante diferente devido às características dos equipamentos e as condições de extração. O tempo de armazenamento é

bastante importante pois após o momento da apanha a azeitona iniciam-se processos de fermentação anaeróbia e aeróbia alterando assim as características da azeitona (p.e. acidez aumenta e emissão de voláteis). Apresentam-se ainda algumas características bastante particulares das águas ruças: cor violeta acastanhado intenso até preto; cheiro bastante característico de lagares de azeite; elevada capacidade de poluição (CQO acima dos 220g/l); pH entre os 3 e os 6; grande condutividade eléctrica; elevado conteúdo de polifenóis; elevado conteúdo de matéria sólida. [10]

1.2.4.2 Bagaço

A composição química do bagaço produzido nos vários tipo de lagares varia bastante nos seus parâmetros de acordo com o tipo de processo de extracção, condições, variedade e origem das azeitonas. Pode ser considerado como um subproduto constituído pela pasta da azeitona que contém uma percentagem variável de água e de azeite em função do tipo de extracção utilizado: prensagem, contínuo de três fases ou contínuo de duas fases. Este tipo de resíduo pode ser utilizado para obter o óleo de bagaço de azeitona ou para outro fim. O bagaço obtido por prensagem contém, tipicamente, caroço, pele, polpa, água (25%) e azeite remanescente (4,5 a 9%). [10,13]

1.2.4.3 Bagaço Húmido

No sistema clássico de prensas consegue-se processar de 8 a 10 toneladas de azeitona por dia, ao passo que no sistema contínuo de três fases consegue-se processar 30 a 32 toneladas por dia. No entanto, este tipo de tecnologia utiliza mais 50% de água do que o sistema clássico de extração (em média 80 a 100 litros de água por 100kg de azeitona processada) e gera o dobro de águas ruças por unidade de massa de azeitona processada (1,3 a 2 litros por quilograma comparado com o sistema clássico que produz cerca de 0,5 a 1 litro por quilograma). Como consequência deste grande consumo de água e da necessidade de reduzir os resíduos produzidos, foi desenvolvido o sistema de extracção contínuo de duas fases, cuja principal diferença é a não necessidade de utilizar água na extracção do azeite e de produzir apenas um resíduo, o bagaço húmido. As características deste resíduo são, obviamente, bastante diferentes dos processos anteriores uma vez que o resíduo é bastante mais espesso e contém pedaços de caroço e polpa provenientes da azeitona assim como a água da mesma. O conteúdo de humidade encontra-se entre os 55 e os 70%, enquanto o conteúdo e humidade da pasta no sistema de prensas encontra-se entre os 20 a 25% e no sistema contínuo de três fases encontra-se entre os 40 e 45%. [10]

A tabela 2 contém as principais entradas e saídas do processo de extracção de azeite.

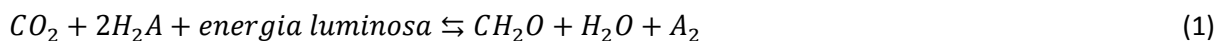
Tabela 2-Estimativas de entradas e saídas dos principais processos de extração de azeite [14]

| Processo de extração | Entrada | Quantidade de entrada | Saída | Quantidade de saída (kg) |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------|---|--------------------------|
| Prensas | Azeitona | 1 tonelada | Azeite | ~200 |
| | Água de lavagem | 0,1 a 0,12 m ³ | Bagaço (25% água + 6% azeite) | ~400 |
| | Energia | 40 a 63 kWh | Água ruça (88% água + sólido e azeite) | ~600 |
| Três fases | Azeitona | 1 tonelada | Azeite | 200 |
| | Água de lavagem | 0,1 a 0,12 m ³ | Bagaço (50% água + 4% azeite) | 500 a 600 |
| | Água nova para o decantador | 0,5 a 1m ³ | Água ruça (96% água + 1% azeite) | 1000 a 1200 |
| | Água para limpar azeite impuro | ~10 litros | | |
| Energia | 90 a 117 kWh | | | |
| Duas Fases | Azeitona | 1 tonelada | Azeite | 200 |
| | Água de lavagem | 0,1 a 0,12 m ³ | Bagaço húmido (60% água + 3% de azeite) | 800 a 950 |
| | Energia | <90 a 117kWh | | |

1.3 Biomassa

A biomassa pode ser considerada como a fracção biodegradável de produtos e resíduos de origem orgânica. Apresenta como principal constituição o carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e outros compostos residuais, sendo a estrutura básica da biomassa lenhosa composta por três polímeros: celulose $(C_6H_{10}O_5)_x$; hemicelulose $(C_5H_8O_4)_m$; lignina $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$. Está dividida em vários grupos de acordo com a sua origem, são eles: plantas terrestres e aquáticas; resíduos agrícolas, florestais e industriais; resíduos de origem animal, onde se incluem os resíduos sólidos urbanos, águas residuais e resíduos de explorações agropecuárias. Considera-se como biomassa celulósica (proveniente das plantas), aquela que é produzida devido à reacção entre o CO_2 , o ar, a água e a luz solar, através da reacção de fotossíntese para a produção de hidratos de carbono. A fotossíntese é um processo que ocorre nas plantas e, tipicamente tem um rendimento menor que 1% da luz solar disponível, ou seja, apenas consegue armazenar na forma de energia química 1% da energia solar que incide sobre as mesmas. A biomassa é a única entre as energias renováveis que está naturalmente disponível para utilizar como combustível sólido, podendo ser convertida em combustível líquido ou gasoso. É considerada uma fonte neutra nas emissões de carbono, uma vez que a quantidade de carbono que é libertada é equivalente a que foi absorvida durante o tempo de vida da mesma, considerando sempre que o recurso é gerido de forma sustentável. Assim, pode-se dizer que este tipo de biomassa é uma energia renovável e pode desempenhar um papel vital no que diz respeito há protecção ambiental e a segurança no fornecimento de energia. [1, 5,15]

Para melhor compreender o processo de fotossíntese apresenta-se de forma genérica a reacção:



O composto H_2A representa um composto que pode ser oxidado e o composto CH_2O é aqui considerado a fórmula geral dos hidratos de carbono que podem ser formados. Na maioria dos organismos fotossintéticos o composto H_2A dá lugar a H_2O (água) e o composto A_2 dá origem ao O_2 (oxigénio). [1,16]

1.3.1 Características da Biomassa

As características da biomassa são determinantes para a sua aplicação num sistema de conversão de energia específico. Assim, torna-se necessário determinar algumas características da biomassa, tais como: o seu conteúdo de humidade (intrínseca e extrínseca); o seu poder calorífico; proporção de carbono e matéria volátil; conteúdo de cinzas e conteúdo de metais alcalinos. [1]

1.3.1.1 Conteúdo de humidade

A humidade da biomassa pode ser considerada de duas formas, a humidade intrínseca e a humidade extrínseca. A humidade intrínseca está relacionada apenas com a humidade da biomassa sem considerar os efeitos da meteorologia, ao passo que a humidade extrínseca considera os efeitos das condições meteorológicas durante a colheita para o conteúdo de humidade da biomassa. Em termos práticos é a humidade extrínseca que se considera, pois é esta que irá ser utilizada no processo de conversão. A humidade intrínseca só é possível de ser obtida em laboratório sobre condições controladas não apresentando qualquer interesse para compreensão do processo de conversão. [1] O conteúdo de humidade da biomassa é dado pela relação da massa de água contida num quilograma de matéria seca. Na maioria dos processos de conversão energética é essencial um baixo conteúdo de humidade, menor que 30%, pois caso contrário perde-se muita energia para realizar apenas a vaporização da água. Nos casos onde o nível de humidade é superior a 30 % é necessário recorrer a processos auxiliares de modo a reduzir a mesma, encarecendo o processo de conversão. [17]

1.3.1.2 Poder calorífico

O poder calorífico de um material é um valor que expressa a quantidade de energia que esse material liberta quando sofre um processo de combustão completa. Esta quantidade de energia pode-se apresentar por unidade de massa para sólidos, em MJ/kg, ou por unidade de volume, em MJ/l para líquidos ou MJ/Nm³ para gases. O poder calorífico pode ser expresso de duas formas, pelo poder calorífico superior (HHV- high heat value) ou pelo poder calorífico inferior (LHV-low heat value). O poder calorífico superior é o valor considerando toda a energia que é libertada pelo material, neste caso biomassa, incluindo o calor latente do vapor de água, ou seja a energia que foi utilizada para transformar a água (humidade) presente na biomassa do estado de líquido para o

estado gasoso. O poder calorífico inferior é aquele que é utilizado normalmente, pois não considera a energia que foi utilizada para evaporar a água, ou seja, considera apenas aquela que é possível de ser utilizada. [1]

1.3.1.3 Proporção de carbono fixo e matéria volátil

Os materiais sólidos contêm duas formas distintas de armazenamento de energia, o carbono fixo e a matéria volátil. O conteúdo volátil é a porção de matéria que é libertada na forma de gás quando o material é aquecido. O conteúdo de carbono é a restante massa de material após a libertação da matéria volátil, excluindo as cinzas e humidade. A análise que determina estes compostos designa-se por análise imediata. Estes dois parâmetros permitem perceber qual a quantidade de biomassa que pode ser inflamada e subsequentemente gaseificada ou oxidada. Além destes parâmetros é possível fazer uma análise elementar da biomassa, separando assim os constituintes da biomassa em C, H, N, O e S. Estes valores permitem perceber que tipo de biomassa está a ser utilizada/estudada e permitem aplicar o diagrama de Van Krevelen (Figura 7) recorrendo ao rácio O:C e H:C para perceber qual é a evolução da biomassa em termos de poder calorífico em comparação com outro tipo de combustíveis. Quanto mais baixos forem os rácios, quer de O:C e H:C maior é o conteúdo energético do material. A análise elementar típica da madeira seca apresenta como composição: 52% carbono, 6,3% hidrogénio, 40,5% oxigénio e 0,4% de azoto. A análise imediata apresenta a seguinte constituição: 80% de matéria volátil, 19,4% de carbono fixo, 0,6% de cinzas (Figura 8). [1,16]

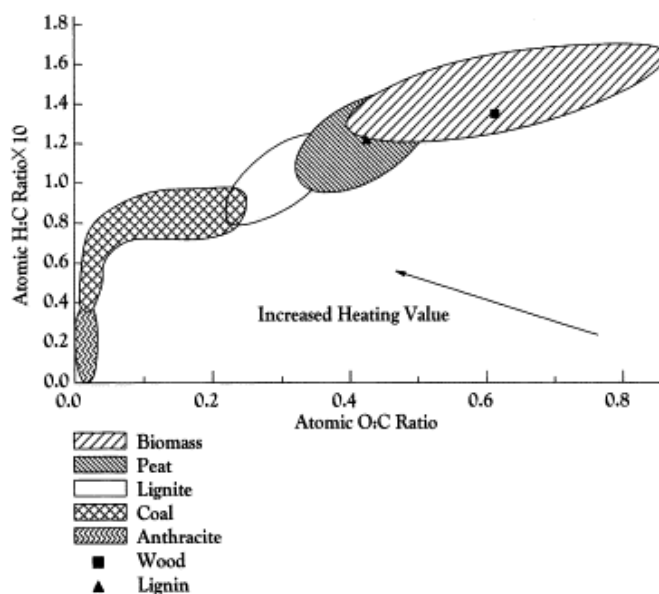


Figura 7-Diagrama de Van Krevelen para vários tipos de combustíveis. [4]

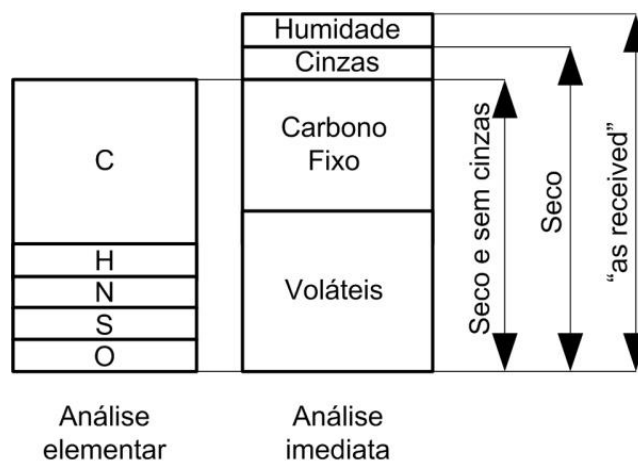


Figura 8-Composição geral e principais elementos químicos da biomassa [18]

1.3.1.4 Conteúdo de cinzas

A transformação dos constituintes da biomassa por processos termoquímicos dá origem a resíduos sólidos. Quando ocorre o processo de combustão na presença de ar em excesso gera-se um resíduo usualmente chamado de cinzas. A presença de cinzas na biomassa afecta o custo final da produção de energia, uma vez que é necessário gerir os resíduos, podendo ser necessário o seu tratamento. As cinzas podem apresentar do ponto de vista operacional grandes problemas quando se utilizam processos termoquímicos a temperaturas elevadas como é o caso da combustão, podendo levar à formação de escórias e à posterior redução e aumento dos custos de transformação de energia. Em processos termoquímicos diferentes da combustão a quantidade de resíduos finais aumenta bastante, sendo portanto um parâmetro que não deve ser desprezado. [1]

1.3.1.5 Conteúdo de metais alcalinos

Os metais alcalinos como, por exemplo, o Na, K, Mg, P e Ca têm especial importância nos processos que envolvem conversões termoquímicas. Estes metais alcalinos podem reagir com a sílica do processo, no caso de reactores de leito fluidizado, ou com as cinzas da biomassa produzindo uma fase líquida que pode levar ao bloqueamento do ar de entrada em caldeiras ou fornalhas. Esta situação agrava-se se não existirem preocupações durante a colheita da biomassa dos terrenos podendo introduzir quantidades indesejadas de materiais estranhos ao processo levando a um aumento deste tipo de metais. [1]

1.3.1.6 Densidade aparente

Quando se fala de biomassa, uma das características mais importantes é a sua densidade aparente (massa por unidade de volume), pois torna-se imprescindível perceber quais são os custos associados ao transporte e armazenamento da mesma como foi produzida (as-produced), bem como perceber de que forma pode o material comportar-se quando estiver sujeito ao processo termoquímico. Combustíveis com maior densidade aparente são mais interessantes energeticamente uma vez que os equipamentos não necessitam de ser de grandes dimensões e que o tempo entre cargas seja menor. Por outro, densidade aparente baixa significa que é necessário possuir armazenamento de maiores dimensões, podendo também existir problemas com a fluidez da biomassa durante o processo de conversão energética. [1,17]

1.3.1.7 Produção de energia

A biomassa apresenta, independentemente da conversão energética que é sujeita, o mesmo potencial energético, ou seja a energia obtida pode variar de forma mas o potencial energético mantém-se constante. Por exemplo, a gaseificação de madeira liberta a mesma quantidade de energia que o processo de combustão mas a os seus produtos são diferentes, no caso da combustão existe o aquecimento de ar quente enquanto na gaseificação é libertada energia na forma de calor para poder produzir-se um gás combustível com baixo poder calorífico. [1]

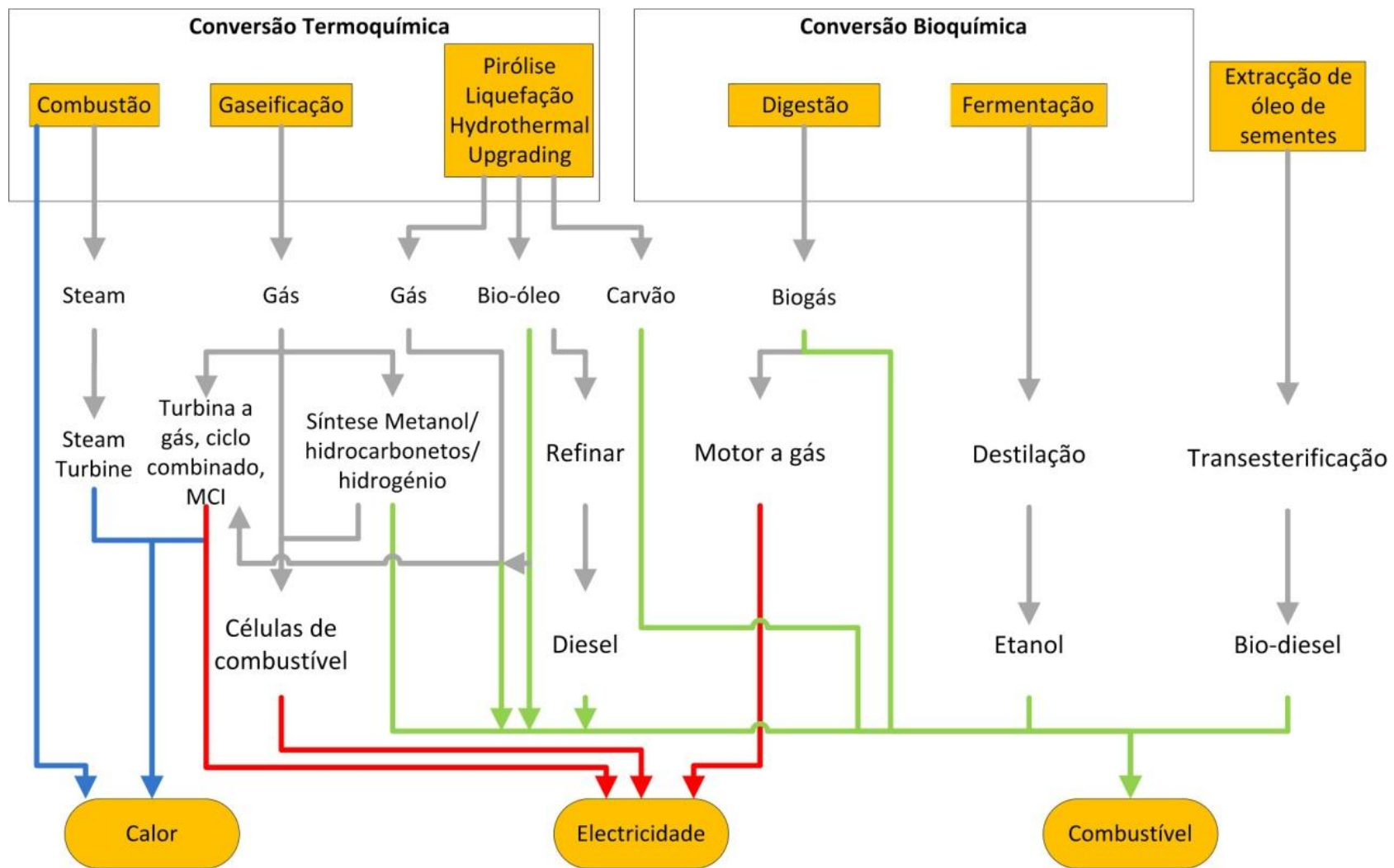
Tabela 3-Propriedades de várias biomassas nacionais [19]

| Quantidade | Casca de Arroz | Caroço de Pêssego | Serrim | Casca de Pinheiro | Pontas e Ramos de Pinheiro | Caroço de Azeitona |
|---------------------------------|----------------|-------------------|--------|-------------------|----------------------------|--------------------|
| Análise imediata (% wt) | | | | | | |
| Humidade | 9,8 | 13,3 | 14,0 | 16,7 | 12,5 | 9,4 |
| Matéria volátil | 59,9 | 66,4 | 73,2 | 57,6 | 63,7 | 57,8 |
| Carbono fixo | 14,7 | 19,3 | 12,6 | 24,5 | 21,2 | 19,7 |
| Cinzas | 15,6 | 1,0 | 0,2 | 1,2 | 2,6 | 13,1 |
| Análise elementar (% wt) | | | | | | |
| Carbono | 38,8 | 45,49 | 44,72 | 46,24 | 46,65 | 43,22 |
| Hidrogénio | 4,6 | 6,26 | 6,49 | 5,92 | 6,25 | 5,56 |
| Azoto | 1,3 | 0,73 | 0,06 | 0,19 | 0,94 | 1,86 |
| Enxofre | 0,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Oxigénio | 29,6 | 33,22 | 34,53 | 29,75 | 31,06 | 26,86 |
| PCS (MJ/kg) | 15,09 | 18,11 | 17,37 | 17,68 | 18,32 | 17,54 |
| PCI (MJ/kg) | 13,88 | 16,18 | 15,99 | 16,42 | 17,00 | 16,36 |

1.4 Processos de conversão energética de biomassa

Hoje em dia, existem inúmeras formas de transformar a “biomassa virgem” noutros produtos, como é o caso do papel. Além dos processos de transformação da biomassa em novos produtos existe uma grande vertente que se encontra em franca expansão, a utilização ou recuperação de biomassa para fins energéticos. No entanto, existem alguns factores que influenciam a escolha do processo de conversão energética, tais como: o tipo e a quantidade da biomassa disponível; a forma final de utilização; condições económicas; especificações de projecto e preocupações ambientais. Em muitos casos o aspecto mais importante é a forma final de utilização, sendo escolhido posteriormente o tipo de sistema bem como as especificações do projecto. A biomassa pode originar quatro produtos finais: geração de calor, electricidade, combustíveis para transportes e matéria-prima para criar compostos químicos. Estes produtos finais podem ser obtidos recorrendo a dois processos de conversão: o processo termoquímico e o processo bioquímico/biológico. [4]

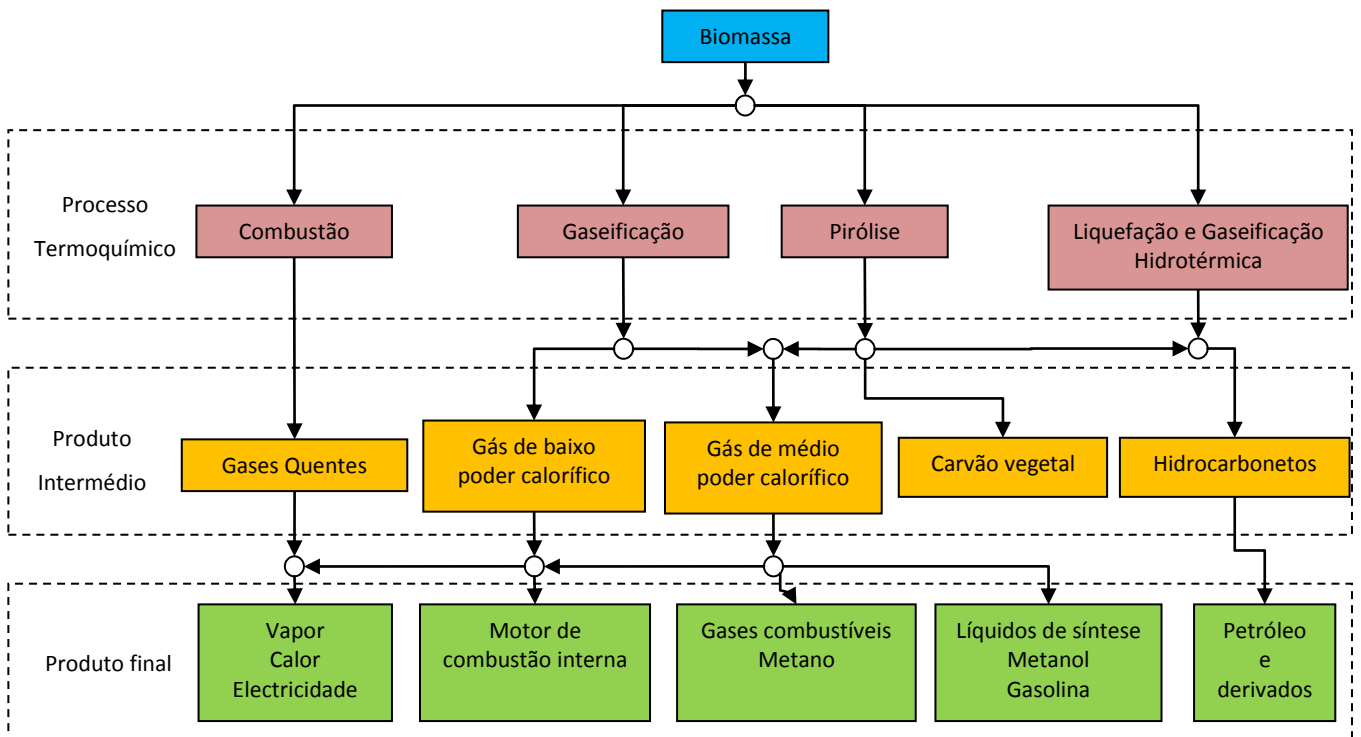
Pretende-se apresentar de uma forma sucinta os principais processos de conversão utilizados actualmente. O esquema 5 apresenta os principais processos de conversão bem como produtos e aplicações destes produtos.



Esquema 5- Principais técnicas de conversão de biomassa [20]

1.4.1 Conversão termoquímica

A conversão termoquímica subdivide-se em seis processos: combustão, pirólise, gaseificação, liquefação hidrotérmica e gaseificação hidrotérmica. Destes processos existem três que são bastante utilizados, combustão, pirólise e gaseificação, sendo os outros três processos pouco utilizados, na sua forma directa. O esquema 6 apresenta os processos termoquímicos, produtos intermédios e produto/utilização final, não apresentado não sendo considerado o processo de carbonização. [4]



Esquema 6-Processos de conversão termoquímica [4, adaptado]

1.4.1.1 Combustão

A combustão é uma reacção química exotérmica acompanhada da geração de calor, com temperaturas entre os 800 e 1000°C, e luz, a reacção liberta a totalidade da energia química que foi armazenada na biomassa, durante o seu ciclo de vida. Quando é utilizada biomassa como combustível, ocorre uma reacção de oxidação devido ao calor gerado, onde o carbono, hidrogénio, oxigénio, enxofre e azoto, contidos na biomassa, reagem com o ar ou oxigénio, dando origem à combustão. O processo de combustão continua devido à reacção de fase gasosa, reacção de superfície, ou ambas, seguidos pelo processo de fusão, evaporação e pirólise. Na reacção de

combustão, ocorrem fenómenos bastante complexos a grande velocidade como a evaporação, difusão, convecção, condução térmica, radiação e luminescência. O combustível gasoso arde directamente na forma gasosa, enquanto o combustível líquido arde como um gás inflamável após a evaporação superficial, designada por combustão evaporativa. Óleos pesados, entre outros, ardem por combustão evaporativa, ocorrendo uma decomposição de parte do combustível devido ao calor produzido. [4,15]

Existem várias formas de combustão directa da biomassa, tais como combustão evaporativa, decomposição por combustão, combustão de superfície e combustão lenta. No processo de combustão evaporativa, a biomassa contém na sua constituição elementos de estrutura molecular simples que devido ao aquecimento passam do estado sólido para o estado gasoso, dado o seu baixo ponto de fusão, reagindo com o oxigénio, oxidando-se. Na decomposição por combustão, ocorre uma decomposição térmica devido ao aquecimento e produz-se um gás, contendo elementos como H_2 , CO , C_xH_y , H_2O e CO_2 , este gás reage com o oxigénio produzindo-se uma chama e ocorrendo o processo de oxidação. Após estas formas de combustão se extinguirem o carvão remanescente é consumido pelo processo de combustão de superfície. Neste caso o carvão contém maioritariamente carbono e uma reduzida quantidade de voláteis. Na combustão lenta ocorre uma reacção de decomposição com temperatura abaixo da temperatura de ignição dos compostos voláteis da biomassa.[4,15]

Normalmente, a reacção de combustão ocorre com o fornecimento de ar em excesso, mais ar do que aquele que é necessário estequiometricamente, de modo a garantir uma combustão completa. No entanto, se existir uma quantidade muito superior de ar o processo perde temperatura e a eficiência térmica é muito menor, no caso oposto ocorre uma combustão parcial, resultando combustível por reagir. A energia proveniente da reacção é utilizada para a produção de calor, trabalho mecânico ou electricidade. É possível aplicar a reacção de combustão a todos os tipos de biomassa, sendo apenas viável na prática a biomassas que apresente o conteúdo de humidade inferior a 50%. A biomassa que apresente uma humidade superior a 50% deve ser utilizada em processos biológicos, pois estes necessitam de maiores níveis de humidade. A produção de bioenergia recorrendo ao processo de combustão apresenta um rendimento entre os 20 e 40%. [4,15]

1.4.1.2 Gaseificação

O processo de gaseificação será apenas abordado de forma sucinta uma vez que é o processo utilizado na componente de desenvolvimento deste trabalho, sendo desenvolvido no ponto 1.5.

A gaseificação é o processo termoquímico de conversão da biomassa sólida num gás combustível, também designado por syngas. Gaseificar significa produzir uma mistura de gases combustíveis a partir de biomassa sólida através de uma oxidação parcial da biomassa a altas temperaturas, tipicamente entre os 650 e os 1100°C. Para que a biomassa possa ser convertida num gás combustível é necessário fornecer o comburente da reação, ou seja, o agente oxidante. Esta substância é designada por agente de gaseificação, que pode ser ar (contém azoto e oxigénio), oxigénio, água, dióxido de carbono ou uma mistura apropriada dos anteriores. [4,15]

A gaseificação é um processo onde ocorre uma combustão parcial, ou seja, é apenas fornecida uma quantidade limitada de oxigénio, abaixo da necessária estequiometricamente (cerca de 1/3) para realizar a combustão completa. Por sua vez, as elevadas temperaturas devido à reacção parcial da combustão dão origem a uma serie de reacções (volatilização, pirólise, etc.) originando um gás com poder calorífico. A sua composição assenta em três combustíveis principais: o monóxido de carbono, hidrogénio e metano. Este gás pode ser utilizado para queimar directamente em motores de combustão interna ou em turbinas de gás. O gás produzido pode ainda ser utilizado como matéria-prima para a produção de compostos químicos. [4,15]

O poder calorífico do gás produzido depende da percentagem de gás inflamável (CO , H_2 , C_xH_y). Pode-se dividir o gás em poder calorífico baixo, ($4\text{-}12\text{MJ/m}^3$), poder calorífico médio ($12\text{-}28\text{MJ/m}^3$) e poder calorífico elevado ($>28\text{MJ/m}^3$). O gás produzido por este tipo de processo é normalmente de baixo poder calorífico. [4,15]

A tabela seguinte apresenta as condições do processo de gaseificação.

Tabela 4- Condições do processo de gaseificação [Adaptado,15]

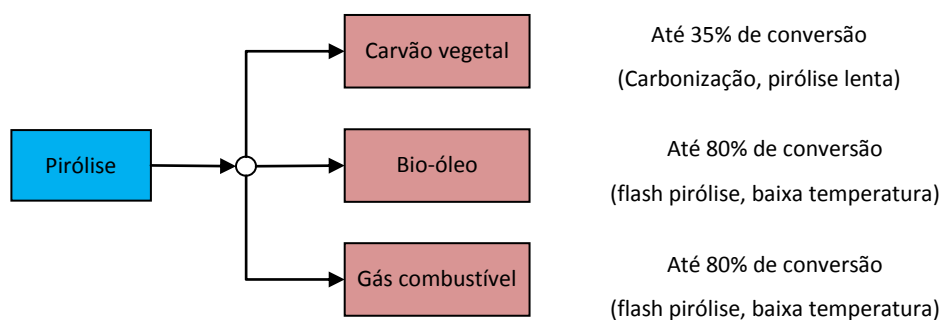
| Classificação | Condições |
|---|---|
| Pressão de Gaseificação | Pressão normal (0,1-0,12MPa), alta pressão (0,5-2,5MPa) |
| Temperatura de gaseificação | Baixa temperatura ($\geq 700^\circ\text{C}$), alta temperatura ($< 700^\circ\text{C}$) |
| Agente de gaseificação | Ar, oxigénio, vapor, combinações dos anteriores |
| Aquecimento (Zona de formação) | Gaseificação directa (calor gerado pela reacção de gaseificação) Gaseificação indirecta (calor gerado por fonte externa) |
| Tipo de gaseificador | Leito fixo, leito fluidizado, leito fluidizado circulante, leito de arrasto |

1.4.1.3 Pirólise

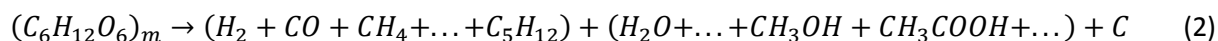
A pirólise é um processo onde ocorre a transformação da biomassa sólida em compostos gasosos, líquidos e carvão, com temperaturas a rondar os 500°C na ausência de ar. A composição química da biomassa é, essencialmente, celulose, hemicelulose e lignina. A pirólise inicia-se com a evaporação da humidade, depois a hemicelulose é decomposta (200-260°C) seguida pela celulose (240-340°C) e a lignina (280-500°C). Quando a temperatura chega aos 500°C a reacção de pirólise quase está terminada. O aquecimento pode ocorrer de forma rápida, 100°C/s, ou de forma mais lenta, 5°C/s, por exemplo. Assim, maiores ritmos de aquecimento levam a uma mais rápida geração de produtos gasosos, aumento da pressão, menor tempo de residência para os gases produzidos e maior produção de líquidos, designando-se por pirólise rápida ou flash pirólise. [4,15]

O líquido produzido apresenta um elevado conteúdo de humidade proveniente da humidade original da biomassa (8-40%) e da água produzida (14-17%) e é uma mistura de vários compostos orgânicos. Embora o seu poder calorífico esteja entre os 12,5 e os 21 MJ/kg, este líquido apresenta uma elevada instabilidade. O gás produzido contém muito CO₂, CO, H₂ e hidrocarbonetos (C₁₋₅). O carvão vegetal produzido tem um poder calorífico máximo de 32MJ/kg e pode ser utilizado como carvão activado. O esquema 9 apresenta o processo de pirólise, produtos e respectivos rendimentos.

O recurso a esta técnica poderá permitir a utilização dos produtos para produção de combustíveis ou para fornecer refinarias. No entanto, ainda existem alguns aspectos que não se controlam totalmente, tais como a estabilidade térmica e corrosão dos produtos da pirólise. Apresenta-se ainda a equação genérica que define o processo de gaseificação. O esquema 7 apresenta os principais produtos da reacção de pirólise. [4,15]



Esquema 7-Produtos energéticos provenientes da pirólise. [4]



1.4.1.4 Carbonização

A carbonização é o método que visa obter, principalmente, carvão vegetal fornecendo calor à biomassa a temperaturas entre os 400-600°C na ausência quase completa ou completa de oxigénio. Os subprodutos gerados são alcatrões (tar's), ácido pirolenhoso (composto por acetona, ácido acético e metanol) e gases combustíveis. Embora o seu principal objectivo seja aumentar o poder calorífico do carvão vegetal produzido, apresenta ainda as vertentes de liquefação e de gaseificação. No processo de liquefação, após a água evaporar abaixo dos 200°C, os três componentes principais, celulose, hemicelulose e lignina, são decompostos produzindo uma fracção líquida e outra gasosa, sendo esta última principalmente CO e CO₂, entre os 200-500°C, ocorrendo assim uma rápida perda de peso. A produção de alcatrões (tar's) é bastante reduzida (<30%) apresentando baixa qualidade (alta viscosidade, elevado conteúdo de oxigénio, baixo poder calorífico, baixo pH.) Quanto ao processo de gaseificação, este é semelhante ao descrito anteriormente, sendo no entanto produzida menor quantidade de gases combustíveis uma vez que a temperatura do processo é mais baixa. [15]

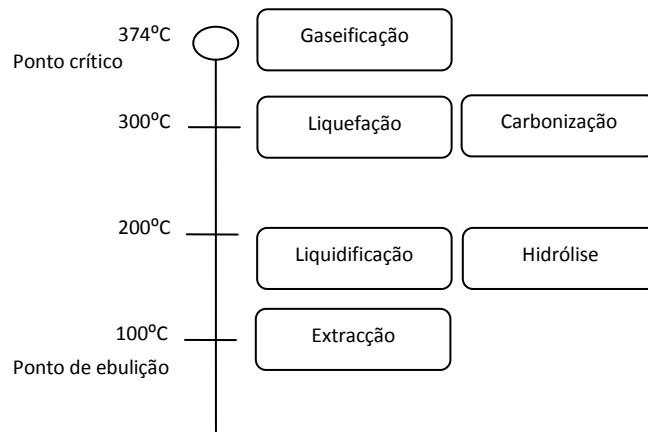
1.4.1.5 Gaseificação Hidrotérmica

A gaseificação hidrotérmica é considerada como um processo de tratamento da biomassa que usa água quente comprimida, normalmente acima dos 350°C e acima dos 20MPa para obter combustíveis gasosos. As condições para a realização destes tratamentos impõe que a água esteja com uma pressão e temperatura acima do ponto crítico, sendo designada por água supercrítica, e como consequência a gaseificação é designada por gaseificação em água supercrítica. Esta água apresenta uma elevada reactividade e quando a biomassa é colocada dentro desta é gaseificada pelas reacções de hidrólise e pirólise, quase de forma instantânea.

Este tipo de tratamento é adequado para biomassas com elevado conteúdo de humidade. Os produtos gasosos produzidos são automaticamente separados da fase líquida quando esta é colocada à temperatura ambiente. Obtém-se assim um gás livre de alcatrões que é mais vantajoso do que a gaseificação termoquímica de biomassa. Os principais componentes produzidos são o hidrogénio, dióxido de carbono e metano. Devido às reacções ocorrerem num meio líquido e passarem imediatamente para o estado gasoso não existe quase produção de monóxido de carbono. Este tipo de processo consegue obter poder calorífico que se encontra entre os 12 e os 18MJ/Nm³, dependendo das condições em que ocorrem as reacções. [15]

1.4.1.6 Liquefação Hidrotérmica

A liquefação hidrotérmica é um processo onde ocorre uma pirólise em água quente e comprimida a cerca de 300°C e 10MPa. A biomassa é convertida em gás, líquido e sólido, como na reacção de pirólise. Uma vez que a liquefação hidrotérmica ocorre em água, o processo de secagem da biomassa de alimentação não é necessário. Assim, qualquer biomassa com elevado conteúdo de humidade é adequada para a utilização neste tipo de processo, como por exemplo lamas orgânicas. Além disto, o número de reacções pode ser bastante alargado dependendo das temperaturas praticadas, criando assim um grande potencial deste tipo de processo de conversão. O esquema 8 apresenta as reacções que podem ocorrer e as respectivas temperaturas. Este tipo de processo pode ter rendimentos de 70%. [15]



Esquema 8-Reacções que ocorrem no processo de liquefação hidrotérmica [15]

1.4.2 Conversão bioquímica

O processo de conversão bioquímico subdivide-se em dois processos principais: a digestão anaeróbica e a fermentação e outro menos utilizado designado por extracção mecânica.

1.4.2.1 Fermentação

O processo de fermentação tem como principal objectivo a produção de etanol. Na fermentação são metabolizados, através de leveduras, compostos sacarídeos como a glucose, frutose e a sacarose, e é produzido etanol e dióxido de carbono pelo processo de Embden-Meyerhof, em condições anaeróbicas. Actualmente existe uma grande produção de etanol nos EUA através do milho e no Brasil através da cana-de-açúcar. Este tipo de combustível, assim como a produção de biodiesel, tem o grande objectivo de reduzir as emissões de gases com efeito de estufa. A fermentação é uma reacção biológica que ocorre à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. A levedura responsável por este processo dá pelo nome de *Saccharomyces cerevisiae* e é utilizada a nível industrial e para a produção de etanol. Apresenta uma grande capacidade de fermentação e uma elevada tolerância à presença de etanol, convertendo 100g de glucose em 51,14g de etanol e 48,86g de CO₂, como é apresentado pela reacção abaixo indicada. [4,15]

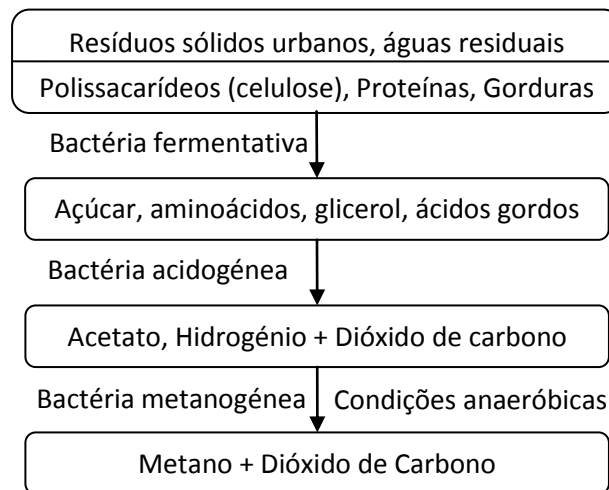


Nesta reacção cerca de 50% da massa é perdida na forma de dióxido de carbono, mas cerca de 91% da energia da glucose é retida no etanol. Assim, a fermentação é um excelente processo biológico de conversão de biomassa em combustível líquido. Os subprodutos, como o bagaço, podem ser aproveitados para serem utilizados em caldeiras como combustível ou para o processo de gaseificação. [4,15]

1.4.2.2 Digestão anaeróbica

A digestão anaeróbica é um processo complexo, onde microrganismos degradam compostos orgânicos, contendo humidade igual ou superior a 80%, convertendo-os em compostos como o metano, dióxido de carbono e vestígios de outros gases, nomeadamente o ácido sulfídrico. Este

biogás apresenta um poder calorífico entre os 20-25MJ/Nm³ e pode ser utilizado, após dessulfurização. Este processo pode ser considerado como uma técnica de recuperação de energia da biomassa e ao mesmo tempo serve de tratamento da mesma. Os resíduos fermentados podem ser utilizados como fertilizantes líquidos e composto para a agricultura. Este processo é normalmente aplicado a resíduos orgânicos provenientes da actividade humana, como é o caso dos resíduos sólidos urbanos ou águas residuais. A digestão anaeróbica é composta pelos seguintes processos: hidrólise, acidogénese e metanogénese. Os principais produtos desta reacção são o metano, 60%, e o dióxido de carbono, 40%. A produção de biogás é sensível a alterações como a alteração do pH, temperatura, carga orgânica e tempo de retenção. O esquema 9 apresenta o esquema da produção de biogás. [4,15,21]

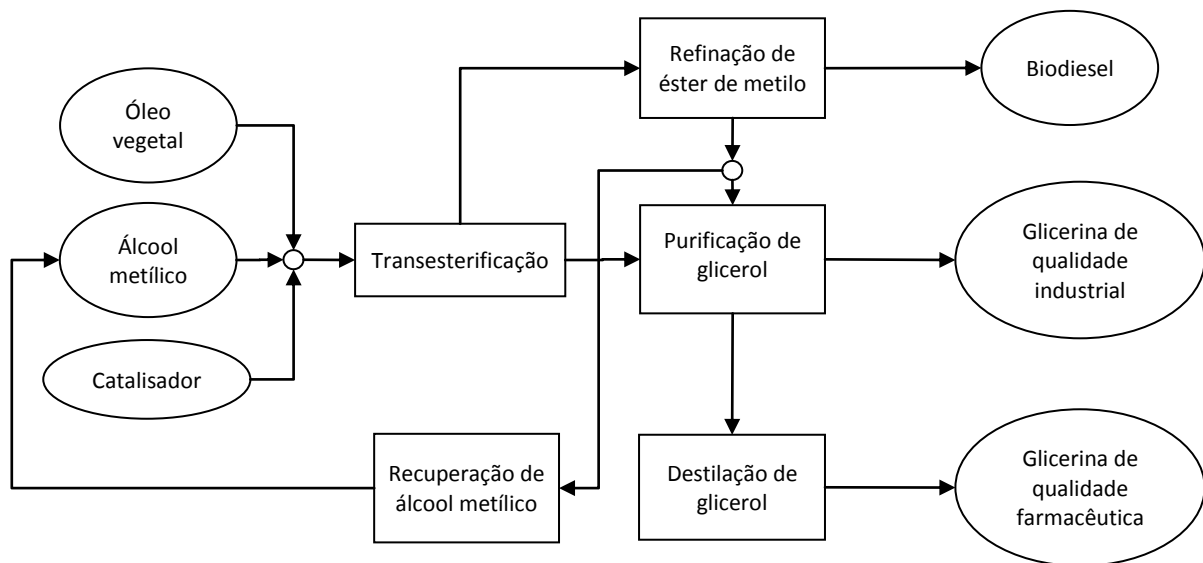


Esquema 9- Produção de biogás [15]

1.4.2.3 Extracção mecânica

O processo de extracção mecânica é utilizado para retirar o óleo a sementes de vários tipos de biomassa, como é o caso da azeitona, plantas oleaginosas, algodão ou nozes. Os óleos e gorduras provenientes destas fontes têm elevada capacidade energética e na sua maioria encontram-se no estado líquido à temperatura ambiente. Embora estas substâncias apresentem-se como indicadas para o uso automóvel, não é possível a sua aplicação de forma directa. Assim, recorrendo ao processo de transesterificação dos triglicéridos presentes nos óleos e gorduras é possível tornar esta substância num produto utilizável em automóveis com mistura ou na forma pura, nomeadamente

em motores Diesel. Esta substância é designada por Biodiesel. O biodiesel apresenta baixas emissões de SO_x , fumo negro e partículas, comparado com o Diesel. Portanto, os gases emitidos devido à sua combustão são relativamente limpos. Existe ainda a vantagem de não colocar dióxido de carbono, que está aprisionado nos combustíveis fósseis, na atmosfera uma vez que o dióxido de carbono que é assim libertado provém das plantas que o absorveram, ou seja, entra no ciclo do carbono, isto no caso de apenas se utilizar o biodiesel na forma pura. O esquema 10 apresenta o processo e produtos provenientes da extração mecânica. [4,15]



Esquema 10-Produção de biodiesel e glicerina. [4]

1.5 Gaseificação

Embora já tenha sido feita uma pequena apresentação do processo de gaseificação de biomassa, ver 1.4.1.2, será aqui abordado de uma forma exaustiva, desde a sua origem, tipos de gaseificadores, principais reacções e objectivos.

1.5.1 História da gaseificação

O processo de gaseificação foi utilizado inicialmente para produzir combustível para aplicação em sistemas de alto-forno há mais de 180 anos. Com a possibilidade de aplicar este tipo de gás em sistemas de aquecimento e em sistemas de produção de energia, observou-se na Europa um rápido aumento das instalações de gaseificação, utilizando principalmente matéria-prima como carvão vegetal e trufa. [22]

Embora esta tecnologia tenha perdido algum interesse devido ao baixo preço do petróleo, conheceu dois dos seus maiores picos durante as duas grandes guerras, sendo particularmente mais intensa na 2ª Guerra Mundial. Devido à escassez de petróleo e à falta de abastecimento, foi necessário manter o fornecimento de combustíveis para os veículos militares, assim, assistiu-se à reintrodução e disseminação da tecnologia de gaseificação. Por volta de 1945 o gás de síntese era usado em camiões, autocarros e em máquinas agrícolas e industriais. Foi estimado que nesta altura circulavam em todo o Mundo mais de 9 milhões de veículos a gás de síntese. [22]

Após a 2ª Guerra Mundial, devido à falta de estratégia e ao preço bastante baixo do petróleo, assistiu-se a um grande declínio desta tecnologia. No entanto, países como a Suécia continuaram a trabalhar nesse tipo de tecnologia, tendo aumentado o ritmo de trabalho após a crise de 1956 no canal do Suez. Foi investigado e desenvolvido neste país configurações e layouts para gaseificadores a madeira especialmente desenvolvidos para aplicação nos transportes. [22]

A partir da crise do petróleo de 1973 surgiu o actual interesse por este tipo de tecnologias, sendo de maior importância a sua aplicação para projectos de pequena escala. [22]

1.5.2 Definição de gaseificação

A gaseificação é composta por um conjunto de reacções de decomposição química conseguida através de uma combustão parcial de um combustível sólido, ou seja fornece-se apenas uma pequena quantidade de oxigénio ao combustível. Com esta reacção, obtém-se temperaturas entre os 650°C e os 1100°C, sendo estas temperaturas responsáveis pela decomposição química do combustível, produzindo assim um gás com elementos químicos mais simples. O gás resultante, também designado por gás de síntese ou syngas, é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogénio e metano, juntamente com dióxido de carbono, azoto e outros gases em menor concentração. Além do gás produzido, são ainda gerados outros produtos, tais como vapores, alcatrões (tar's) e cinzas. [16,22]

1.5.3 Processos da Gaseificação

O processo de gaseificação gera um gás de síntese que apresenta um baixo poder calorífico, normalmente entre os 4 e 6 MJ/m³, e um conteúdo de hidrogénio entre os 8 a 14%. O processo de gaseificação é realizado num ambiente hermeticamente selado de modo a criar-se um ambiente propício à reacção de gaseificação. É, deste modo, gerada uma depressão ou pressão, relativamente à pressão atmosférica, para que seja possível remover os gases produzidos, no caso da depressão, e para acelerar a reacção, no caso do aumento da pressão. Independentemente do tipo de reactor utilizado existem sempre quatro zonas que apresentam quatro processos distintos, são eles: secagem do combustível, pirólise, combustão e redução. Embora estas zonas existam em qualquer processo de gaseificação é difícil de afirmar onde ocorre apenas o quê, pois existe muitas vezes sobreposição de processos na mesma zona. No entanto, em cada processo ocorrem diferentes reacções térmicas e químicas. [16,22]

A ordem pela qual serão apresentadas as zonas apenas considera a evolução da biomassa e não a ordem com que os processos ocorrem na realidade, no interior do reactor.

1.5.3.1 Zona de secagem da biomassa

A secagem do combustível é um processo que depende fortemente da quantidade de biomassa e do estado termodinâmico da água da mesma. Esta água (humidade) pode ser de dois tipos: intrínseca, aquela que se encontra ao nível celular; extrínseca, aquela que se encontra de forma livre nos espaços vazios. Esta última é retida por uma força bastante frágil não permitindo a

alteração do estado da madeira (inchar, encolher, ou outro tipo de alteração). A biomassa contém, tipicamente, níveis de humidade entre os 5 e os 35%. [16,22] Assim, é necessário fornecer energia para que a água evapore, de modo a permitir o aumento da temperatura da biomassa. Esta evaporação ocorre até temperaturas próximas dos 107°C, sendo também provável ocorrer a libertação de alguns compostos mais voláteis orgânicos e inorgânicos da biomassa. [23]

1.5.3.2 Zona de pirólise da biomassa

Após a secagem do combustível, este passa para a zona onde ocorre o processo de pirólise (também designado por desvolatilização), sendo que os produtos gerados dependem da pressão, temperatura, tempo de residência e perdas térmicas. Este processo vai originar três produtos principais, mais especificamente gases leves, alcatrões (tar's) e carvão. O gás gerado apresenta na sua constituição compostos como o H₂, CO, CO₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos. A fracção de alcatrões é constituída por compostos orgânicos pesados e o carvão é composto essencialmente de carbono e matéria mineral contida na biomassa. No entanto, esta zona apenas irá libertar vapor de água no caso de a temperatura se encontrar abaixo dos 200°C. Quando a temperatura se encontra entre os 200 e os 280°C começam a ser libertados compostos como o CO₂, ácido acético e continua a ser libertada água. O processo de pirólise propriamente dito inicia-se entre os 280 e os 500°C, com a produção de grandes quantidades de alcatrões e dióxido de carbono. Na mesma altura são produzidos também alcatrões leves e álcool metílico. Após os 500°C e até aos 700°C a produção de gás é bastante reduzida, apresentando no entanto, algum conteúdo em hidrogénio. [16,22,23]

As principais reacções da pirólise são:



1.5.3.3 Zona de redução da biomassa

Após o processo de pirólise a biomassa entra na zona de redução, que se encontra a altas temperaturas de modo a permitir que ocorram um número elevado de reacções químicas, na ausência de oxigénio. Assim, dá-se lugar a uma decomposição termoquímica dos constituintes celulósicos da biomassa com a produção de carvão e voláteis. Além da decomposição da biomassa, ocorre ainda nesta zona a redução dos produtos gerados anteriormente na pirólise, como é o caso da

água, dióxido de carbono e produtos combustíveis. Devido às reacções que ocorrem nesta zona, principalmente endotérmicas, a temperatura do gás tem sempre tendência a descer. Assim, quanto mais baixa for a temperatura na zona de redução mais baixo será o poder calorífico do gás produzido, devendo esta zona encontrar-se com temperaturas entre os 800 e os 1000°C. [16,22]

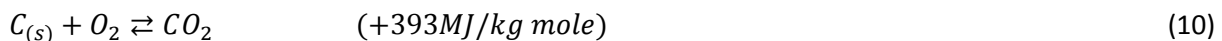
As principais que correm na zona de redução são apresentadas de seguida:



As principais reacções que ocorrem no processo são as primeiras duas e uma vez que são endotérmicas têm a capacidade de reduzir a temperatura do gás. [16,23]

1.5.3.4 Zona de combustão da biomassa

A última zona do reactor é a zona onde ocorre a reacção de combustão. Esta combustão ocorre sobre condições estequiométricas, através de duas grandes reacções que irão utilizar os elementos existentes na biomassa como é o caso do carbono, hidrogénio e oxigénio, gerando dióxido de carbono e água. Estas reacções ocorrem a temperaturas de 1450°C. As principais reacções são [22]:



A tabela 5 apresenta as principais reacções químicas que ocorrem na gaseificação de biomassa e respectiva entalpia. Algumas destas reacções já se encontram mencionadas anteriormente.

Tabela 5- Principais reacções no processo de gaseificação [23,24]

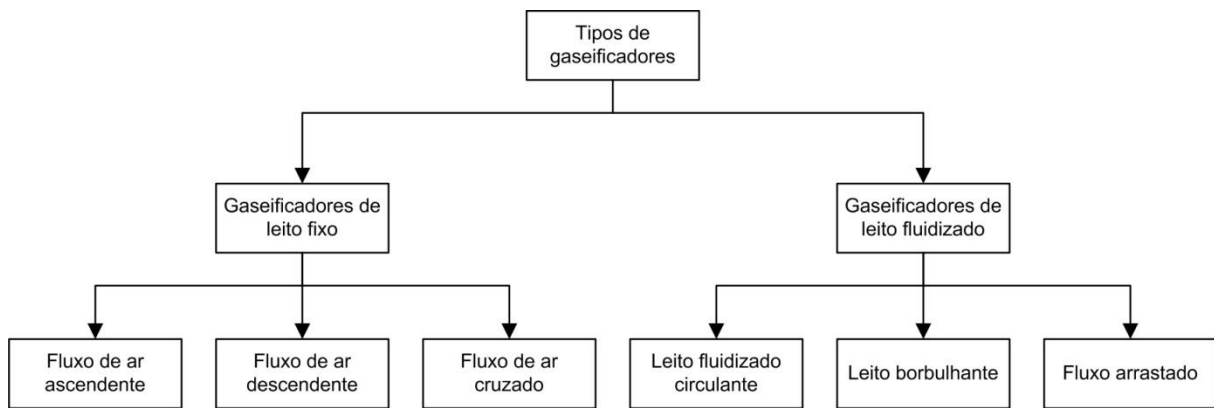
| Reacção | Variação de entalpia (kJ/mol) ₂₉₈ |
|--|--|
| $C_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ | +393,0 |
| $CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$ | +254,0 |
| $H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$ | +242,0 |
| $C_{(s)} + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$ | +110,5 |
| $C_{(s)} + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ | -172,0 |
| $C_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ | -131,4 |
| $C_{(s)} + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$ | -90,4 |
| $C_{(s)} + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ | +74,6 |
| $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ | +41,0 |
| $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ | -205,9 |
| $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ | -164,7 |
| $C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (n + m/2)H_2$ | -210,1 |
| $C_nH_m + n/2 H_2O \rightleftharpoons n/2 CO + (m - n)H_2 + n/2 CH_4$ | -4,2 |
| $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ | -247,0 |
| $C_nH_m + nCO_2 \rightleftharpoons 2nCO + m/2 H_2$ | -292,4 |
| $C_nH_m + n/4 CO_2 \rightleftharpoons n/2 CO + (m - 3n/2)H_2 + (3n/4)CH_4$ | -45,3 |
| $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ | +205,9 |

1.5.4 Tipos de gaseificadores

Um gaseificador consiste num reactor cilíndrico no qual se deslocam a biomassa a gaseificar e o gás de síntese produzido, para cima e/ou para baixo de acordo com o tipo de gaseificador. Este tipo de gaseificador é de construção simples e geralmente opera com uma elevada conversão de carbono, tempo de residência da biomassa longo, baixa velocidade do gás e baixo deslocamento de cinzas.

Existem vários tipos de gaseificadores com diferentes tipos de estrutura. A estrutura dos gaseificadores dependem do tipo de combustível utilizado, a forma como o agente oxidante é introduzido no reactor, o tipo de leito onde ocorrem as reacções, temperaturas e pressões utilizadas.

Os gaseificadores podem ser divididos em dois grandes grupos, os gaseificadores de leito fixo e os de leito fluidizado. No grupo dos gaseificadores de leito fixo este é composto por três tipos de gaseificadores principais: fluxo de ar ascendente; fluxo de ar descendente; fluxo de ar cruzado. No caso dos gaseificadores de leito fluidizado, estes têm, também, vários tipos de gaseificadores como é o caso do gaseificador de leito borbulhante, leito fluidizado circulante e fluxo arrastado. O esquema 11 apresenta os principais tipos de gaseificadores actualmente utilizados. [5,16,22]



Esquema 11- Classificação de gaseificadores [5, Adaptado]

De seguida serão apresentados os principais tipos de gaseificadores mencionados anteriormente, no que diz respeito às suas características, zonas de reacção, produtos gerados, vantagens e desvantagens da sua utilização.

1.5.4.1 Gaseificadores de leito fixo

Nos gaseificadores de leito fixo, a biomassa é introduzida no reactor através de porções ou de forma lenta com gases a fluir entre as partículas. Este tipo de gaseificação possibilita a produção de energia eléctrica e energia na forma de calor, com potências eléctricas a variar entre os 100kW e os 5MW. [16]

1.5.4.1.1 Gaseificador de fluxo de ar ascendente

O gaseificador de fluxo de ar ascendente, também designado por “updraft gasifier”, é um reactor que tem a admissão de ar no fundo e a de biomassa no topo. Existe uma grelha no fundo do reactor que impede que a entrada de ar seja obstruída e permite suportar o leito de reacção. O agente gaseificador, ar ou oxigénio, é obrigado a passar pela biomassa existindo no topo do reactor a extracção dos gases produzidos.

No que diz respeito às reacções que ocorrem no reactor, estas iniciam-se no fundo do mesmo com a combustão completa de alguma biomassa, após combustão ter início começa-se a libertar do carvão vapor de água e dióxido de carbono. Geram-se gases com temperaturas superiores a 1000°C que começam a ascender, passando para a zona onde ocorrem as reacções de redução. Nesta zona ocorre a redução do hidrogénio e do monóxido de carbono, retirando para isso energia ao gás reduzindo assim a sua temperatura até aos 750°C. Os gases produzidos na zona de combustão e redução dão origem a um ambiente de total ausência de oxigénio, criando a zona de pirólise. Por último, a zona de secagem vai utilizar o calor remanescente do gás para realizar a secagem da biomassa que está a entrar no reactor.

Com pequenas variações quase todos os reactores se incluem neste tipo. A escolha do tipo de reactor é ditada pelo tipo de combustível, forma do produto final, o seu tamanho, conteúdo de humidade e cinzas. Este tipo de reactor apresenta, devido às suas características, uma elevada concentração de alcatrões no gás gerado, sendo assim aconselhável a sua aplicação para fins térmicos. Caso se pretenda aplicar a motor, por exemplo, é necessário realizar uma limpeza ao gás tornando o processo mais complexo. A Figura 9 apresenta o gaseificador com as respectivas zonas de reacção. [5,16,22]

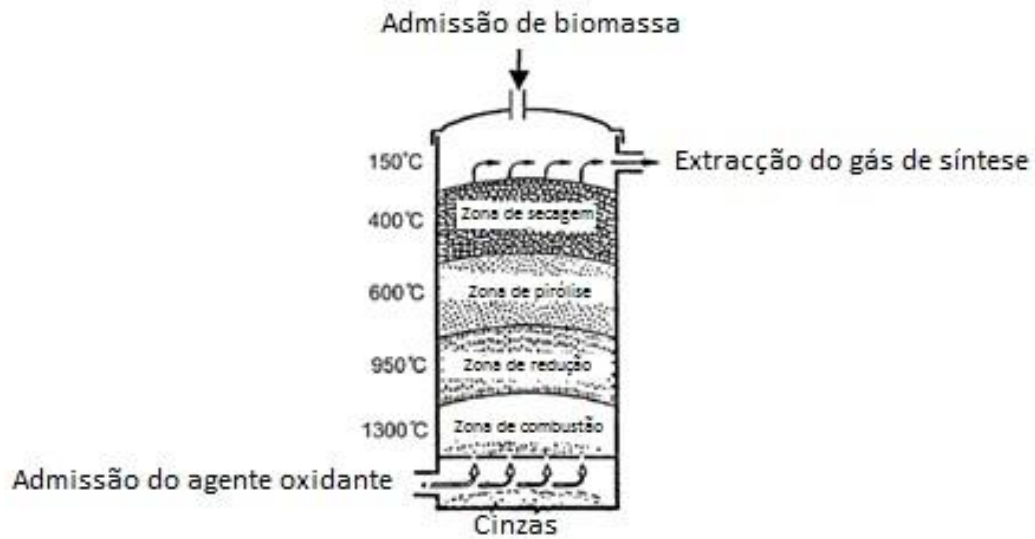


Figura 9-Gaseificador de fluxo de ar ascendente. [5]

1.5.4.1.2 Gaseificador de fluxo de ar descendente

O gaseificador de fluxo de ar descendente, também designado por “*downdraft gasifier*”, é um reactor que apresenta a admissão do agente gaseificador lateralmente enquanto a biomassa é admitida pelo topo. O agente é introduzido directamente na zona de combustão, passando de seguida para a zona de redução e é extraído do gaseificador. De notar que só existe a zona de pirólise e secagem através de condução térmica e radiação, proveniente da zona de combustão.

Este tipo de reactores são bastante apropriados para converter combustíveis com elevado conteúdo de matéria volátil gerando um gás de baixo conteúdo em alcatrões. Estão limitados em termos de escala e necessitam de um combustível bastante definido, não sendo adequados para vários tipos de combustíveis. A Figura 10 apresenta o gaseificador genérico de fluxo de ar ascendente. [5,16]

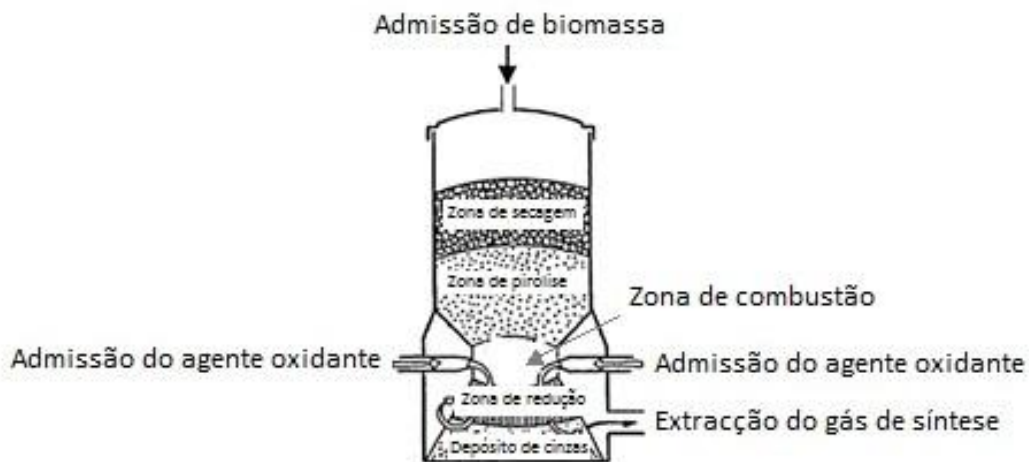


Figura 10-Gaseificador de fluxo de ar ascendente. [5]

1.5.4.1.3 Gaseificador de fluxo de ar cruzado

O gaseificador de fluxo de ar cruzado, também designado por “crossdraft gasifier”, é um reactor que apresenta a admissão de biomassa no topo, a admissão do agente gasificador lateralmente bem como a saída do gás de síntese. Este gaseificador é adequado para combustíveis com baixo conteúdo de cinzas. Tem um tempo de arranque de 5 a 10 minutos e pode operar a temperaturas superiores a 2000°C. A temperatura relativamente elevada tem implicações no gás de síntese produzido, pois apresenta um elevado conteúdo de monóxido de carbono e um baixo conteúdo de hidrogénio e metano quando o combustível apresenta baixa humidade. A Figura 11 apresenta um gaseificador de fluxo de ar cruzado. [5]

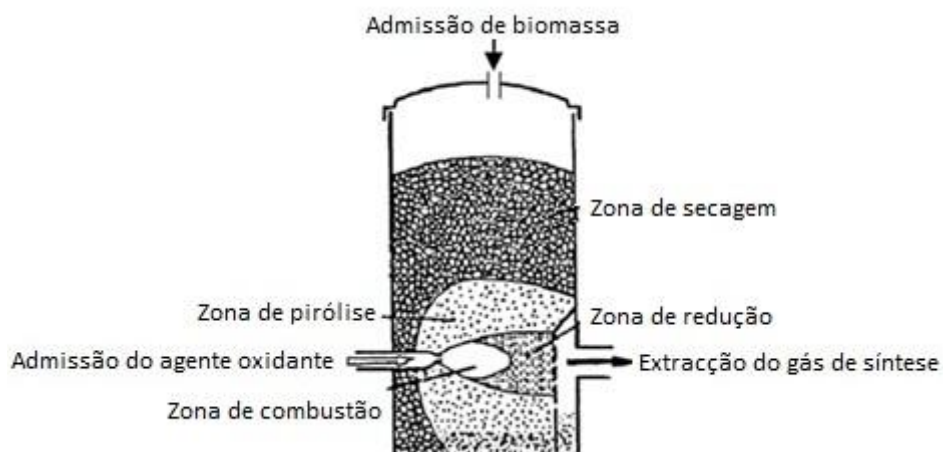


Figura 11-Gaseificador de fluxo de ar cruzado. [5]

Tabela 6- Vantagens e desvantagens dos gaseificadores de leito fixo [22, adaptado]

| Tipo de gaseificador | Vantagens | Desvantagens |
|--------------------------------|---|---|
| Fluxo de ar ascendente | Perda de pressão reduzida; Boa eficiência térmica; Tendência para formação de escórias. | Grande sensibilidade a alcatrões e humidade da biomassa; Baixa capacidade de reacção com quantidades elevadas de gás. |
| Fluxo de ar descendente | Adaptação flexível à produção de gás com a quantidade de biomassa; Baixa sensibilidade a alcatrões do combustível | Estrutura de grandes dimensões; não praticável para baixas dimensões do combustível; Incapacidade de adaptação a vários tipos de combustível. |
| Fluxo de ar cruzado | Baixa dimensão; Rápido tempo de resposta à quantidade de biomassa; produção de gás flexível. | Alta sensibilidade à formação de escórias; grande perda de pressão. |

1.5.4.2 Gaseificadores de leito fluidizado

Os gaseificadores de leito fluidizado estão a ser alvo de grande interesse, pois têm vantagens em relação aos gaseificadores de leito fixo, como a temperatura uniforme no leito. Neste tipo de gaseificadores, o ar é injectado através do leito de partículas sólidas com uma velocidade suficiente para que estas se mantenham suspensas. Nestas condições o leito comporta-se como se estivesse em ebulição e apresenta uma excelente uniformidade de temperatura e permite um contacto muito grande entre o combustível sólido, biomassa, e o agente de gaseificação. Normalmente, este tipo de sistema realiza a transferência de calor recorrendo a um leito composto por areia (areia que apresenta algumas especificidades de acordo com o tipo de biomassa, granulometria, caudal mássico e temperaturas de funcionamento). A biomassa, sobre a forma de partículas, é introduzida na base do reactor sendo rapidamente misturada com o leito e aquecida quase instantaneamente até à temperatura do mesmo. Devido à rapidez deste processo a pirólise ocorre muito rapidamente, resultando numa mistura entre os gases gerados e os componentes sólidos. O processo de conversão de carvões ocorre na fase gasosa. [5,16]

Este tipo de reactores opera, tipicamente, entre as temperaturas de 800°C e 1000°C, pois encontram-se limitados pelas temperaturas de fusão do leito. Devido a estas características não é muito adequado à gaseificação de carvão, uma vez que apresenta uma baixa reactividade comparando com a biomassa, pois são necessárias temperaturas superiores a 1300°C. Para biomassas com alto conteúdo de cinzas e que apresentem um baixo ponto de fusão, este tipo de

reactor apresenta grande capacidade de realizar a gaseificação. Possui ainda uma grande versatilidade quanto à composição e ao caudal de biomassa. Neste tipo de gaseificadores é necessário recorrer a sistemas de limpeza do gás uma vez que as cinzas são arrastadas pelo sistema. Exemplos de sistemas de gaseificação com leito fluidizado são: gaseificadores de leito fluidizado borbulhante, gaseificador de fluxo de arraste e gaseificador de leito fluidizado de circulação. A figura 12 apresenta os tipos de gaseificadores mencionados anteriormente. [5,16]

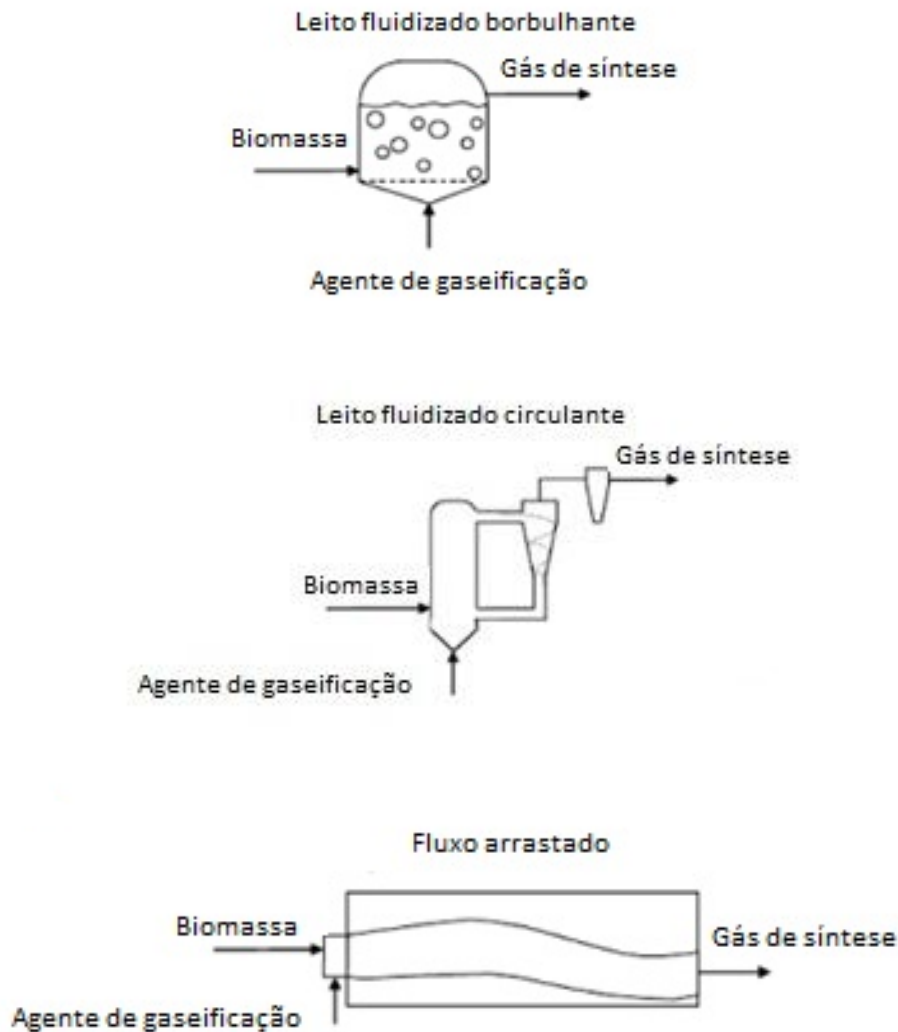


Figura 12-Tipos de gaseificadores de leito fluidizado: (a) borbulhante; (b) de circulação; (c) de fluxo de arraste. [16, adaptado]

1.5.4.2.1 Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

O gaseificador de leito fluidizado borbulhante é flexível quanto ao tipo de biomassa utilizada como ao diâmetro da mesma, incluindo biomassa pulverizada. Este tipo de gaseificador permite uma grande transferência de calor entre o leito e o combustível a gaseificar, sendo criada uma temperatura quase uniforme em toda a extensão do leito. É também capaz de gerar um gás uniforme com um baixo conteúdo em alcatrões e carbono não convertido. São bastante utilizados na gaseificação de biomassa e são alvo de muita investigação. Este tipo de gaseificador apresenta um baixo rácio de difusão de oxigénio, levando à criação de uma zona oxidante em todo o leito reduzindo a eficiência da gaseificação. Apresenta também uma baixa taxa de conversão de sólidos em gás devido ao baixo tempo de residência do material no leito. A Figura 13 apresenta o princípio de funcionamento de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante. [25]

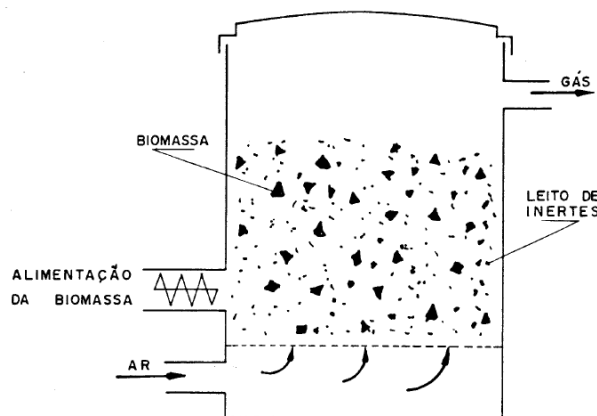


Figura 13- Gaseificador de leito fluidizado borbulhante [26]

1.5.4.2.2 Gaseificador de leito fluidizado circulante

Na gaseificação de leito fluidizado circulante, a elevada velocidade de fluidização gera um regime de turbulento que leva as partículas do leito e o carvão a entrarem na corrente gasosa e a serem arrastadas. Como resultado, é criada uma corrente que arrasta as partículas para fora do reactor entrando num ciclone. No ciclone as partículas sólidas são capturadas e reenviadas para o gaseificador purificando o gás. Este processo permite aumentar o tempo de residência das partículas que não foram convertidas de forma repetida e continua. [25]

Existe, no entanto, uma variante deste tipo de gaseificador, designado por gaseificador de leito circulante interno, que consiste num gaseificador composto por duas câmaras: uma funciona como um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em regime turbulento e a outra como combustor. As câmaras contêm um material como leito que circula entre as duas e cria um fluxo circulante que arrastam alcatrões e outros constituintes para a câmara de combustão. É fornecido ar à câmara de combustão, como agente oxidante, para realizar a combustão do alcatrão. A combustão deste alcatrão fornece calor que é aproveitado pelo leito. O leito quente que é transferido da câmara de combustão para a de gaseificação funciona como aquecimento externo, fornecendo assim energia para que as reacções de gaseificação possam ocorrer. Este tipo de gaseificador é também designado por leito fluidizado duplo. A Figura 14 apresenta o gaseificador de leito circulante. [25]

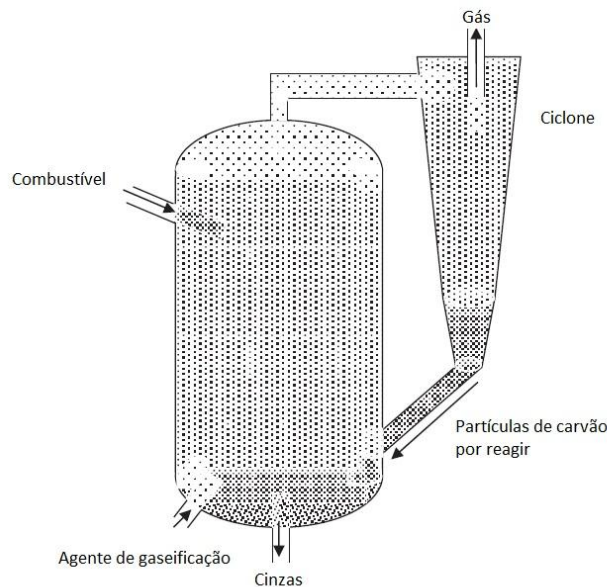


Figura 14- Gaseificador de leito fluidizado circulante [27]

1.5.4.2.3 Gaseificador de fluxo arrastado

O gaseificador de leito de fluxo arrastado tem como característica principal o arrastar das partículas de combustível em conjunto com o agente oxidante. Neste tipo de gaseificador o agente oxidante é injectado pelo topo do reactor bem como o combustível, formando assim um leito que é arrastado e degradado em simultâneo. Devido a este processo de arrasto ocorrer, o tempo de residência é bastante curto, na ordem de 1 segundo, sendo que o processo ocorre a alta temperatura, tipicamente entre os 1300 e os 1500°C, e elevada pressão, entre os 20 e 50bar. As partículas de combustível devem ser de reduzida dimensão. [28] Na Figura seguinte é possível

verificar que o reactor realiza um pré aquecimento do gás para que este consiga aquecer a biomassa e facilitar as reacções, de seguida é adicionada a biomassa de modo a criar o respectivo leito. No final da zona de reacção e devido às elevadas temperaturas obtém-se um gás de síntese gerado a alta pressão. O gaseificador de fluxo de arrasto é apresentado na Figura 15.

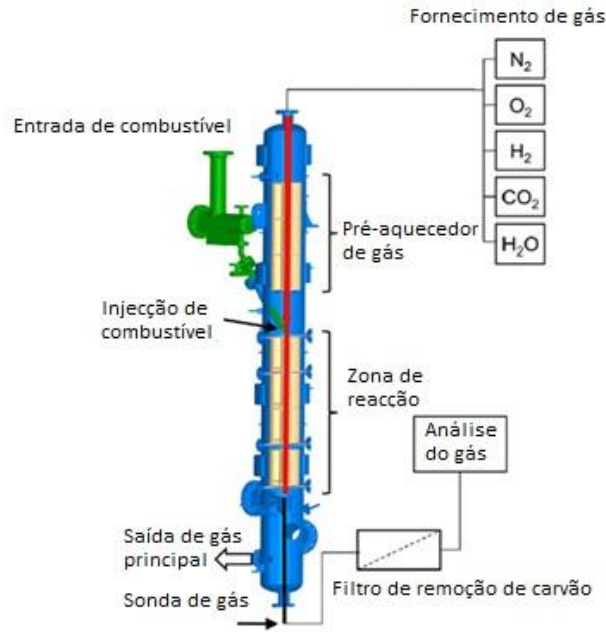


Figura 15-Gaseificador de fluxo arrastado [29]

1.5.5 Propriedades do gás de síntese

A gaseificação da biomassa é um tratamento térmico que resulta na elevada produção de um gás de síntese, pequenas quantidades de carvão e cinzas. A biomassa sólida é sujeita a uma decomposição térmica para produzir a fase gasosa que é tipicamente composta por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O e outros hidrocarbonetos gasosos (C_xH_y). A composição do gás depende de factores como a temperatura de gaseificação e o tipo de gaseificador, no caso dos gaseificadores de leito fluidizado este deve também ser considerado. Por exemplo, para o mesmo tipo de combustível a produção de gás pode ser completamente distinta para dois tipos de gaseificadores diferentes. (ver tabela 7)

Tabela 7- Características do gás de síntese para diferentes tipos de gaseificadores [22]

| Combustível | Método de gaseificação | Volume em percentagem | | | | | Poder calorífico MJ/m ³ |
|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------------------------------|
| | | CO | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ | N ₂ | |
| Carvão Vegetal | Downdraft | 28-31 | 5-10 | 1-2 | 1-2 | 55-60 | 4,6-5,65 |
| Pellets de palha | Downdraft | 14-17 | 17-19 | - | 11-14 | - | 4,5 |
| Madeira com 12 – 20 % de humidade | Downdraft | 17-22 | 16-20 | 2-3 | 10-15 | 55-60 | 5-5,86 |
| Carvão vegetal | Updraft | 30 | 19,7 | - | 3,6 | 46 | 5,98 |

A quantidade relativa de CO, CO₂, H₂O, H₂ e C_xH_y depende da reacção estequiométrica do processo de gaseificação. Se o ar é utilizado como agente de gaseificação então cerca de metade, de modo grosseiro, é N₂. O rácio de ar/combustível deve encontrar-se entre os 0,2 e os 0,35, enquanto se o vapor for o agente gaseificador esse rácio deve ser de 1. A quantidade real de CO, CO₂, H₂O, H₂, C_xH_y e alcatrões depende na oxidação parcial dos produtos voláteis. [16,22]

Outro aspecto bastante importante é a escolha do leito (catalisador), utilizado, no caso dos gaseificadores de leito fluidizado. A escolha deste catalisador deve ser apropriada para o tipo de biomassa a gaseificar de modo a otimizar o processo. Existem vários tipos de catalisadores, como é o caso dos catalisadores de sódio e potássio que potenciam a gaseificação de carvão vegetal, ao passo que catalisadores com ferro e níquel fornecem actividade catalítica inicial elevada, mas têm a tendência a perder a sua actividade antes do carvão ter reagido por completo. Existe também um catalisador designado por dolomite, catalisador à base de níquel que permite temperaturas entre os 800 e os 1000°C, que permite converter em 99% os alcatrões produzidos durante o processo de gaseificação. [16]

Um dos grandes problemas da produção de gás de síntese, prende-se com o facto de se utilizar o ar atmosférico para o processo, diluindo o gás produzido com 50-60% de azoto. Assim, pode tornar-se atractivo utilizar oxigénio no processo em vez de ar, contudo é necessário fazer uma análise económica para cada caso. Torna-se necessário calcular a eficiência da conversão da biomassa em gás de síntese. A expressão utilizada é a seguinte:

$$\eta_{\text{Gás}} = \frac{\text{Poder calorífico do gás} \left(\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}\right) \times \text{volume de gás} (\text{m}^3)}{\text{Poder calorífico da biomassa} \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}\right) \times \text{Massa de biomassa} (\text{kg})} \times 100\% \quad (12)$$

1.5.6 Tratamento gás de síntese

Após a saída do gás de síntese do reactor, este poderá não se encontrar nas condições óptimas para a sua utilização directa, principalmente em reactores de leito fluidizado. Existem vários poluentes do gás, como é o caso das poeiras, cinzas, alcatrões e em casos de muito baixo poder calorífico azoto e CO₂ em excesso. Assim torna-se necessário realizar uma limpeza ao gás para que este tenha qualidade superior. Além da limpeza é ainda necessário arrefecer o gás produzido, de modo a remover vapor de água e alcatrões para aumentar a densidade energética do gás de síntese. O sucesso da utilização do gás de síntese depende da capacidade de limpeza de arrefecimento para a sua aplicação a motores de combustão interna ou queimadores. [22]

1.5.6.1 Limpeza do gás de síntese

Uma vez que a produção de poeiras é um problema intrínseco ao processo de gaseificação e às biomassas utilizadas, torna-se necessário remover este poluente para posterior aplicação do gás. Antes de se realizar o processo de gaseificação deve-se estudar o gaseificador que se pretende utilizar bem como as características da biomassa, pois se for possível pode-se alterar o design do gaseificador de modo a reduzir as poeiras para o intervalo de 2 a 6g/m³. Quanto maior é a produção de poeiras maior, como é óbvio, será a carga sobre o sistema de filtragem, tornando-se necessário realizar operações de manutenção mais frequentes se os caudais de gás produzido for bastante elevado. [22]

Para a remoção de poeiras são utilizados, normalmente, três tipos de filtros neste processo, sendo classificados como secos, húmidos e molhados. Na categoria de secos encontram-se os filtros de ciclone, estes são desenvolvidos com base na quantidade de gás produzido e no conteúdo de poeiras. Estes ciclos permitem remover partículas com diâmetro superior a 5µm, e uma vez que 60 a 65% das partículas contidas no gás produzido têm diâmetro superior a 60µm este tipo de filtro apresenta um excelente equipamento de limpeza. As partículas de menor dimensão que ainda permanecem no gás podem ser removidas por um purificador molhado ou por um filtro revestido. No purificador, o gás é lavado por água em contra corrente, sendo também aproveitado o efeito arrefecedor da água, podendo por último passar pelo filtro revestido. No entanto, para que este filtro revestido não sofra grandes perdas de pressão, uma vez que apresenta o diâmetro dos poros muito pequeno, deve ser utilizado antes de qualquer tipo de arrefecimento do gás de modo a que nunca seja atingido o ponto de orvalho na sua superfície. [22]

Quanto ao conteúdo de alcatrões, este é considerado o mais nefasto constituinte do gás e tende a criar grandes problemas no reactor bem como em toda a instalação. Este produto é altamente irreversível e ocorre na zona da pirólise. As suas propriedades dependem da temperatura e da taxa de aquecimento, podendo apresentar um aspecto acastanhado (60% de água) e um aspecto preto e viscoso (7% de água). [22]

As cinzas apresentam duas interferências importantes, são elas: a fusão e formação de escórias, sendo que estas escórias inibem ou param o processo de gaseificação em alguns tipos de gaseificadores (fluxo de ar descendente); redução da resposta de ignição da biomassa. [22]

Os processos mais importantes para que a gaseificação ocorra sem problemas é a remoção de cinzas e de alcatrões. [22]

1.5.6.2 Arrefecimento do gás de síntese

A temperatura de saída do gás do gaseificador está normalmente entre os 300 e 500°C. Para aumentar a densidade energética do gás produzido é necessário arrefecer o mesmo até próximo da temperatura ambiente. Com o arrefecimento realizado é possível remover parte dos alcatrões que chegam até esta zona do sistema. Os principais tipos de permutadores de calor são de ar por convecção natural, ar por convecção forçada e água-ar por convecção forçada. [22]

1.6 Aplicações do gás de síntese


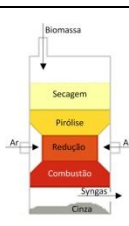
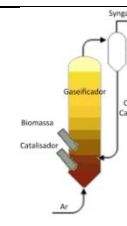

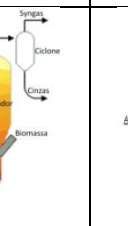
O processo de gaseificação tem como principal objectivo a produção de um gás de síntese que apresenta, normalmente, um baixo poder calorífico. No entanto, este gás apresenta 3 grandes aplicações, são elas: motor de combustão interna, aquecimento directo e produção de compostos químicos. Pode-se utilizar o gás de síntese para aplicação em máquinas agrícolas e para a produção de energia, em pequena escala, permitindo assim utilizar localmente os resíduos produzidos. Quanto à utilização de aquecimento directo, este permite uma gama de aplicações mais ampla devido à sua simplicidade de utilização, podendo ser utilizado para secar cereais, aquecimento de habitações e produção de “frio” recorrendo a chillers de absorção e para utilização em motores de combustão externa (Stirling engines). Quanto à aplicação deste gás para a produção de compostos químicos, este tem vindo a tornar-se cada vez mais um fenómeno de aplicação, podendo gerar entre outros o metanol ou ácido fórmico. Esta aplicação tem apresentado algumas dificuldades de implementação devido à facilidade de obtenção de metanol por outros meios e ao preço do petróleo estar baixo, no entanto, espera-se que com o preço do petróleo a aumentar este tipo de aplicação possa apresentar

um investimento economicamente viável. Existe ainda outra aplicação deste tipo de gás em células de combustível, tendo alguns aspectos favoráveis em relação aos motores de combustão interna. [22]

Apesar de todas estas aplicações, actualmente existe um grande problema de disponibilidade de alguns tipos de biomassa, ou seja, é necessário perceber se existe disponibilidade e quantidade ao longo do ano da mesma para aplicação a determinado tipo de sistema. Além disto, como nouro tipo de instalações é aconselhado o uso de sistemas híbridos, ou seja sistemas que apresente dois ou mais tipos de equipamentos capazes de fornecer o mesmo produto, como por exemplo o sistema de gaseificação e o sistema solar para geração de calor. [30]

A tabela 8 apresenta as várias características dos principais tipos de gaseificadores, como as características do combustível, condições de operação da instalação, características dos produtos e as principais gamas de potências dos gaseificadores.

Tabela 8-Comparação entre os vários tipos de gaseificadores [30]

| Tipos de gaseificadores | Leito fixo | | Leito fluidizado | | Fluxo arrastado |
|---------------------------------------|---|---|---|--|---|
| | Fluxo de ar ascendente | Fluxo de ar descendente | Leito de fluidizado circulante | Leito fluidizado borbulhante | |
| Parâmetros |  |  |  |  |  |
| Características do combustível | | | | | |
| Tamanho das partículas | 5-100mm | 20-100mm | 0-20mm | 0-20mm | <100mm |
| Tolerância às cinzas | Máx.6% | Máx.6% | Máx.25% | Máx.25% | Máx.25% |
| Conteúdo de humidade | Máx.60% | Máx.35% | - | - | - |
| Condições operacionais | | | | | |
| Necessidade de oxigénio | Baixa | Baixa | Moderada | Moderada | Alta |
| Necessidade de vapor | Alta | Baixa | Moderada | Moderada | Alta |
| Temperatura | 800-1000°C Pouco uniforme | 1000-1200°C Pouco uniforme | 750-950°C Mais uniforme | 900-1000°C Mais uniforme | 1100-1500°C |
| Pressão de operação | Atmosférica | Atmosférica | Atmosférica ou pressurizado | Atmosférica ou pressurizado | Atmosférica ou pressurizado |
| Pressão de alimentação | 7-70kPa | 35-1050kPa | 7-35kPa | 7-35kPa | 7-350kPa |
| Velocidade do gás | Baixa | Baixa | Mais alta que Leito fluidizado borbulhante | Alta | Alta |
| Tempo de retenção | Longo (15-30min) | Longo (15-30min) | Curto (5-50s) | Curto (5-50s) | Muito Curto (1-10s) |
| Características dos produtos | | | | | |
| Temperatura do gás | 425-652°C | 425-652°C | 900-1050°C | 900-1050°C | 1250-1600°C |
| Poder calorífico superior | 5-6MJ/Nm ³ | 4,5-5MJ/Nm ³ | ~5MJ/Nm ³ | ~5MJ/Nm ³ | - |
| Conteúdo de alcatrões | Muito alto 0,015-0,5 g/Nm ³ | Baixo 0,015-0,5 g/Nm ³ | Moderado <0,5 g/Nm ³ | Moderado <0,5 g/Nm ³ | Praticamente livre |
| Instalação – Central | | | | | |
| Aumento de escala | Limitado | Limitado | Possível | Possível | Possível |
| Capacidade térmica | <10MW | 1kW-10MW | 1-100MW | 1-25MW | - |

2. MODELAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

2.1 Tipos de modelos

Actualmente existem vários tipos de modelos para determinar, entre outros, a composição do gás de síntese, sendo que alguns deles podem ser utilizados em conjunto. A utilização de vários tipos de modelos deve-se à existência de vários processos físicos e químicos que ocorrem durante o processo de gaseificação. Para desenvolver modelos úteis é necessário seleccionar qual o tipo de processos que se pretende determinar e considerar que ocorram algumas simplificações nos mesmos. Esta modelação apresenta a possibilidade de estudar o comportamento de determinado processo sem que este necessite de ocorrer, ou seja, não existe a necessidade da sua aplicação física para se poder realizar. No entanto, esta modelação deve ser confirmada por processos de gaseificação reais. Tem como principal objectivo recriar os fenómenos físicos e químicos que ocorrem no interior do gaseificador. Os modelos resultantes podem ser utilizados para estudar o comportamento da instalação de modo a atingir a sua optimização, quer em termos de design quer em termos de operação. [31,32]

Estes modelos podem ser classificados em modelos de equilíbrio termodinâmico, modelos cinéticos ou modelos de redes neutrais. Apresentam-se alguns exemplos de modelos cinéticos: Khadse et al [33], Zainal et al. [34], Syed et al. [35], Koroneos e Lykidou [36], Jarungthammachote e Dutta [37], Li et al. [38] e Mountouris et al. [39]. Têm também sido verificados muitos desenvolvimentos nos modelos de equilíbrio, como se verifica: Di Blasi [40], Kaushal et al. [41], Sharma et al. [42]. No caso das redes neutrais, estas ainda se encontram numa fase inicial de desenvolvimento, relativamente aos outros modelos, tendo apenas como referência Guo [43]. Cada um deles tem as suas vantagens e desvantagens. Estes têm como principais objectivos permitir o estudo dos processos termodinâmicos que ocorrem durante a gaseificação, e avaliam a influência das principais variáveis de entrada no processo, tais como o conteúdo de humidade, rácio entre combustível e agente de gaseificação, composição do gás de síntese e o poder calorífico do gás produzido. [31,32]

Torna-se, portanto, necessário realizar a distinção entre os três tipos de modelos em uso actualmente.

2.1.1 Modelo de equilíbrio termodinâmico

O conceito de equilíbrio químico de uma reacção, considera que as espécies se encontram num estado tal que não sofrem alteração de concentração ao longo do tempo. Assim, ao aplicar as equações que guiam os comportamentos de tal estado, o modelo de equilíbrio pode provocar alterações às reacções. Os modelos de equilíbrio são importantes para prever a eficiência mais elevada da gaseificação e eficiência térmica, que pode ser obtida para um determinado tipo de biomassa, sendo este tipo de conhecimento utilizado para determinar o design e os materiais de construção a utilizar no gaseificador. Este tipo de modelo de equilíbrio é adequado para utilizar como ferramenta de simulação para processos de gaseificação, onde o tempo de residência e as reacções são de longa duração ou para temperaturas superiores a 800°C. Este modelo possui a capacidade de poder ser aplicado de forma genérica para diferentes tipos de configurações de gaseificadores, uma vez que é independente do desenho do gaseificador e não ser encontra limitado a nenhuma condição operatória. No entanto, existem duas vertentes do modelo de equilíbrio que são bastante utilizadas para a previsão da composição dos produtos gasosos, através da minimização do valor da energia livre de Gibb's e através das reacções estequiométricas e não-estequiométricas. [32]

Os modelos estequiométricos são baseados nas constantes de equilíbrio de reacções independentes, que podem ser associadas com a variação da energia livre de Gibb's. Por outro lado, as reacções não-estequiométricas do modelo de equilíbrio abordam, a muitas vezes referida, "aproximação à minimização da energia livre de Gibbs" (Gibbs free energy minimization approach).[32] Essa energia é dada pela seguinte expressão:

$$G = H - TS \quad (13)$$

onde H é a entalpia em kJ/mol, T é a temperatura em Kelvin e S é a entropia em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Assim, para alguns casos concretos, assumir que existe equilíbrio termodinâmico é uma suposição razoável quando os gases têm um tempo de residência longo. A utilização deste tipo de modelo de equilíbrio permite determinar também a eficiência do gaseificador sobre determinadas condições. [32]

Portanto, os modelos de equilíbrio são relativamente fáceis de implementar, apresentando uma grande convergência. Embora, o modelo de equilíbrio seja apenas considerado para o estado de equilíbrio é necessário pensar nos casos onde esse equilíbrio não ocorre. Assim, de modo a permitir estimar a composição do gás produzido sobre a influência de vários parâmetros de operação em qualquer ponto do espaço e do tempo, é essencial o desenvolvimento de modelos detalhados de cinética. [31,32,33]

2.1.2 Modelo cinético

Em modelos cinéticos, as reacções químicas são consideradas dinâmicas. A utilização deste modelo é aconselhado para gaseificadores cuja assunção de que existem condições de equilíbrio não são razoáveis, como é o caso do gaseificador de fluxo de ar ascendente. Estes modelos têm também em consideração às várias zonas do gaseificador, permitindo estimar a composição de produtos gasosos que podem variar nas condições de operação. A sua aplicação é aconselhada quando é necessário desenvolver, aumentar ou melhorar um gaseificador.

A velocidade das reacções depende: da cinética química; da baixa difusão (no caso de conversão carvão-gás); da mistura do gás produzido (no caso de conversão gasosa); e da transferência de massa. A velocidade global das reacções é assim afectada, como é óbvio, pelo processo mais lento. Para gaseificadores com tempos de residência longos e alta temperatura, o modelo cinético aproxima-se bastante do modelo de equilíbrio.

Este tipo de modelo pode ainda ser classificado segundo o tipo de gaseificador, podendo variar o nível de detalhe, assertividade e capacidade de adaptação a determinado tipo de gaseificador. No entanto, como limitação pode-se dizer que este tipo de modelo encontra-se restringido a um determinado número de aplicabilidades, ou seja, não se consegue aplicar a diferentes tipos de instalações. [31,32,33]

2.1.3 Modelos de redes neutrais

A rede neutral é um modelo matemático de aproximação, que realiza uma regressão para correlacionar as entradas e as saídas do e para o processo. A sua capacidade de prever a composição do gás produzido depende de uma quantidade muito grande de dados experimentais. Este tipo de modelação necessita de menos conhecimentos sobre a ocorrência de fenómenos comparado com o modelo de equilíbrio e cinético. Têm sido apresentados grandes avanços quanto à capacidade de prever a composição da produção de gás. No entanto, como já foi referido anteriormente, este modelo possui uma grande desvantagem, a necessidade de grandes amostras de dados para poder criar os seus modelos de regressão. [32]

2.2 Balanço de massa e energia

Alguns dos modelos apresentados anteriormente necessitam de recorrer aos princípios da conservação da massa e energia. Assim, torna-se necessário proceder à elaboração de balanço de massa e balanço de energia.

Neste tipo de balanço, a variação de volume (massa e energia) no gaseificador acumulado com a variação do tempo deve ser igual à diferença entre o volume admitido (massa e energia) e o volume que é retirado (massa e energia).

No balanço de massa, as reacções químicas são responsáveis pela criação e destruição de novos compostos, sendo no entanto de esperar um número constante de átomos totais. A Figura 16 apresenta um segmento do leito de um gaseificador onde Δz representa a espessura do material que apenas pode variar na direcção de z . Se uma determinada quantidade de uma espécie química x no instante t é $N_x(z, t)$, a quantidade que existe ao fim de um determinado período Δt é dada por $N_x(z, t + \Delta t)$.

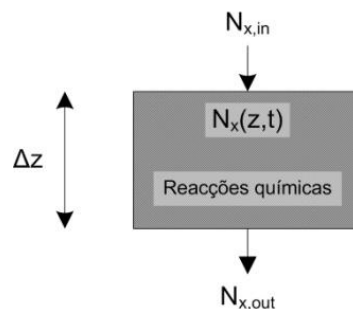


Figura 16- Balanço de massa [44]

Desta forma, o balanço de massa pode ser expresso pela seguinte equação:

$$N_x(z, t + \Delta t) = N_x(z, t) + N_{x,in} - N_{x,out} + (\text{produto produzido pela reacção química}) \quad (14)$$

Se é assumido que o gaseificador opera sobre condições fixas então $N_x(z, t + \Delta t) = N_x(z, t)$, resultando na seguinte expressão:

$$N_{x,out} = N_{x,in} + (\text{produto produzido pela reacção química}) \quad (15)$$

O número de reacções que ocorrem e posteriormente o tipo de produtos gerados vão depender das reacções químicas consideradas significativas para o modelo.

Quanto ao balanço de energia, este pode ser determinado, para um volume, utilizando um método semelhante ao utilizado no balanço de massa, uma vez que a energia é admitida e excluída

de forma semelhante. A Figura 17 apresenta os fluxos de energia envolvidos num determinado leito do gaseificador com uma altura Δz .

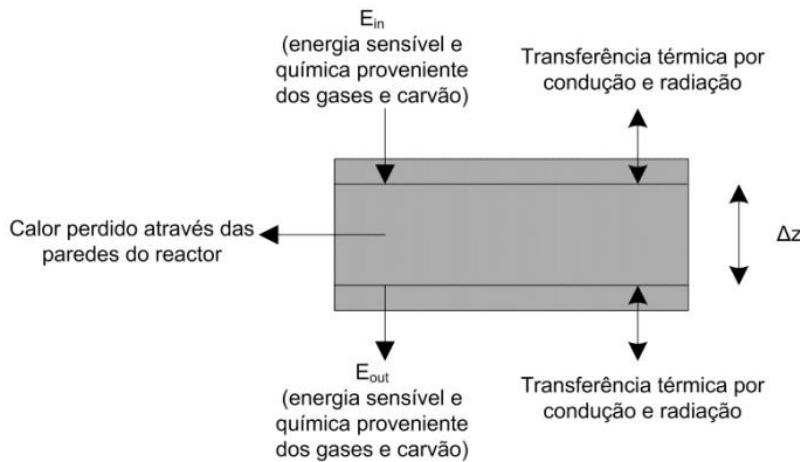


Figura 17- Balanço de energia [44]

Existem muitos mecanismos que potencialmente podem transferir calor, mas alguns deles são tão pequenos que podem ser desprezados. Caso de alguns gaseificadores que têm isolamento nas paredes e portanto as perdas podem ser desprezadas. No entanto, existem três mecanismos muito importantes de transferência de calor: condução, convecção e radiação.

A convecção é o processo de transferência de energia (calor) através da matéria. No caso dos gaseificadores, o fluxo é forçado de alguma forma para que o sistema possa funcionar. A matéria contém calor na forma de calor sensível (energia térmica proveniente do gás quente e do carvão) e energia química (energia libertada devido à reestruturação de composto). Assim, pode-se definir a energia contida em N_x moles de uma determinada espécie x à temperatura t pela seguinte expressão:

$$E_x = N_x \left(\int_{T_2}^{T_1} C_{P,x} dT + H_{f,x,T_0}^0 \right) \quad (16)$$

onde $C_{P,x}$ é a capacidade térmica mássica (em $J.K^{-1}.mol^{-1}$) e H_{f,x,T_0}^0 é a entalpia de formação da espécie x à temperatura de referência ($J.mol^{-1}$).

O fenómeno de condução de calor ocorre através da transferência pelos materiais, da zona de temperatura mais elevada para zonas de menor temperatura. O fluxo de transferência de calor (ϕ) por condução é dado pela lei de Fourier:

$$\phi = -k\nabla T \quad (17)$$

onde k é a condutividade térmica do material (em $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e ∇T é o gradiente de temperatura (em $\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$). Teoricamente a condução pode ocorrer em ambas as fases, sólida e gasosa. No entanto, a condutividade térmica através do carvão é significativamente superior à condutividade do gás.

A radiação térmica é uma emissão de energia electromagnética da superfície de materiais quentes. A energia libertada nesta forma é dada pela expressão:

$$W = \varepsilon\sigma AT^4 \quad (18)$$

onde W é o fluxo de energia na forma de radiação (em $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$), ε é a emissividade do material (adimensional), σ é a constante de Stefan-Boltzman ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$), A a área da superfície (m^2), T a temperatura (em K). Este tipo de energia é muitas vezes desprezado ou considerado como condutividade do carvão. [44]

2.3 Modelos utilizados na simulação

Neste trabalho será elaborado um simulador baseado no modelo equilíbrio termodinâmico com o intuito de prever a produção de syngas num gaseificador de leito fluidizado borbulhante específico. Este modelo é independente do design do gaseificador e pode ser considerado como mais adequado para o estudo dos processos, uma vez que apenas é influenciado pelos parâmetros do combustível. Em equilíbrio químico, um sistema de reacções comporta-se de uma forma estável, condição esta alcançada quando a entropia do sistema é máxima enquanto a energia livre de Gibb's é minimizada. Embora, este equilíbrio possa nunca ser alcançado, principalmente pelas temperaturas relativamente baixas de operação, entre os 750 e os 1000°C. [31,33]

2.3.1 1ª Versão de modelação

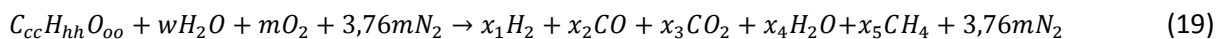
Dos modelos apresentados anteriormente, aquele que irá ser utilizado para tentar simular a produção do syngas será o modelo de equilíbrio [34,36]. Este modelo é baseado na minimização da energia livre de Gibbs ou nas constantes de equilíbrio de determinadas reacções. Neste caso, a abordagem realizada será através das constantes de equilíbrio, uma vez que apresenta um resultado final próximo do obtido através da resolução da energia livre de Gibbs, apresentando, no entanto, menor grau de complexidade.

Pretende-se que o modelo consiga representar de forma aproximada a composição do gás produzido, nomeadamente na produção de hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. O modelo apenas permite a alteração da temperatura ou da percentagem de humidade da mostra, não sendo possível alterar a pressão ou a quantidade de ar ambiente necessário. No caso da pressão, assume-se que a variação é pouco significativa para ser considerada, ou seja, considera-se que o processo ocorre a 1 atmosfera. No caso da quantidade de ar ambiente necessário, o modelo realiza através do balanço de massa e constantes de equilíbrio a dosagem correcta desse composto.

Assim, não será obtido, contrariamente à realidade, qualquer quantidade de oxigénio no final do processo. Além do oxigénio, existem outros compostos, como é o caso do acetileno, etano e etileno, que não irão ser considerados, portanto, serão excluídos do processo de comparação. Embora a modelação matemática deva tentar reproduzir as condições e os produtos gerados, ainda não se conseguem saber, nos dias de hoje, com exatidão quais os processos que ocorrem e se ocorrem de forma contínua ou apenas sobre condições muito específicas. Assim, é necessário ter em conta as seguintes considerações:

- A expressão geral da biomassa é representada pela fórmula química $C_{cc}H_{hh}O_{oo}$;
- O tempo de residência é elevado o suficiente para que ocorra o equilíbrio químico.
- As reacções estão em equilíbrio termodinâmico;
- As reacções são adiabáticas;
- Não existem alcatrões na zona das reacções;
- O azoto comporta-se como um gás inerte;
- As cinzas são inertes ao processo;
- O carbono é totalmente consumido;
- Os produtos da gaseificação são o CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , N_2 e H_2O .

Tendo em conta estas considerações, a reacção global do processo pode ser expressa como:



onde cc , hh e oo são o número de átomos de carbono, hidrogénio e oxigénio, respectivamente. O w é a quantidade de água (na forma de humidade) por kmol de biomassa e m a quantidade de oxigénio por kmol de biomassa. As incógnitas que dizem respeito a cada produto estão identificadas pelas letras x_1 , x_2 , x_3 , x_4 e x_5 . Note-se que, existem ao todo seis incógnitas, x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 e m .

Para se proceder à simulação do modelo de equilíbrio que se traduz numa gaseificação, é necessário seleccionar as reacções que se pretendem estudar. Uma vez que os principais produtos da

reação são o dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogénio, metano e água, as reacções escolhidas para representar o processo são as seguintes:

Reacção de formação de metano (methanation reaction) :



Reacção de formação de hidrogénio (shift reaction):



A constante respeitante à humidade, w , pode ser determinada utilizando o valor previamente determinado, recorrendo ao analisador termogravimétrico como será apresentado mais à frente. Assim, a expressão utilizada para obter o valor é:

$$w = \frac{\sum(\text{massa molar} \times \text{fracção de cada composto}) \times \text{conteúdo de humidade}}{\text{massa molar da água} \times (1 - \text{conteúdo de humidade})} \quad (22)$$

De modo a construir um desempenho comportamental do modelo matemático, pode ser alterada a humidade existente na biomassa, tornando-se mais fácil a compreensão dos gases gerados.

Para proceder à determinação das seis incógnitas mencionadas anteriormente é necessário recorrer a equações de balanço de massa e energia e constantes de equilíbrio. Uma vez que existem seis incógnitas são necessárias seis equações para permitir a sua resolução.

Balanço de massa

As equações do balanço de massa são divididas pelos elementos existentes, ou seja, carbono, hidrogénio e oxigénio, sendo o azoto desprezado, uma vez que se comporta como um composto inerte. Obtêm-se as seguintes equações:

$$\text{Balanço do carbono: } cc = x_2 + x_3 + x_5 \quad (23)$$

$$\text{Balanço do hidrogénio: } hh + 2w = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \Rightarrow \frac{hh}{2} + w = x_1 + x_4 + 2x_5 \quad (24)$$

$$\text{Balanço do oxigénio: } oo + w + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad (25)$$

Equações de equilíbrio

As constantes de equilíbrio apresentadas baseiam-se nas reacções (20) e (21). As constantes de equilíbrio têm o objectivo de definir qual a razão entre os produtos e os reagentes de uma reacção, ou seja, de acordo com determinados parâmetros, p.e. a temperatura ou a energia de formação, assim varia o equilíbrio da reacção ou seja aquilo que é gerado da mesma. De seguida apresentam-se as duas constantes de equilíbrio:

$$\text{Constante de equilíbrio da reacção de formação de metano: } K_1 = \frac{x_5}{x_1^2} \quad (26)$$

$$\text{Constante de equilíbrio da reacção de formação de hidrogénio: } K_2 = \frac{x_1 x_3}{x_2 x_4} \quad (27)$$

A equação de balanço de energia para o processo de gaseificação, assumindo que o processo é adiabático, é a seguinte:

$$H_f^0 \text{ biomassa} + w(H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(l) + H_{(vap)}) + mH_f^0 \text{ O}_2 + 3,76mH_f^0 \text{ N}_2 = x_1H_f^0 \text{ H}_2 + x_2H_f^0 \text{ CO} + x_3H_f^0 \text{ CO}_2 + x_4H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(vap) + x_5H_f^0 \text{ CH}_4 + \Delta T(x_1C_{PH_2} + x_2C_{PCO} + x_3C_{PCO_2} + x_4C_{PH_2O} + x_5C_{PCH_4} + 3,76mC_{PN_2}) \quad (28)$$

Uma vez que $H_f^0 \text{ H}_2$, $H_f^0 \text{ O}_2$ e $H_f^0 \text{ N}_2$ são zero à temperatura ambiente a equação (28) reduz-se a:

$$H_f^0 \text{ biomassa} + w(H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(l) + H_{(vap)}) = x_2H_f^0 \text{ CO} + x_3H_f^0 \text{ CO}_2 + x_4H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(vap) + x_5H_f^0 \text{ CH}_4 + \Delta T(x_1C_{PH_2} + x_2C_{PCO} + x_3C_{PCO_2} + x_4C_{PH_2O} + x_5C_{PCH_4} + 3,76mC_{PN_2}) \quad (29)$$

onde $H_f^0 \text{ biomassa}$, é a energia de formação da biomassa, $H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(l)$, a energia de formação de água líquida, $H_{(vap)}$, a energia de vaporização da água, $H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(vap)$, a energia de formação de vapor de água, $H_f^0 \text{ CO}$, $H_f^0 \text{ CO}_2$, $H_f^0 \text{ CH}_4$, são as energias de formação de produtos gasosos, C_{PH_2} , C_{PCO} , C_{PCO_2} , C_{PH_2O} , C_{PCH_4} , C_{PN_2} , são as capacidades térmicas mássicas dos produtos gasosos, $\Delta T = T_2 - T_1$, T_2 , a temperatura de gaseificação, T_1 , a temperatura ambiente.

A equação (29) pode ser simplificada resultando na seguinte expressão:

$$dH_{\text{biomassa}} + wdH_{\text{H}_2\text{O}(l)} = x_1dH_{\text{H}_2} + x_2dH_{\text{CO}} + x_3dH_{\text{CO}_2} + x_4dH_{\text{H}_2\text{O}(vap)} + x_5dH_{\text{CH}_4} + 3,76mdH_{\text{N}_2} \quad (30)$$

onde $dH_{(\text{qualquer gás})}$, é composto pela energia de formação mais a variação da entalpia

$$dH_{(qualquer\ gás)} = H_f^0 + \Delta H, \quad \Delta H = \Delta T(C_{p(g)}), \quad (31)$$

$$dH_{H_2O(l)} = H_f^0_{H_2O(l)} + H_{(vap)}, \quad (32)$$

$$dH_{biomassa} = H_f^0_{biomassa}. \quad (33)$$

As equações (23)-(27) e (30) representam um sistema de seis equações que permitem a determinação das seis incógnitas apresentadas anteriormente. As equações (26) e (27) são equações não lineares, enquanto o resto das equações são lineares. No entanto, este sistema de equações pode ser simplificado para um sistema de três equações, duas não lineares e uma linear. Apresenta-se de seguida a obtenção do sistema de três equações:

Da eq. (23),

$$x_5 = cc - x_2 - x_3 \quad (34)$$

Da eq. (24),

$$x_4 = w + \frac{HH}{2} - x_1 - 2x_5 \quad (35)$$

Substituindo a eq. (34) na eq. (35) resulta:

$$x_4 = w + \frac{HH}{2} - x_1 - 2(cc - x_2 - x_3) \Rightarrow x_4 = -x_1 + 2x_2 + 2x_3 + w + \frac{HH}{2} - 2cc \quad (36)$$

Da eq. (25),

$$m = \frac{1}{2}(x_2 + 2x_3 + x_4 - oo - w) \quad (37)$$

Substituindo a eq. (36) na eq. (37) resulta:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{2}\left(x_2 + 2x_3 - x_1 + 2x_2 + 2x_3 + w + \frac{HH}{2} - 2cc - oo - w\right) \\ \Rightarrow m &= \frac{1}{2}\left(-x_1 + 3x_2 + 4x_3 + \frac{HH}{2} - 2cc - oo\right) \end{aligned} \quad (38)$$

Da eq. (26),

$$x_5 = x_1^2 K_1 \quad (39)$$

Substituindo a eq. (34) na eq. (39) resulta:

$$cc - x_2 - x_3 = x_1^2 K_1 \Rightarrow x_1^2 K_1 + x_2 + x_3 - cc = 0 \quad (40)$$

Da eq. (27),

$$x_2 x_4 K_2 = x_1 x_3 \quad (41)$$

Substituindo a eq. (36) na eq. (41) resulta:

$$x_2 \left(-x_1 + 2x_2 + 2x_3 + w + \frac{HH}{2} - 2cc\right) K_2 = x_1 x_3$$

$$\Rightarrow -x_1x_2K_2 + 2x_2^2K_2 + 2x_2x_3K_2 + \left(w + \frac{HH}{2} - 2cc\right)x_2K_2 - x_1x_3 = 0 \quad (42)$$

Substituindo a eq. (34), (36) e (38) na eq. (30) resulta:

$$\begin{aligned} & x_1dH_{H_2} + x_2dH_{CO} + x_3dH_{CO_2} + \left(-x_1 + 2x_2 + 2x_3 + w + \frac{HH}{2} - 2cc\right)dH_{H_2O(g)} \\ & + (cc - x_2 - x_3)dH_{CH_4} + 3,76\frac{1}{2}\left(-x_1 + 3x_2 + 4x_3 + \frac{HH}{2} - 2cc - oo\right)dH_{N_2} \\ & - dH_{biomassa} - wdH_{H_2O(l)} = 0 \\ \Rightarrow & \left(dH_{H_2} - dH_{H_2O(g)} - \frac{3,76}{2}dH_{N_2}\right)x_1 + \left(dH_{CO} + 2dH_{H_2O(g)} - dH_{CH_4} + \frac{3,76 \times 3}{2}dH_{N_2}\right)x_2 \\ & + \left(dH_{CO_2} + 2dH_{H_2O(g)} - dH_{CH_4} + \frac{3,76 \times 4}{2}dH_{N_2}\right)x_3 + (dH_{H_2O(g)} - dH_{H_2O(l)})w \\ & + (cc \times dH_{CH_4}) + \left(\frac{HH}{2} - 2cc\right)dH_{H_2O(g)} + \frac{3,76}{2}\left(\frac{HH}{2} - 2cc - oo\right)dH_{N_2} - dH_{biomassa} = 0 \quad (43) \end{aligned}$$

Com as equações (40), (42) e (43) reduziu-se o sistema para três equações, sendo, respectivamente, as duas primeiras não lineares e a última linear.

No entanto, antes de iniciar a resolução do sistema é necessário fornecer mais alguns valores à equação (43), nomeadamente a energia de formação dos vários compostos. Assim, torna-se necessário determinar os parâmetros que variam directamente com a temperatura. A primeira energia de formação a determinar é a energia de formação da biomassa. Para isso é necessário determinar o poder calorífico superior do bagaço, numa primeira fase em MJ/kg e posteriormente em kJ/kmol. [34,36]

O poder calorífico superior pode ser obtido recorrendo aos valores obtidos na análise elementar, pela seguinte expressão:

$$PCS \left(\frac{MJ}{kg}\right) = 0,3491C + 1,1783H - 0,1043O \quad [35] \quad (44)$$

$$PCS \left(\frac{kJ}{kmol}\right) = PCS \left(\frac{MJ}{kg}\right) \times (\Sigma(\text{massa molar} \times \text{fracção de cada composto})) \times 1000 \quad (45)$$

De seguida torna-se necessário determinar a entalpia de formação da biomassa, sendo necessário os valores da análise elementar. De seguida é necessário determinar a variação de entalpia, sendo necessário determinar a capacidade térmica mássica de cada gás produzido a pressão constante, podendo ser expressa da seguinte forma:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (46)$$

ou

$$dH = C_p dT \quad (47)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (48)$$

onde H é a entalpia, T , a temperatura.

A equação (48) pode ser apresentada como:

$$\Delta H = C_{pmh} (T_2 - T_1), \quad (49)$$

onde C_{pmh} é a média da capacidade térmica mássica devido à alteração de temperatura e pode ser definido como:

$$C_{pmh} \equiv \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{(T_2 - T_1)} \quad (50)$$

No entanto, este parâmetro pode ser determinado recorrendo a uma forma empírica, cuja versão simplificada é:

$$C_{pmh} = R \left(A + BT_{am} + \frac{C}{3} (4T_{am}^2 - T_1 T_2) + \frac{D}{T_1 T_2} \right), \quad (51)$$

onde $T_{am} \equiv (T_1 + T_2)/2$ é a média aritmética da temperatura e A, B, C e D são as constantes das propriedades dos gases respectivos (os valores são apresentados na tabela 9) e R é a constante universal dos gases (8,314J/mol K).

Tabela 9-Capacidade térmica mássica (constantes A, B, C e D) [34, 35]

| Espécies químicas | Fórmula | T_{max} | A | $10^{-3}B$ | $10^{-6}C$ | $10^5 D$ |
|---------------------|------------------|-----------|-------|------------|------------|----------|
| Metano | CH ₄ | 1500 | 1,702 | 9,081 | -2,164 | - |
| Hidrogénio | H ₂ | 3000 | 3,249 | 0,422 | - | 0,083 |
| Monóxido de carbono | CO | 2500 | 3,376 | 0,557 | - | -0,031 |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | 2000 | 5,457 | 1,047 | - | -1,157 |
| Azoto | N ₂ | 2000 | 3,280 | 0,593 | - | 0,040 |
| Água | H ₂ O | 2000 | 3,470 | 1,450 | - | 0,121 |
| Carbono | C | 2000 | 1,771 | 0,771 | - | -0,867 |

Substituindo os valores de A, B, C e D e temperaturas na equação (51) obtêm-se as capacidades térmicas mássicas para cada um dos gases produzidos. De seguida torna-se possível determinar a variação de entalpia, através da equação (49).

Assim, o termo $dH_{(qualquer\ gás)}$ pode ser determinado a partir da variação da entalpia e recorrendo à tabela 10.

Tabela 10-Energia de formação a 298,15 K (25°C) [34]

| Espécies químicas | Fórmula | Fase | ΔH_{298}^0 (kJ/kmol) |
|---------------------|------------------|------|------------------------------|
| Água | H ₂ O | g | -241818 |
| Água | H ₂ O | l | -285830 |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | g | -393509 |
| Monóxido de carbono | CO | g | -110525 |
| Metano | CH ₄ | g | -74520 |
| Hidrogénio | H ₂ | g | 0 |
| Oxigénio | O ₂ | g | 0 |
| Azoto | N ₂ | g | 0 |

Portanto, apenas resta determinar as constantes de equilíbrio, K, que definem quais os compostos que têm maior fracção em detrimento de outros nas reacções. Estas constantes são em função apenas da temperatura e podem ser expressas da seguinte forma:

$$-RT \ln K = \Delta G^0, \quad (52)$$

onde ΔG^0 é a função de formação da energia de Gibbs e os seus valores são apresentados na tabela 10.

Tabela 11-Função de formação da energia de Gibbs a 298,15 K (25 °C) [34]

| Espécies químicas | Fórmula | Fase | $\Delta G_{f, 298}^0$ (kJ/kmol) |
|---------------------|------------------|------|---------------------------------|
| Água | H ₂ O | g | -228572 |
| Água | H ₂ O | l | -237129 |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | g | -394359 |
| Monóxido de carbono | CO | g | -137169 |
| Metano | CH ₄ | g | -50460 |
| Hidrogénio | H ₂ | g | 0 |
| Oxigénio | O ₂ | g | 0 |
| Azoto | N ₂ | g | 0 |

A função de formação da energia de Gibbs depende da temperatura e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d(\Delta G^0/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{RT^2}, \quad (53)$$

a eq. (50) pode apresentar-se da seguinte forma,

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln K$$

Resultando,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (54)$$

As equações anteriores apresentam o efeito da temperatura na determinação das constantes de equilíbrio. Se a energia de formação, ΔH^0 , tem um valor negativo a reacção é exotérmica, sendo

a constante de equilíbrio cada vez menor com o aumento da temperatura. Em caso contrario, ou seja se a reacção for endotérmica, a constante de equilíbrio, K , aumenta com o aumento da temperatura.

Uma vez que a energia de formação é dependente da temperatura, a equação (54) pode ser expressão como:

$$\ln K = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT + I, \quad (55)$$

onde I é a constante de integração. A energia de formação, ΔH^0 , para qualquer temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{\Delta H^0}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T}, \quad (56)$$

onde J é uma constante.

$\Delta A, \Delta B, \Delta C, \Delta D$ são coeficientes utilizados para determinar a capacidade térmica mássica. Substituindo a equação (56) na equação (55) e integrando, obtém-se:

$$\ln K = \frac{-J}{RT} + (\Delta A) \ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \quad (57)$$

A multiplicação da equação (52) com a equação (57) resulta na seguinte expressão:

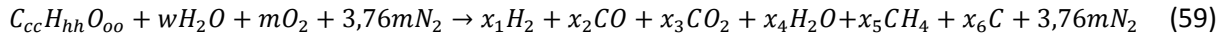
$$\Delta G^0 = J - RT \left(\Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \right) \quad (58)$$

As equações (56), (57) e (58) são utilizadas para determinar as constantes de equilíbrio para qualquer temperatura. A constante J pode ser determinada utilizando a equação (56) à temperatura de 298,15K onde o valor ΔH^0 é conhecido (ver tabela 9). De modo semelhante é determinada a constante I através da equação (58) à temperatura de 298,15K, onde o valor ΔG^0 é conhecido (ver tabela 10). [34, 36]

2.3.2 2ª Versão de modelação

A alteração realizada ao modelo anterior resulta da necessidade de adequar o modelo às condições do processo de gaseificação. Assim, foram realizadas as seguintes alterações: alteração da admissão de ar, tornando-o um parâmetro de entrada, ao contrário do que foi considerado no modelo anterior; criação de nova incógnita que considera a “produção” de inqueimados ou carbono

por reagir, x_6 . Assim, estas alterações provocam uma modificação na equação geral, resultando na seguinte expressão:



Assim, da expressão anterior obtém-se os seguintes balanços de massa:

$$\text{Balanço do carbono: } cc = x_2 + x_3 + x_5 + x_6 \quad (60)$$

$$\text{Balanço do hidrogénio: } hh + 2w = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \Rightarrow \frac{hh}{2} + w = x_1 + x_4 + 2x_5 \quad (61)$$

$$\text{Balanço do oxigénio: } oo + w + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad (62)$$

No que diz respeito às equações de equilíbrio não existem quaisquer alterações. No entanto, a equação de balanço de energia necessita de considerar a presença de novo composto, o carbono, através da incógnita x_6 . Assim, a expressão que define o balanço de energia é a seguinte:

$$dH_{biomassa} + wdH_{H_2O(l)} = x_1dH_{H_2} + x_2dH_{CO} + x_3dH_{CO_2} + x_4dH_{H_2O(vap)} + x_5dH_{CH_4} + x_6dH_C + 3,76mdH_{N_2} \quad (63)$$

De notar que quando se apresenta na equação (63) dH_C este deve ser considerado apenas quanto à sua componente de capacidade térmica mássica, uma vez que a entalpia de formação do carbono é zero, vai apenas ser considerada a capacidade térmica mássica, de acordo com a seguinte expressão:

$$dH = H_f^0 + \Delta H, \quad (64)$$

se H_f^0 é zero então

$$dH = \Delta H = \Delta T(C_p) \quad (65)$$

Recorrendo à equação (51) e à tabela 9 obtém-se a capacidade térmica mássica, que apresenta o valor de $4570,06 \text{ kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Aplicando este valor à equação (49) obtém-se $3770297 \text{ kJ.kmol}^{-1}$. Este resultado é portanto multiplicado pelo simulador com a incógnita, sendo obtido da reacção uma quantidade muito pequena de carbono uma vez que se tem um elevado valor energético.

Além deste parâmetro, foi também proposta a alteração da admissão de ar admitido á reacção, ou seja, inicialmente este era gerado de uma forma independente, consoante as necessidades da reacção e agora é considerado como parâmetro de entrada limitando desta forma os processos que

ocorrem na mesma. No entanto, não será feita qualquer referência em relação a este parâmetro uma vez que a sua alteração apenas provoca alterações ao nível da simulação e da folha de cálculo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Como foi apresentado no ponto 1.2, actualmente existe a uma grande produção de resíduos provenientes da indústria do azeite, nomeadamente o bagaço de azeitona. Face à necessidade de um aumento permanente da produção de energia, devido às comodidades que o Homem tem ao seu dispor, torna-se necessário arranjar novas formas de a produzir. Estas formas de energia devem ser o menos poluentes possível de modo a não piorar as condições climáticas, já alteradas, e o ambiente como o conhecemos. Portanto, tem todo o interesse perceber de que forma um resíduo como o bagaço pode gerar um produto útil. Par tal irá ser utilizado este resíduo num sistema de gaseificação cujo objectivo é a produção de um gás, o chamado syngas ou gás de síntese (ver ponto 1.5).

Antes de realizar a gaseificação, é necessário determinar algumas das características da biomassa utilizada, tais como o poder calorífico, análise elementar e análise imediata. Serão para isso realizados ensaios no Laboratório de Química da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre com o objectivo de caracterizar o bagaço utilizado. Posteriormente serão realizados os ensaios do bagaço de azeitona na Central de Gaseificação de Biomassa da Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Por último serão realizadas as análises ao syngas produzido de modo a perceber, entre outras coisas, qual a sua composição e o poder calorífico.

Outros dos objectivos desta deste trabalho foi a elaboração de um modelo matemático que consiga prever a produção syngas, de acordo com determinadas condições para a instalação específica utilizada.

3.1 Reagentes

3.1.1 Gases

A utilização de gases é necessária para o funcionamento do analisador elementar (oxigénio e hélio), do calorímetro (oxigénio), do analisador termogravimétrico (azoto) e do cromatógrafo gasoso (azoto, hélio, ar). Os gases utilizados são:

- Oxigénio – Pureza 99,995%;
- Azoto – Pureza 99,999%;
- Hélio – Pureza 99,9999%;
- Ar – Pureza 99,999%.

3.1.2 Biomassa

A biomassa utilizada para gaseificar é o bagaço de azeitona, proveniente da empresa “João Canatário, Unipessoal Lda” de Alpalhão, distrito de Portalegre. Este bagaço é proveniente de um lagar de extracção de azeite por prensas (tradicional) e foram adquiridas duas toneladas para a realização dos ensaios. A Figura 18 apresenta o aspecto do bagaço utilizado.



Figura 18- Bagaço de azeitona, proveniente da empresa “João Canatário, Unipessoal Lda” de Alpalhão, distrito de Portalegre, utilizado na gaseificação

3.2 Materiais

O material que serve de apoio aos procedimentos utilizados para realizar as análises no laboratório são:

-na análise elementar:

-Pinças;

-Espátula;

-Cápsulas de estanho 8x5mm, BN/150624, Thermo Scientific;

-Cápsulas de prata 6x4mm, BN/147540, Thermo Scientific;

-na calorimetria:

-Espátula;

-Almofariz e pilão;

-Fio de algodão torcido IKA;

-análise da densidade:

-Proveta de 1000 ml;

-análise termogravimétrica

-Pinças;

-Espátula;

-Almofariz e pilão;

-cadinho de porcelana;

-cromatografia gasosa:

-Sacos de recolha de biogás – TEDLAR BAG - SKC;

3.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para realizar a caracterização do bagaço e do gás produzido foram:

-Balança analítica de precisão com quatro casas decimais (OHAUS, AS120);

-Balança analítica com uma casa decimal (METTLER, SB12001);

-Analisador elementar – ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyser;

-Analisador termogravimétrico – PerkinElmer STA 6000;

- Calorímetro – IKA 200C;
- Cromatógrafo gasoso – Varian 450 GC;
- Anemómetro – Amprobe TMA10A.

3.3.1 Analisador Termogravimétrico

O analisador termogravimétrico permite monitorizar e registar a perda de massa que um determinado material apresenta quando é imposta uma temperatura, como é o caso da humidade presente na biomassa. Apresenta potencialidades como o aquecimento constante, por exemplo 5°C/min, e a estabilização a determinada temperatura. Permite monitorizar a variação do peso com o tempo, derivada do peso, fluxo de calor fornecido ou libertado da amostra, massa inicial e final bem como a percentagem de massa perdida entre determinados pontos (entre temperaturas ou minutos).

Devido a este conjunto de potencialidades o analisador termogravimétrico será utilizado neste trabalho para realizar a análise imediata, mais concretamente determinar a percentagem de humidade, percentagem de voláteis e a quantidade de cinzas. Por diferença de percentagem será obtida a quantidade de carbono fixo (residual ou remanescente) presente no bagaço.

Para a realização destas análises serão utilizados dois tipos de atmosferas, a atmosfera inerte onde existe uma purga constante dos compostos voláteis libertados com azoto e a atmosfera ambiente que permite a oxidação do bagaço até apenas restarem as cinzas. Recorrendo a estes dois tipos de atmosferas é possível determinar a humidade e os voláteis com a atmosfera de azoto e as cinzas com atmosfera ambiente.

Para a realização deste tipo de análise a amostra deve apresentar tipicamente uma massa entre 5 e 10mg. O método de trabalho utilizado para ambos os tipos de atmosfera, inicia-se com uma temperatura de 30°C finalizando a análise aos 995°C com um aquecimento de 20°C/min. Embora sejam estas as temperaturas solicitadas ao equipamento, a amostra não atinge estas temperaturas. O equipamento inicia o processo com a temperatura de 28,54 °C e termina com a temperatura de 976,06°C.

Para proceder à análise da amostra é necessário colocar o ambiente da microbalança sob purga do azoto ou não, dependendo do que se pretende analisar, e realizar a tara do cadinho pertencente ao equipamento. Após tarar o cadinho deve-se colocar uma porção de biomassa no seu interior e aguardar alguns segundos para obter a massa dessa amostra. Verifica-se se esta se

encontra dentro do intervalo pretendido e, se assim for, inicia-se a análise. A Figura 19 apresenta a microbalança contida no forno do analisador termogravimétrico bem como o cadinho e a respectiva amostra (bagaço) no seu interior.

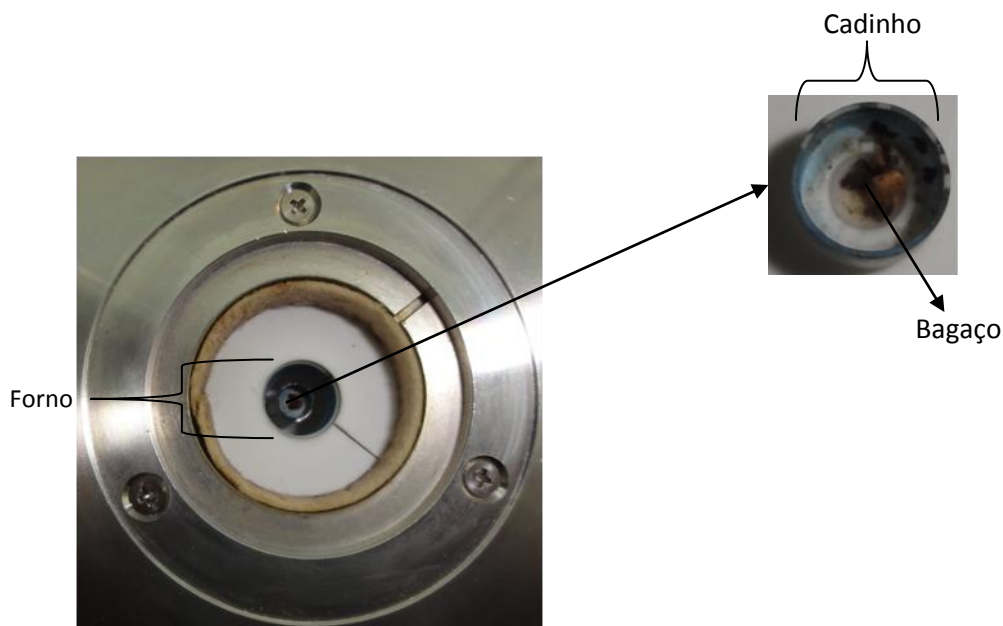


Figura 19- Analisador termogravimétrico PerkinElmer STA 6000: microbalança forno, cadinho e bagaço

3.3.2 Analisador elementar

O analisador elementar é um equipamento que permite determinar os elementos químicos orgânicos fundamentais da amostra. É utilizado para realizar este trabalho, pois tem a capacidade de determinar a quantidade de elementos como o carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio. Utiliza dois reactores diferentes para conseguir determinar todos estes componentes. Um dos reactores permite determinar carbono, hidrogénio, azoto e enxofre (C,H,N,S), enquanto o outro reactor apenas determina o oxigénio (O).

Para realizar a análise elementar de uma determinada biomassa, inicia-se por colocar dentro de uma cápsula de estanho, no caso de analisar CHNS, e de prata, no caso de se analisar o oxigénio, uma massa de bagaço que deve estar entre as 2 e as 3 mg. Realiza-se a pesagem e introduz-se o valor no equipamento. Para que não seja introduzido ar em excesso no equipamento juntamente com a amostra é necessário remover todo o ar da cápsula. Para remover o ar recorre-se a duas pinças e começa-se a esmagar a cápsula da base até ao topo como se apresenta na Figura 20.



Figura 20-Remoção de ar da cápsula na preparação de amostras para análise elementar

Quando a cápsula contendo a amostra é introduzida no reactor (através do amostrador automático) este provoca um determinado número de reacções, devido às temperaturas elevadas. Desse conjunto de reacções são gerados vários compostos, apresentados nas Figuras 21 e 22. A sua detecção ocorre através de um detector de condutividade térmica (TCD), medindo o potencial, em mV, de cada tipo de composto. Os vários compostos não são detectados todos ao mesmo tempo, devido à presença de colunas que atrasam a passagem dos vários tipos de compostos de acordo com a sua dimensão, gerando um cromatograma cujo eixo das abcissas apresenta o tempo, em segundos, e o eixo das ordenadas apresenta o potencial de cada componente.

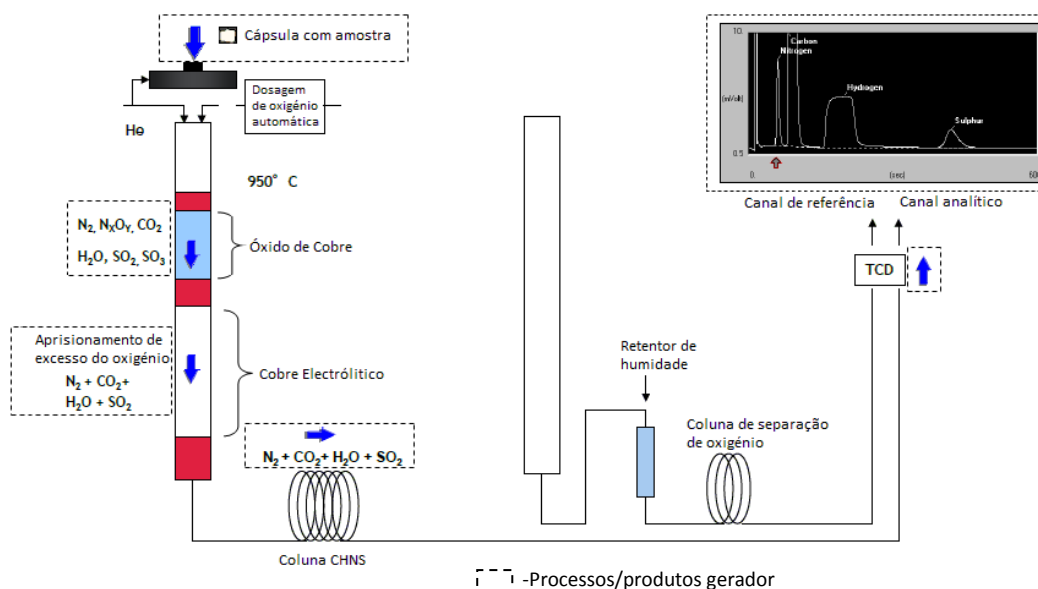


Figura 21-Esquema de detecção de carbono, hidrogénio, azoto e oxigénio no analisador elementar, ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyser [45]

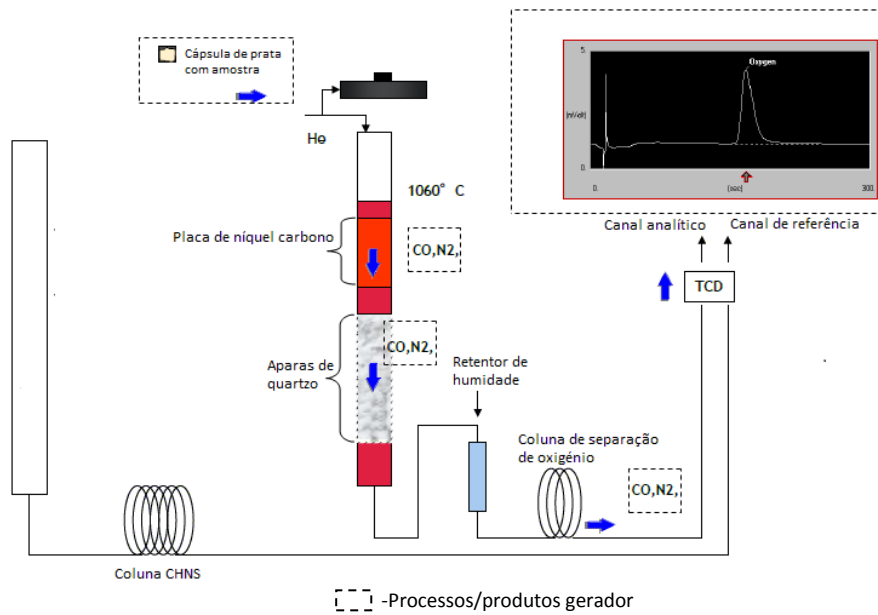


Figura 22-Esquema de detecção de oxigénio no analisador elementar, ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyser [45]

Pelas Figuras anteriores é possível perceber qual a estrutura base de detecção e os principais compostos gerados. Após a geração do cromatograma o equipamento realiza a integração das áreas de cada composto, apresentando de seguida a sua percentagem na amostra, tendo sempre em conta a massa inicialmente introduzida.

A tabela 12 apresenta os principais passos que são realizados para analisar uma substância, como é o caso da biomassa.

Tabela 12-Principais passos realizados pelo analisador elementar, ThermoFisher Scientific Flash 2000 CHNS-O Analyser [45]

| Quantificação da amostra | Pesagem |
|---|--------------------|
| Oxidação quantitativa da amostra | Combustão |
| Separação dos gases de oxidação | Cromatografia |
| Geração de sinal analógico | Detecção |
| Conversão analógica para digital | Integração |
| Correlação do sinal digital com a composição da amostra | Calibração/cálculo |

O analisador elementar deve ser calibrado sempre que se realize análises de biomassa, devendo ser calibrado com a substância mais semelhante quimicamente. Apresenta-se de seguida o processo de calibração utilizado.

3.3.2.1 Calibração

Para permitir uma análise de confiança é necessário realizar uma calibração do equipamento com uma substância padrão. O padrão utilizado é a acetanilida cuja composição elementar apresenta-se na tabela 13.

Tabela 13-Composição elementar acetanilida [46]

| Elemento | Quantidade (%) |
|----------|----------------|
| C | 71,09 |
| N | 10,36 |
| H | 6,71 |
| O | 11,84 |

A Figura 23 apresenta, a título de exemplo, a recta de calibração para o carbono determinada com este padrão. A acetanilida foi escolhida para padrão pois não contém enxofre na sua composição (tabela 13), apresentando-se por isso, entre os padrões disponíveis para calibração do analisador elementar, como o mais idêntico ao bagaço de azeitona. Uma vez que, o equipamento identifica todos elementos presentes na amostra, independentemente de estes se encontrarem ou não calibrados, foram realizados antes da calibração alguns ensaios para verificar que elementos eram detectados no bagaço de azeitona, não tendo surgido nunca o enxofre. Deste modo a acetanilida foi considerada o melhor padrão para calibrar o equipamento. A Figura 23 apresenta ainda dois tipos de cores na recta de calibração, a cor vermelha que representa os pontos considerados para a recta e os pontos azuis que são desprezados pela sua dispersão em relação ao valor pretendido.

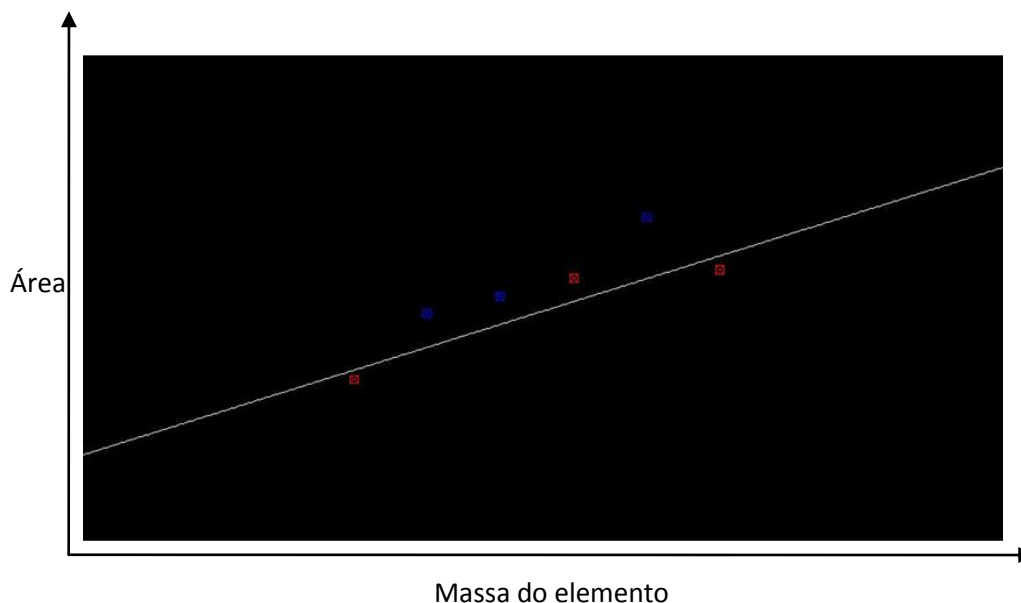


Figura 23-Recta de calibração do elemento carbono

Apresenta-se na tabela 14 os resultados obtidos para 3 determinações sucessivas deste padrão.

Tabela 14-Análise elementar da acetanilida

| Amostra | Elemento (%) | | | |
|---------------------------------|--------------|------------|-------|----------|
| | Carbono | Hidrogénio | Azoto | Oxigénio |
| Padrão | 71,09 | 6,71 | 10,36 | 11,84 |
| 1 | 69,84 | 6,70 | 10,17 | 11,68 |
| 2 | 69,83 | 6,56 | 9,93 | 11,90 |
| 3 | 70,73 | 6,72 | 10,06 | 10,63 |
| Média | 70,13 | 6,66 | 10,05 | 11,40 |
| Varição (%) padrão-média | 1,35% | 0,75% | 2,99% | 3,72% |

As várias leituras realizadas ao padrão mostram que os valores obtidos se encontram próximo dos valores de referência, fornecidos pelo padrão. A proximidade entre as várias determinações e relativamente aos valores de referência permite ter um bom grau de confiança nos resultados obtidos na análise. Verifica-se que o maior erro existente é de 3,72% para o oxigénio, não devendo este ser ignorado quando se trata de analisar os resultados da análise elementar.

3.3.3 Calorímetro

O calorímetro é um equipamento que permite determinar o poder calorífico de uma determinada amostra, sendo a unidade utilizada Joules por grama (J/g). Este equipamento tem uma cápsula de decomposição onde é introduzida a amostra numa atmosfera rica com oxigénio (ver Figura 24). Após a cápsula ser introduzida no equipamento e dada a ordem de iniciar o processo, ocorre a ignição da amostra, libertando calor. Toda a energia que é libertada da reacção de combustão é absorvida pela água que se encontra a envolver a cápsula de decomposição. Esta água por sua vez vai aumentar a temperatura e esse aumento é detectado pelo equipamento que vai assim determinar a energia libertada. Com a massa da amostra inicialmente introduzida e determinando energia libertada para a água envolvente, obtém-se o poder calorífico da amostra. Ou seja, o equipamento aplica a seguinte expressão:

$$q = (C_p \times \Delta T - QE1 - QE2)/m \quad (66)$$

onde q é o poder calorífico, C_p a capacidade térmica mássica da água, ΔT a variação da temperatura da água, $QE1$ e $QE2$ são factores de correcção do sistema em relação à calibração e m a massa da amostra (introduzida inicialmente). [47]

Para realizar a análise, a amostra deve ser pesada e deve ter uma massa de 0,5g, aproximadamente. Após a pesagem da amostra, esta deve ser colocada dentro do cadinho apresentado na Figura 24. Ao encaixar o cadinho no local apropriado dentro da cápsula de decomposição, coloca-se um fio de algodão (ver Figura 24), fornecido pelo fabricante, em contacto com o fio de ignição e a amostra dentro do cadinho. Fecha-se a cápsula e de seguida injecta-se oxigénio para o interior até atingir a pressão de 30 bar. Introduce-se a cápsula no interior do aparelho e inicia-se a análise da amostra.

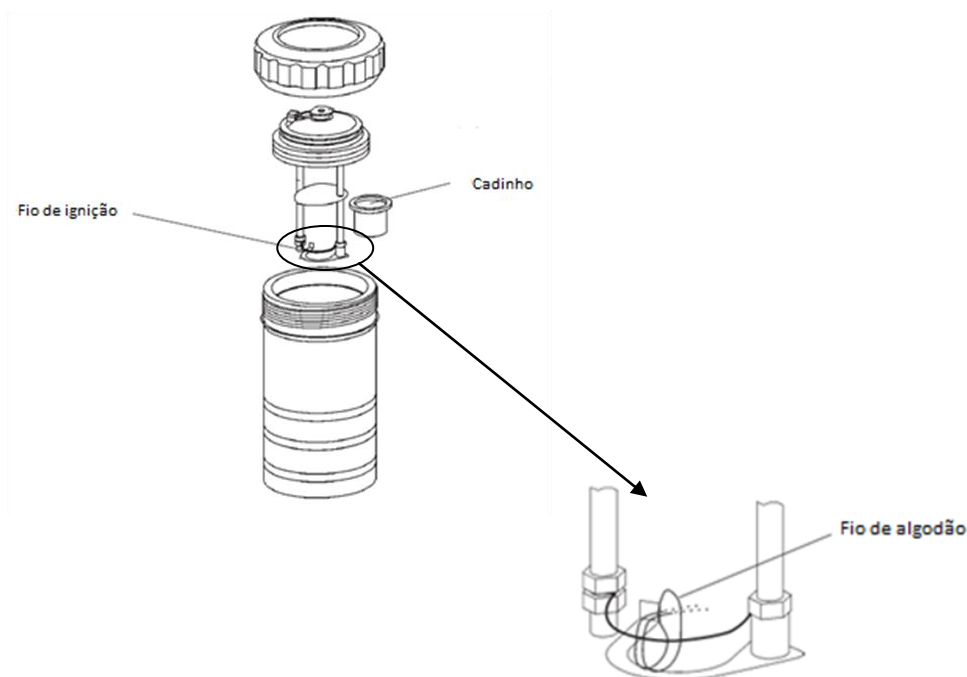


Figura 24- Cápsula de decomposição da amostra no calorímetro IKA 200C [46]

3.3.4 Cromatógrafo Gasoso

O cromatógrafo gasoso é um equipamento que permite detectar e determinar a concentração de vários constituintes de um gás. Neste caso concreto, este equipamento permite determinar: H_2 , CH_4 , O_2 , CO , CO_2 , N_2 , H_2S , C_2H_2 (acetileno), C_2H_4 (etileno) e C_2H_6 (etano). Utiliza três gases auxiliares, o hélio que é utilizado como gás de arraste para detectar todos os constituintes que não o hidrogénio, o azoto que é utilizado como gás de arraste para detectar apenas o hidrogénio e o ar que é apenas utilizado para controlo de válvulas.

Este sistema é constituído por duas colunas que se encontram dentro de um forno, como se apresenta na Figura 25. Apresentam-se ainda dois cromatogramas que apresentam o potencial de cada elemento de acordo com o tempo de retenção, da mesma forma que o analisador elementar. Os detectores de condutividade térmica necessitam de funcionar a uma temperatura constante de $175^\circ C$.

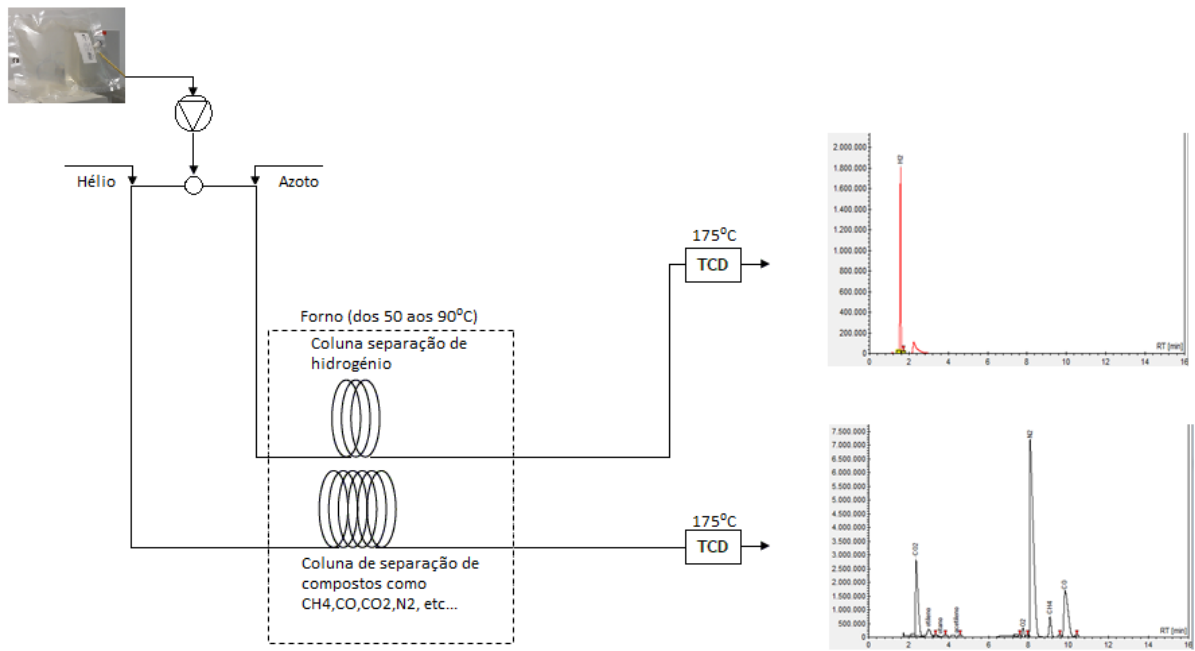


Figura 25-Esquema de detecção do cromatógrafo gasoso Varian 450-GC [48]

As amostras de gás de síntese são recolhidas em sacos adequados para a recolha de gases que impedem os gases colocados no seu interior de escaparem. No entanto, a análise desse gás deve ser efectuada o mais rapidamente possível de modo a garantir que os compostos menores (como por exemplo o hidrogénio) não escapem do saco, e não degradem a qualidade da amostra. O gás é assim introduzido numa bomba peristáltica que o envia para o interior do equipamento (colunas cromatográficas) onde ocorre a determinação da composição do gás (nos detectores de condutividade térmica). A Figura 26 apresenta o layout da amostra e do cromatógrafo gasosos quando se realiza uma leitura.

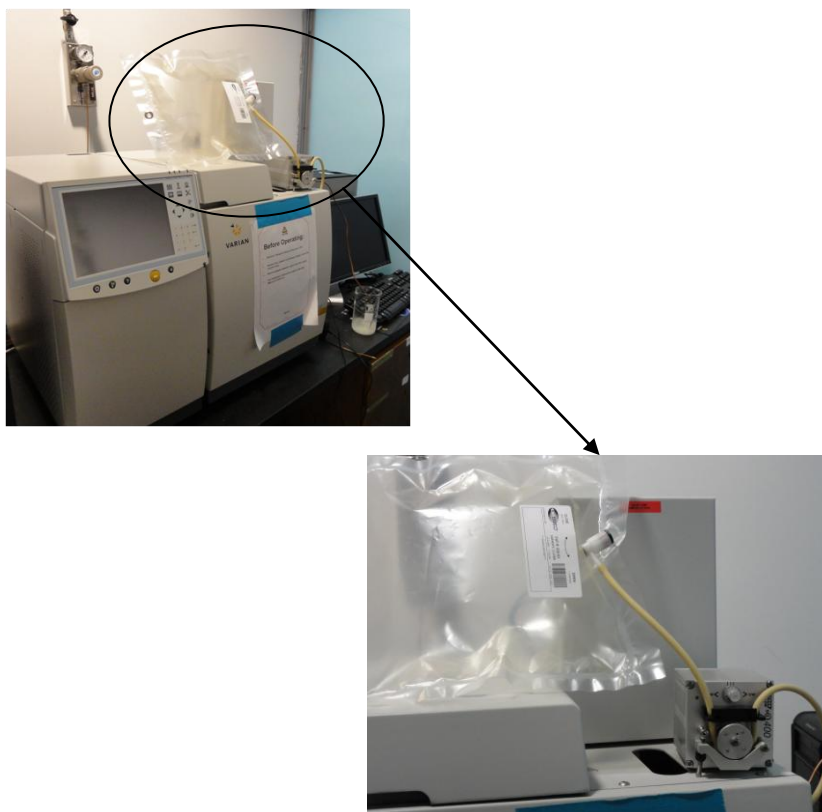


Figura 26- Cromatógrafo Varian 450-GC, saco com amostra e bomba peristáltica de injeção

3.3.5 Anemómetro

O anemómetro é um equipamento que permite medir a velocidade de um caudal. Podendo permitir, também, a leitura da temperatura desse caudal. Este equipamento foi utilizado para medir o caudal de syngas produzido na central uma vez que, actualmente, esta não tem nenhum caudalímetro instalado à saída.

3.4 Preparação de amostras

Para realizar a caracterização da biomassa e do gás de síntese gerado foi necessário preparar algumas amostras. A preparação de amostras seguiram o manual de utilização de cada equipamento (descrito a cima) cumprido todas as especificações necessárias.

No caso das análises a realizar em relação ao bagaço é necessário considerar que este material é composto por vários materiais como o caroço da azeitona, pele e polpa, sendo portanto a sua amostragem bastante heterogénea. Irão ser apresentados sempre 5 resultados de leituras retirados de pontos distintos da pilha original do bagaço de modo a obter um valor médio que indique o valor mais real possível.

Quanto às amostras de gás de síntese produzido, serão recolhidas duas amostras por ensaio, sendo a primeira recolhida uma hora após a central estabilizar e a segunda ao fim da segunda hora de estabilização da central.

3.5 Central de gaseificação de biomassa

A instalação onde foram realizados os ensaios de gaseificação de bagaço de azeitona, apresentados no capítulo 4, designa-se por central de gaseificação de biomassa. Encontra-se localizada no polo industrial da cidade de Portalegre e pertence à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre. Esta central tem como finalidade principal a realização de ensaios de investigação e de assistência às aulas na componente de Bioenergia. O gaseificador é de leito fluidizado borbulhante tendo sido utilizado como catalisador a dolomite, o seu agente gaseificador é o ar ambiente não sendo possível com o actual design a injeção de oxigénio puro ou vapor. A central está dimensionada para poder alimentar um motor de combustão interna, com uma potência de 50kW, através do syngas produzido.

A central é composta por um conjunto de equipamentos principais, que serão apresentados de seguida:

- Tapete de transporte;
- Tremilhas de biomassa (2);
- Parafuso sem-fim;
- Gaseificador de leito fluidizado;
- Permutadores de calor (2);
- Bomba de injeção de ar ambiente;
- Ventilador auxiliar;
- Filtros de mangas (7);
- Depósito de cinzas;
- Compressor de syngas;
- Condensador;
- Bomba de condensados;
- Depósito de condensados;
- Bomba de vácuo.

Existem ainda equipamentos auxiliares como: válvulas de corte a ar, válvulas de borboleta manuais; caudalímetro de injeção de ar ambiente; termopares (sensores de temperatura), compressor de ar; bombas de circulação de água; condensador a água; sondas de pressão; injetores de gás; sensores de nível de biomassa; maçarico a propano; sensores de nível de condensados; sistema de controlo (autómato S7 Siemens e computador).

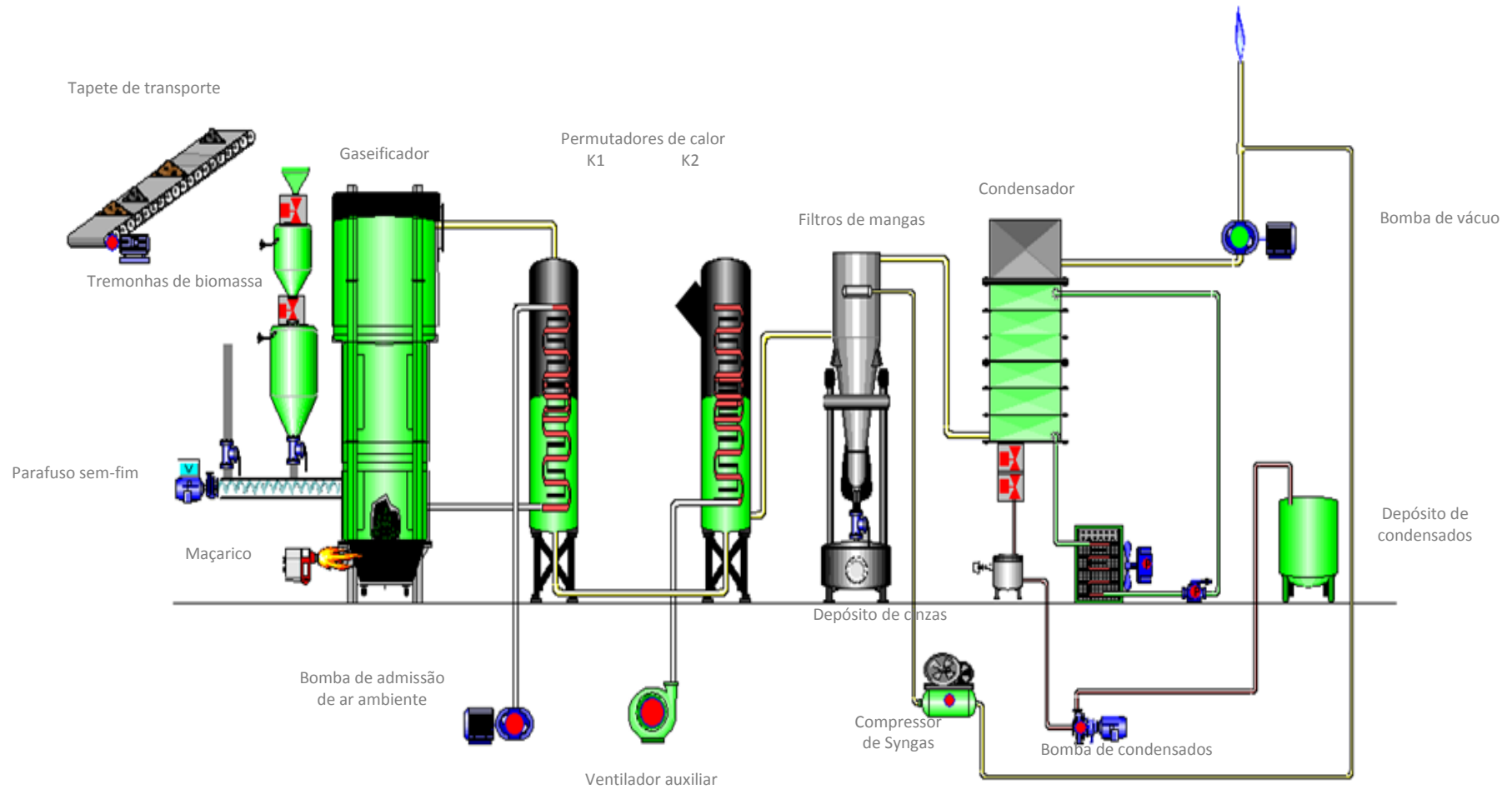
3.5.1 Esquema da central

De seguida apresenta-se a instalação na Figura 27, onde é possível observar a grande maioria dos equipamentos principais.



Figura 27-Central de gaseificação de biomassa da ESTG,IPPortalegre

O esquema 12 apresenta os equipamentos, principais e auxiliares, com as respectivas designações, de modo a tornar o entendimento do processo mais acessível.



Esquema 12- Central de gaseificação de biomassa da ESTG, IPPortalegre [49,adaptado]

3.5.2 Constituintes da central

Embora já tenham sido apresentados os vários tipos de equipamentos que constituem a central, serão apresentados de seguida com uma pequena descrição dos objectivos de cada equipamento bem como as suas principais características.

3.5.2.1 Tapete de transporte

Tem como objectivo a admissão de biomassa do exterior da instalação para a primeira tremonha.

Funcionamento através de motor eléctrico trifásico independente da central. Ligação manual.



Figura 28-Tapete de transporte

3.5.2.2 Tremonha de biomassa

Tem como objectivo manter um fluxo de biomassa constante no gaseificador.

A utilização de duas tremonhas evita que durante o fornecimento de biomassa à central, esta entre em perda de carga uma vez que passava a existir uma entrada de ar descontrolada e por sua vez deixava de existir leito borbulhante.



Figura 29-Tremonhas de biomassa

3.5.2.3 Parafuso sem-fim

Tem como objectivo fornecer biomassa ao interior do gaseificador.

Tem a capacidade de variar a sua velocidade recorrendo a um variador de velocidade, admitindo vários fluxos de massa consoante a necessidade da central. Não tem associado nenhum fluxo de massa à velocidade de rotação, pois essa varia de acordo com o tipo de biomassa e a sua densidade.



Figura 30-Parafuso sem-fim (desmontado)

3.5.2.4 Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

Tem como objectivo criar as condições necessárias para que ocorra a gaseificação.

É um reactor tubular com 0,4 m de diâmetro e 2,5 m de altura, revestido com materiais cerâmicos refractários. Tem instalados 3 sensores de temperatura no seu interior de forma a monitorizar e controlar o processo de gaseificação.



Figura 31-a) Interior b) Exterior do gaseificador

3.5.2.5 Permutador de calor

O primeiro permutador, K1, tem como objectivo trocar calor entre o syngas que é produzido e o ar que é admitido, evitando que este último seja injectado demasiado frio.

O segundo permutado, K2, tem como objectivo garantir que ao atingir os filtros de mangas a temperatura não é superior a 225°C de modo a não os danificar.

O K1 arrefece o syngas em co-corrente com o ar que entra na instalação até uma temperatura da ordem dos 300°C e o K2 arrefece o syngas até 150°C com convecção forçada de ar exterior.



Figura 32-Permutador de calor K1 e K2

3.5.2.6 Bomba de injeção de ar ambiente

Tem como objectivo enviar ar ambiente para o interior do gaseificador de modo a fornecer oxigénio às reacções químicas.

O caudal de ar apenas é controlado por uma válvula de borboleta manual.



Figura 33-Bomba de injeção de ar ambiente

3.5.2.7 Ventilador auxiliar

Tem como objectivo forçar a troca de calor entre o ar ambiente e o syngas.

Está equipado com um variador de velocidade de modo a garantir que o ar não chega aos filtros de mangas demasiado quente (queima dos filtros) ou demasiado frio (colmatação com alcatrões dos filtros).



Figura 34-Ventilador auxiliar

3.5.2.8 Filtro de Mangas

Tem como objectivo remover grande parte das partículas sólidas que sejam arrastadas com o syngas.

O sistema é constituído por 7 filtros sendo a sua limpeza efectuada através da injeção de syngas a pressão elevada.



Figura 35-a) Contentor de filtros b) Filtros de mangas

3.5.2.9 Depósito de cinzas

Tem como objectivo armazenar todas as partículas removidas do syngas pelos filtros de mangas.

Tem uma válvula de borboleta que permite remover as partículas durante o funcionamento da central.



Figura 36-Depósito de cinzas

3.5.2.10 Compressor de Syngas

Tem como objectivo injectar syngas a alta pressão nos filtros de mangas de modo a evitar a colmatção dos mesmos.

Recolhe syngas pontualmente no fim do circuito da central, de modo a influenciar o mínimo as pressões no sistema.



Figura 37-Compressor de syngas

3.5.2.11 Condensador

Tem como objectivo remover condensados e alcatrões transportados pelo syngas.

Para realizar a condensação utiliza um sistema auxiliar de arrefecimento por água.



Figura 38-Condensador

3.5.2.12 Bomba de condensados

Tem como objectivo enviar os condensados gerados no condensador para o depósito de condensados.

Funciona mediante um depósito equipado com dois sensores de nível que dão a ordem de paragem e arranque.



Figura 39-Bomba de condensados

3.5.2.13 Depósito de condensados

Tem como objectivo armazenar todos os condensados gerados durante o processo.

Permite retirar com o auxílio de uma bomba os condensados do depósito para análise ou armazenamento a longo prazo.



Figura 40-Depósito de condensados

3.5.2.14 Bomba de vácuo

Tem como objectivo criar uma depressão em todo o sistema de modo a gerar um fluxo ordenado de extracção do syngas.

Possui uma válvula borboleta para realizar o bypass à bomba de modo a reduzir a depressão gerada no sistema.



Figura 41-Bomba de vácuo

3.5.3 O funcionamento da central

Antes de se iniciar o arranque da central, deve-se garantir que estão no interior do gaseificador pelo menos 70kg de dolomite e que as tremonhas se encontram cheias de biomassa, neste caso de bagaço de azeitona. Para dar início ao arranque da central deve-se abrir a base dos injectores de ar e introduzir um maçarico no interior da mesma, com a bomba de vácuo a criar um pouco de sucção de modo a garantir que os gases quentes são aspirados (ver Figura 42). O gaseificador tem três sondas de temperatura ao longo da sua extensão, neste caso aguarda-se que a sonda inferior atinga os 150°C. Após atingir esta temperatura deve-se proceder à introdução de carvão vegetal de modo a aumentar exponencialmente a temperatura no interior do gaseificador. O maçarico tem como objectivo fornecer energia na forma de calor ao interior do gaseificador, de modo a criar as condições necessárias para que comece a existir um processo termoquímico, inicialmente (após atingir os 150°C) a combustão do carvão.

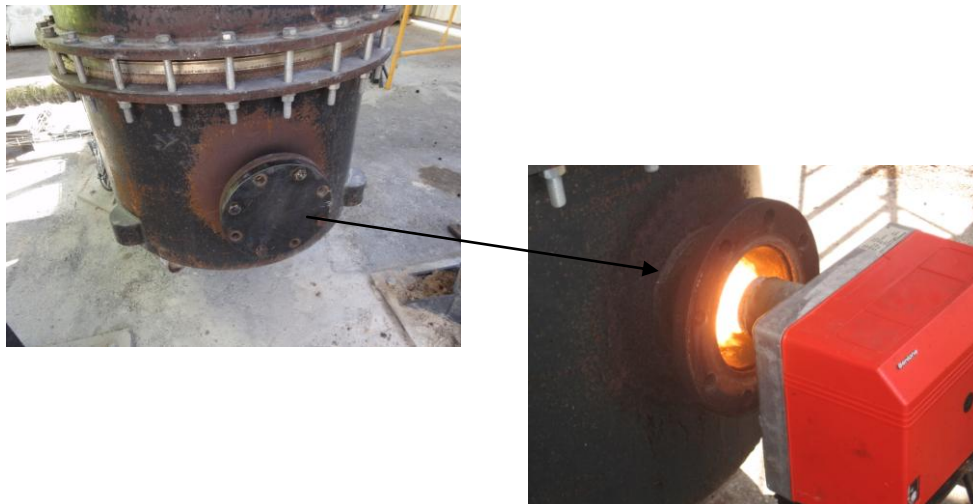


Figura 42-a) Base do gaseificador/injectores b) Maçarico de aquecimento

Quando se atinge os 550°C, na sonda de temperatura inferior, fecha-se a base dos injectores e corta-se a admissão de carvão, admitindo cerca de 20 a 25kg, de seguida fornece-se biomassa ao gaseificador e coloca-se em marcha a bomba de injeção de ar ambiente. Para estabilizar a central é necessário proceder a uma correcção manual do bypass realizado à bomba de vácuo e à bomba de injeção de ar ambiente. A temperatura pode ser controlada pelo fornecimento de mais ou menos biomassa ao sistema, saturando desta forma as reacções que estão a decorrer, ou através da

admissão de agente gaseificador (ar). As válvulas de bypass têm o propósito de controlar a admissão ou exaustão do ar e do syngas, respectivamente, uma vez que não é possível, para este caso, controlar a rotação de ambas as bombas (ver Figura 43).

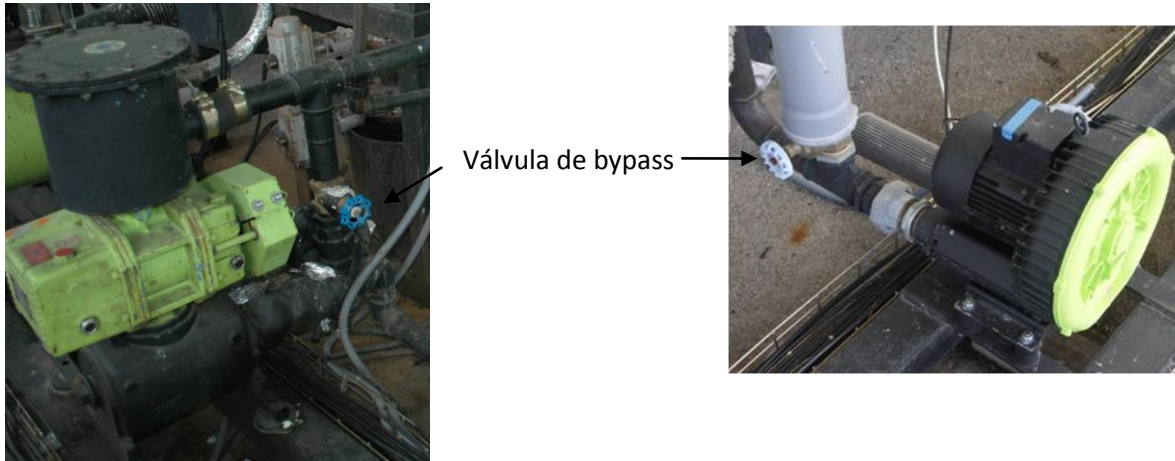


Figura 43-Válvula de bypass a) bomba de vácuo b) bomba de admissão de ar ambiente

Quando o sistema se encontra na temperatura pretendida, deve-se ter em atenção se o sistema auxiliar do condensador se encontra em funcionamento, bem como se os injectores de syngas nos filtros de mangas funcionam de modo a desbloquear os mesmos (ver Figura 44).

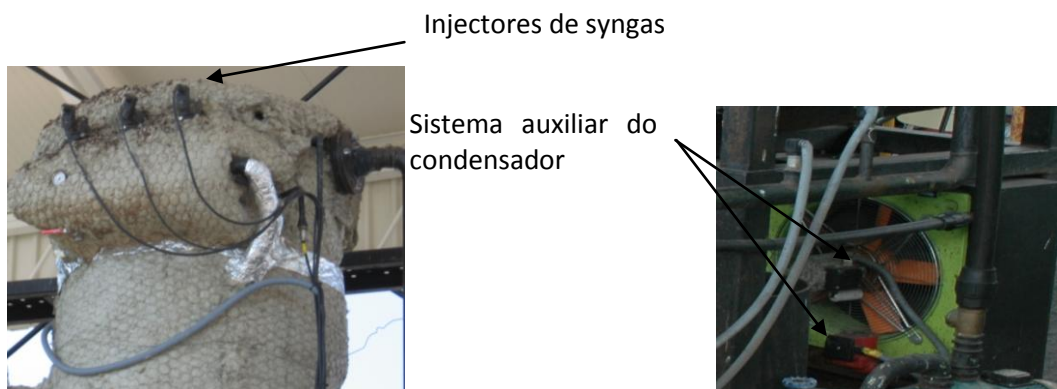


Figura 44-Injectores de syngas e sistema auxiliar do condensador

O autómato comunica com o computador e permite aceder ao histórico do processo para cada sonda, bem como colocar em marcha ou parar qualquer equipamento, assim como as leituras instantâneas. Permite definir quais as opções de processo de acordo com a temperatura, como por exemplo entre os 500 e os 600°C a velocidade do parafuso (admissão de biomassa) será de 20%. A Figura 45 apresenta o interface principal de comunicação onde é possível alterar o estado dos equipamentos bem como parâmetros. Os dispositivos que têm uma cor verde no interior da imagem correspondente encontram-se em marcha, aqueles que se encontram a vermelho estão parados. (Nota: a língua do interface é o Espanhol)

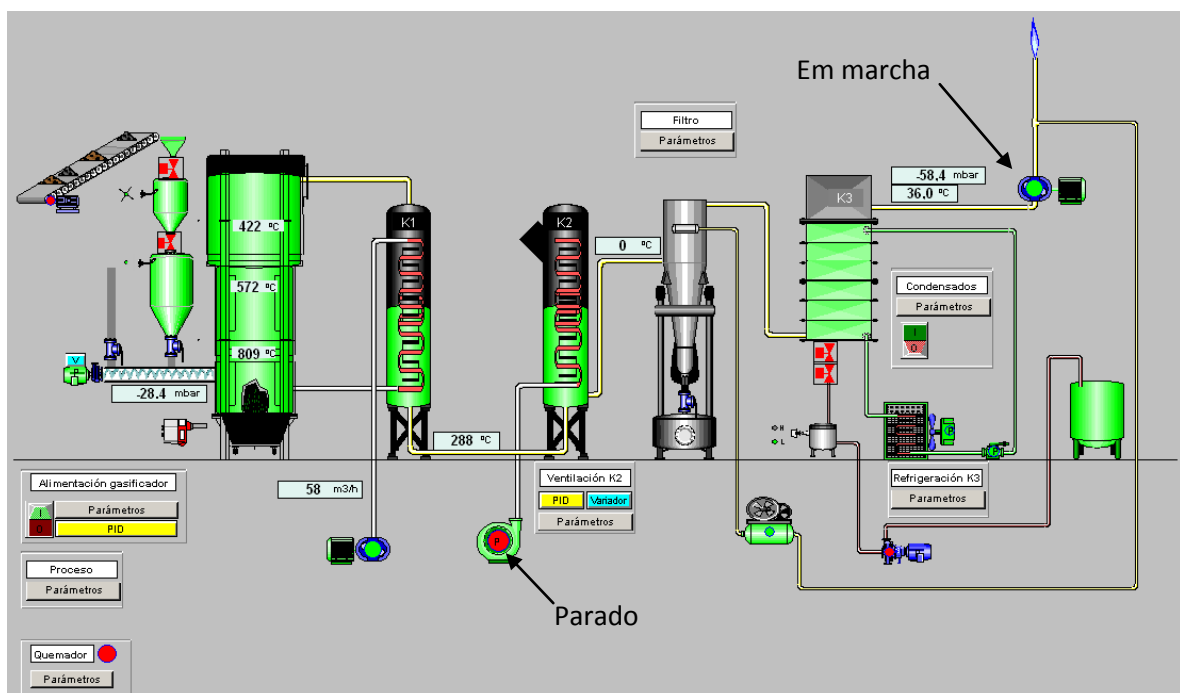


Figura 45-Interface de comunicação entre operador e central

3.5.4 Ensaios de gaseificação

O processo de gaseificação é um dos processos centrais apresentados neste trabalho. Uma vez que requer toda uma logística de execução, é necessário estipular o plano de ensaios pretendidos. Assim foram consideradas as temperaturas de gaseificação de 750°C, 800°C e 850°C, e diferentes admissões de biomassa ao sistema: 26kg/h, 46kg/h e 56kg/h. A escolha deste caudal mássico deve-se a escolha de três velocidades distintas de rotação do parafuso sem-fim, ou seja 30%, 50% e 70% da velocidade máxima de rotação do parafuso. A tabela 15 apresenta toda a bateria de ensaios a realizar.

Tabela 15-Condições do plano dos ensaios de gaseificação

| Parâmetros | Ensaio 1 | Ensaio 2 | Ensaio 3 | Ensaio 4 | Ensaio 5 | Ensaio 6 | Ensaio 7 | Ensaio 8 | Ensaio 9 |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Temperatura (°C) | 750 | 750 | 750 | 800 | 800 | 800 | 850 | 850 | 850 |
| Caudal mássico (kg/h) | 26 | 46 | 56 | 26 | 46 | 56 | 26 | 46 | 56 |
| Velocidade parafuso (%) | 30 | 50 | 70 | 30 | 50 | 70 | 30 | 50 | 70 |

Note-se que embora estejam apresentados apenas 9 ensaios na tabela 15, o número de amostras de syngas é de 18, uma vez que por cada ensaio é realizada a recolha de duas amostras. Os ensaios foram realizados no dia 14 e 15 de Março de 2012, tendo sido iniciados os trabalhos de aquecimento às 7h30 de dia 14 e iniciado os ensaios propriamente ditos às 12h15. Foram terminados os trabalhos no dia 15 às 19 horas tendo sido parada a instalação, apenas para realizar a recolha de resíduos.

O processo consiste em manter a central a gaseificar por um período estável de uma hora antes de realizar a primeira recolha e ao fim da segunda hora recolher a segunda amostra. Após a recolha da segunda amostra a central é parada por alguns minutos, tipicamente entre os 30 a 45 minutos, de modo a recolher todos os resíduos produzidos, ou seja, cinza e condensados. Portanto, além das condições da central no momento da recolha são registadas também as produções de resíduos durante o período de funcionamento. No fim do primeiro ensaio, considera-se como cinzas produzidas tudo o que foi produzido até ao momento, sendo as cinzas derivadas do carvão necessário ao arranque consideradas para no ensaio 2, pois não foi cumprida a ordem de ensaios apresentada em cima.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o bagaço de azeitona (e gás de síntese obtido a partir dele) e explicada qual a necessidade da determinação dos mesmos. Os aspectos mais importantes que foram determinados são: a densidade aparente; análise imediata, análise elementar e o poder calorífico da biomassa; a composição dos gases produzidos em cada ensaio, para além da avaliação global do processo de gaseificação. De referir que todas as amostras de bagaço foram recolhidas na Central e devidamente acondicionadas para análise, no primeiro dia de ensaios de gaseificação. Os gases foram recolhidos e analisados de imediato (as amostras recolhidas após as 22 horas foram analisadas no dia seguinte às 8h).

4.1 Análises de Caracterização do bagaço de azeitona

4.1.1 Densidade aparente da biomassa

A densidade aparente é um parâmetro muito importante no que toca a gaseificação propriamente dita, pois este é o parâmetro que determina a quantidade de bagaço admitida ao gaseificador. A densidade aparente é determinada com o objectivo de perceber qual a massa da biomassa, neste caso o bagaço, que um metro cubico tem. Esta varia bastante entre biomassas, principalmente devido à sua compactação (caso dos pellets) e humidade. Ou seja, para uma mesma velocidade de rotação do parafuso sem-fim a quantidade de biomassa admitida ao gaseificador apenas irá depender da sua densidade aparente, assim, quanto maior for a sua compactação maior será a quantidade admitida ao processo.

Para a determinação do bagaço de azeitona foi utilizada uma balança analítica com uma casa decimal e uma proveta de 1000ml. Foi feita a tara da proveta e introduzido bagaço até perfazer o nível dos 1000ml, não sofrendo qualquer tipo de compactação. Foram realizados cinco ensaios de modo a obter uma densidade aparente o mais real possível.

A tabela 16 apresenta os cinco resultados e a média dos mesmos, obtendo-se assim um valor próximo do real. A tara da proveta é de 845,1 g.

Tabela 16-Leituras realizadas para a determinação da densidade aparente do bagaço de azeitona

| Ensaio (nº) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Média |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| Densidade do bagaço (kg/m ³) | 406,7 | 377,7 | 427,6 | 427,1 | 414,3 | 410,68 |

A densidade do bagaço de azeitona utilizado é, portanto, de $410,68\text{kg/m}^3$. Esta densidade encontra-se no intervalo esperado, pois não sofreu qualquer tipo de compactação. A título de comparação apresenta-se de seguida a densidade de algumas biomassas na tabela 17.

Tabela 17-Densidade aparente de vários combustíveis [1,50, adaptado]

| Combustível | Densidade aparente (kg/m^3) |
|-----------------------------------|--|
| Serrim "as produced" | 177 |
| Serrim em briquetes | 555 |
| Madeira densa | 330 |
| Pellets | 560-630 |
| Palha "as produced" | 80 |
| Caroço de pêsego (11% humidade) | 474 |
| Caroço de azeitona (10% humidade) | 567 |
| Carvão de antracite | 830-900 |

Como é possível observar pela tabela 17, o valor obtido encontra-se dentro do intervalo esperado, ou seja, entre a madeira densa, o caroço de azeitona e o caroço de pêsego. Note-se que o caroço de azeitona é um dos principais componentes do bagaço de azeitona, contribuindo desta forma para a densidade aparente ser mais elevada. O azeite remanescente que existe no bagaço é um componente que, embora não venha a ser determinado, também contribui para o aumento deste valor, assim como a humidade, que será determinada recorrendo ao analisador termogravimétrico.

4.1.2 Análise imediata

Como já foi referido anteriormente (ver 3.3.1), a análise imediata é obtida com recurso ao analisador termogravimétrico, cujo principal objectivo é registar a variação da massa da amostra com o fornecimento de energia, na forma de calor. Essa energia fornecida à biomassa é utilizada para a libertação da matéria volátil e da humidade, numa atmosfera inerte (com purga por azoto). Quando existe uma atmosfera ambiente (oxidativa) a biomassa é completamente oxidada, ou seja é libertada a humidade, a matéria volátil, e oxidado o carbono remanescente (fixo) restando apenas as cinzas.

Há semelhança de outros procedimentos utilizados na determinação de outros parâmetros desta biomassa, foram realizados cinco ensaios para cada atmosfera de modo a determinar as características da biomassa quanto à sua análise imediata.

No caso da atmosfera inerte, esta tem como objectivo a determinação da massa de água bem como a matéria volátil existente no bagaço. No caso da atmosfera oxidativa, esta apenas irá servir para a determinação das cinzas, uma vez que a restante matéria foi consumida devido à presença de oxigénio e elevadas temperaturas. O carbono fixo é determinado subtraindo as percentagens respectivas dos outros componentes. A necessidade de realizar as análises com dois tipos de atmosferas prende-se com o facto de não ser possível determinar, para uma atmosfera inerte, a quantidade de carbono fixo ou cinzas, pois neste tipo de atmosfera não existe qualquer tipo de reacção. Para o caso da atmosfera oxidativa, esta não permite distinguir a matéria volátil da reacção do carbono fixo, sendo portanto necessário a realização de dez ensaios, cinco para cada atmosfera. Não foi realizada qualquer tipo de análise à composição química das cinzas.

As Figuras 61 a 70 apresentadas no Anexo I e II mostram a degradação termogravimétrica da amostra sendo exibidos 3 eixos: dois verticais, respectivamente, a perda de massa em percentagem (vermelho, eixo da esquerda) e sua derivada (azul, eixo da direita), e um horizontal, a temperatura. A derivada da percentagem de massa é dada em mg/min e a temperatura é dada em °C. A Figura 46 apresenta o aspecto genérico da degradação termogravimétrica da biomassa com os respectivos eixos.

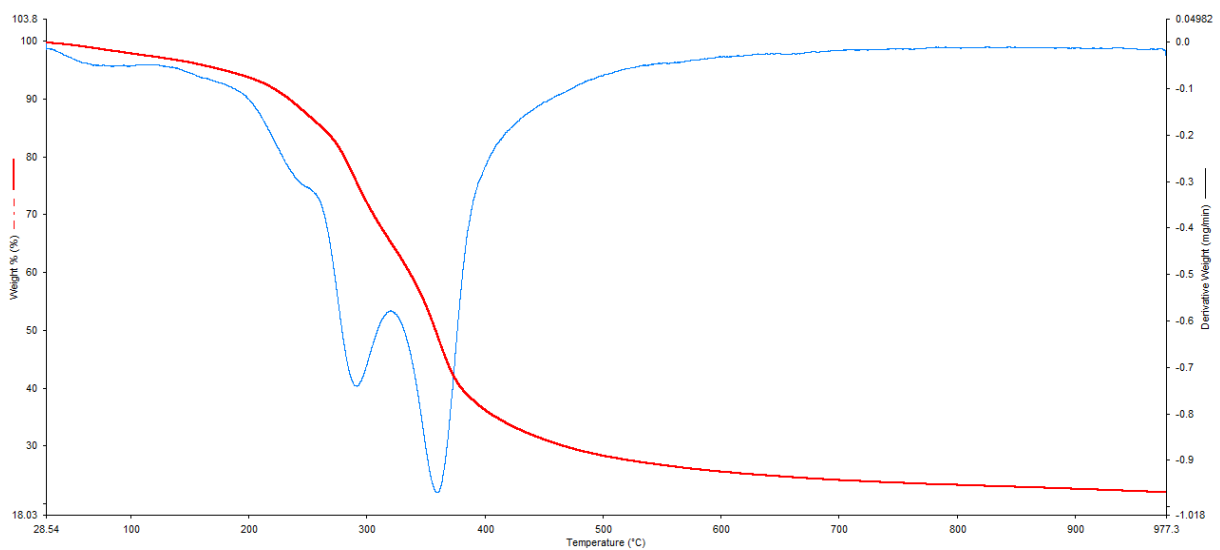


Figura 46-Degradação termogravimétrica com curva de percentagem de perda de massa e sua derivada

A apresentação de resultados será iniciada pela análise termogravimétrica com a atmosfera inerte sendo seguida pela análise termogravimétrica com a atmosfera oxidativa. Serão apresentados os resultados obtidos em cada tipo de atmosfera e posteriormente os resultados finais.

4.1.2.1 Análise termogravimétrica com atmosfera inerte

Estas análises foram realizadas com uma atmosfera inerte garantida pelo azoto, cujo fluxo foi de 20ml/min. O programa de leitura inicia-se aos 30°C e sobe a 20°C/min até aos 995°C. Regista-se a variação da massa da amostra durante o aquecimento. Após a conclusão do processo o programa do equipamento calcula a derivada da variação de massa (sendo necessário retirar o ruído e ajustar a escala). De seguida solicitava-se ao programa para determinar o pico de temperatura, para a derivada da massa, entre as temperaturas de 100 e 200°C. Este pico permite definir até que temperatura a amostra perdeu humidade e a partir da qual começa a perder voláteis. Após determinar essa temperatura realiza-se o cálculo da variação da percentagem de massa a montante e a jusante do ponto determinado, obtendo-se respectivamente a humidade e a matéria volátil. A Figura 47 apresenta esse ponto no gráfico.

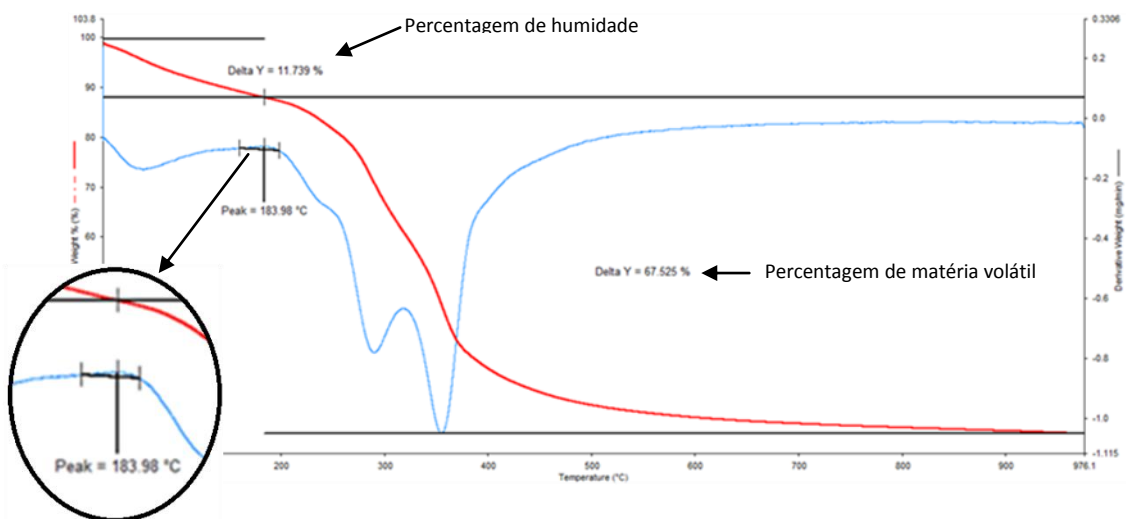


Figura 47-Análise termogravimétrica com derivada e pico de separação entre a humidade e matéria volátil

No Anexo I apresentam-se as análises termogravimétricas das cinco amostras de bagaço de azeitona e respectivas tabelas com os principais valores obtidos, para uma atmosfera inerte (Figuras 61 a 65 e Tabelas 34 a 38). É possível constatar que embora existam algumas diferenças na degradação da amostra estas apresentam um padrão aproximado. Quanto à derivada esta apresenta-se nas várias Figuras, do Anexo I, com aspectos bastante diferentes, principalmente na zona intermédia. As tabelas apresentam os principais pontos de interesse da Figura, com principal destaque para as percentagens obtidas, pois indicam a humidade e matéria volátil de cada amostra.

Embora os valores obtidos apresentem alguma convergência esta não é válida para todos, devendo-se esta diferença principalmente a grande heterogeneidade das amostras, daí a necessidade de realizar vários ensaios para ser possível obter alguma convergência e, portanto, alguma certeza nos resultados obtidos. De notar que a temperatura na qual o bagaço deixa de perder humidade e passa a libertar matéria volátil nem sempre apresenta valores semelhantes uma vez que, embora se tenha colocado amostras com aspecto idêntico no cadinho (ver 3.3.1), o bagaço tem compostos com comportamentos bastante distintos uns dos outros, como por exemplo a casca ou a polpa que libertam muito mais rapidamente a humidade que o caroço da azeitona.

4.1.2.2 Análise termogravimétrica com atmosfera oxidativa

A análise termogravimétrica com atmosfera oxidativa tem como objectivo a determinação da cinza presente na biomassa. Esta cinza é composta por elementos químicos que não reagem com o oxigénio ou com nenhum dos outros compostos da mesma, podendo assim ser designada como matéria inerte. A determinação das cinzas vai permitir por diferença de percentagem das mesmas com a matéria volátil e a humidade determinar a quantidade de carbono fixo existente em cada amostra, completando desta forma a análise imediata do bagaço de azeitona utilizado neste trabalho.

O programa utilizado apresenta as mesmas características que a análise anterior, ou seja, inicia-se aos 30°C e sobe a 20°C/min até aos 995°C. Não é, no entanto, fornecido azoto para purgar a libertação de composto, permitindo desta forma a oxidação total da amostra. Foi escolhida a temperatura de 973,05°C como a temperatura indicada para determinar a percentagem de cinzas, pois a partir desta temperatura as perdas de massa já não são significativas.

No Anexo II encontram-se, à semelhança da análise anterior, as Figuras com as análises termogravimétricas das cinco amostras na presença de uma atmosfera oxidativa e as tabelas contendo os dados com mais relevo para cada análise (Figuras 66 a 70 e Tabelas 39 a 43).

Como é possível verificar no Anexo II, as análises também apresentam a percentagem de variação de massa durante a degradação termogravimétrica e a sua derivada sendo apenas necessária, para este caso concreto, a primeira. No entanto, a derivada permite perceber que mesmo para uma biomassa aparentemente idêntica e uma degradação semelhante nos cinco ensaios, estas ainda tem velocidades de degradação bastante diferentes. Como Já foi referido anteriormente a temperatura seleccionada foi 973,05°C, sendo possível comparar com os valores de cinzas a essa mesma temperatura e não sendo relevante a perda de massa para além dessa temperatura.

É possível perceber que embora existam algumas diferenças entre os resultados obtidos, estes apresentam uma coerência muito mais elevada que os obtidos com atmosfera inerte.

4.1.2.3 Análise global dos resultados da análise termogravimétrica em atmosfera inerte e oxidativa

Tabela 18-Resultados da análise termogravimétrica do bagaço de azeitona

| | (%) | | | | |
|--------------|--------------|-----------------|---------------|--------------|-------|
| Amostras | Humidade | Matéria volátil | Carbono fixo | Cinzas | Total |
| 1 | 2,647 | 75,362 | 21,387 | 0,604 | 100 |
| 2 | 11,739 | 67,525 | 19,898 | 0,838 | 100 |
| 3 | 7,895 | 75,847 | 15,787 | 0,471 | 100 |
| 4 | 10,839 | 69,087 | 19,436 | 0,638 | 100 |
| 5 | 11,380 | 67,004 | 20,912 | 0,704 | 100 |
| Média | 8,900 | 70,965 | 19,484 | 0,651 | 100 |

A tabela 18 apresenta os resultados obtidos para cada ensaio bem como a média dos cinco ensaios (do Anexo I e II), obtendo-se assim a análise imediata do bagaço de azeitona. No entanto, é necessário perceber que devido à composição heterogénea, intrínseca, do bagaço, este ainda apresenta em alguns dos parâmetros uma variação acentuada como é o caso da humidade e da matéria volátil. O carbono fixo como já foi referido anteriormente é obtido pela diferença dos outros três compostos, estando assim depende dos resultados obtidos nas outras análises. Assim, não se pode considerar que o seu intervalo de valores varie bastante, uma vez que essa variação deve-se apenas à diferença mais ou menos acentuada dos outros componentes.

Quanto aos resultados propriamente ditos, é possível verificar que existe alguma tendência para os resultados das amostras 2, 4 e 5 convergirem para valores muito próximos entre si. Embora os resultados não apresentem total concordância é possível afirmar que a média obtida representa de uma forma muito aproximada as características da biomassa em estudo. De referir que, embora estas amostras tenham sido recolhidas e analisadas com um espaço temporal distante tentou-se conservar as características das mesmas, nomeadamente em termos de humidade, que à partida temos consciência de ser o parâmetro mais sensível. Para tal as amostras foram mantidas na central em condições muito próximas das do dia da recolha e só trazidas para o laboratório (onde o teor de humidade do ar é menor) no momento da análise.

4.1.3 Análise elementar

A análise elementar de uma biomassa tem como propósito a determinação dos principais elementos químicos (orgânicos) constituintes da mesma. Os elementos mais abundantes e pertinentes de se determinar, numa primeira fase, são o carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre. Esta determinação é possível de ser realizada recorrendo a um analisador elementar.

O analisador elementar utilizado possui dois reactores (ver 3.3.2) sendo possível determinar com um dos reactores quatro elementos químicos: carbono, hidrogénio, azoto e enxofre. O outro reactor permite determinar a quantidade de oxigénio da amostra. As leituras são realizadas através de um cromatógrafo que regista a variação do potencial, considerando um determinado tempo de residência para um determinado elemento.

Um dos aspectos mais importantes é o tempo de retenção dos vários elementos, pois estes não são detectados todos no mesmo instante. Uma vez que estes elementos são detectados após passarem por uma coluna cromatográfica que retarda a sua passagem consoante a sua “dimensão”, os seus tempos de retenção são diferentes, sendo detectado o azoto, o carbono, o hidrogénio e por último o enxofre. A Figura 48 apresenta o cromatograma genérico obtido com a leitura do padrão. A tabela 19 apresenta os tempos de retenção para cada elemento. De notar que o cromatograma que é apresentado não apresenta o oxigénio pois esse é determinado à parte.

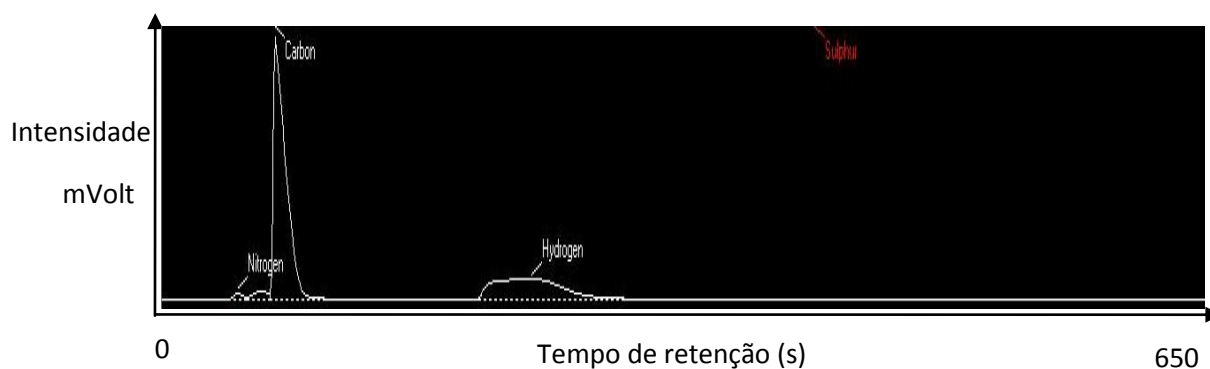


Figura 48- Cromatograma com a identificação dos elementos existentes no padrão

Tabela 19-Tempos de retenção dos elementos químicos no analisador elementar

| Tempo de retenção (s) | Nome do elemento | Janela de retenção |
|-----------------------|------------------|--------------------|
| 45 | Azoto | 10 |
| 74 | Carbono | 10 |
| 220 | Hidrogénio | 50 |
| 405 | Enxofre | 50 |
| 70* | Oxigénio* | 20* |

*-Leitura realizada num reactor específico

4.1.3.1 Composição elementar do Bagaço de Azeitona

A análise elementar é realizada colocando a amostra de bagaço dentro de cápsulas em chumbo, para o caso da determinação do azoto, carbono, hidrogénio e enxofre, ou em cápsulas de prata para a determinação do oxigénio (ver 3.3.2). Embora exista sempre margem para erro, quer em termos de composição (intrínseca à heterogeneidade destas amostras) e peso da amostra quer em termos de introdução indevida de ar em excesso dentro da cápsula, foi feito um esforço para que esses erros fossem minimizados, tornando os resultados os mais exactos possíveis. Assim, à semelhança das análises anteriores, foram realizadas leituras de cinco amostras; no entanto, foi necessário fazer dez ensaios pois, como já se referiu, é necessário usar dois reactores distintos para detectar todos os quatro elementos químicos presentes nas amostras de bagaço de azeitona.

As Figuras 71 a 80 que se encontram no Anexo III, apresentam os cromatogramas das análises respectivas de cada amostra e as tabelas 44 a 53 os valores retirados dessas análises. Inicialmente serão apresentadas as análises ao carbono, hidrogénio e azoto, e a seguir serão apresentadas as análises ao oxigénio.

As Figuras apresentam todas, apresentam todas as análises realizadas para a caracterização da composição elementar do bagaço de azeitona, sendo de notar que não se verifica grande variação observável visualmente nos cromatogramas das amostras (em termos de forma e posição dos picos e dos seus tempos de retenção). No entanto, em termos de composição percentual existe alguma dispersão quanto aos resultados obtidos, principalmente no caso do oxigénio, elemento para o qual durante a calibração do analisador elementar a variação entre o valor tabelado para o padrão e a média dos resultados obtidos para a análise do mesmo era mais acentuada face a todos os restantes elementos. Esta variação pode ser devida, como já foi referido anteriormente, à preparação da amostra, ou seja a cápsula pode conter mais oxigénio do que era suposto. O apuramento da metodologia de fecho das cápsulas para análise elementar torna-se por isso especialmente relevante no caso das cápsulas de prata para determinação de oxigénio.

Apresenta-se na tabela 20 os resultados obtidos para cada amostra e a composição elementar média do bagaço de azeitona.

Tabela 20-Resultados da análise elementar C,H,N-O ao bagaço de azeitona

| Amostras | Elementos (%) | | | | |
|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | Azoto | Carbono | Hidrogénio | Oxigénio | Outros |
| 1 | 1,833 | 53,150 | 8,330 | 27,221 | 9,466 |
| 2 | 2,406 | 53,637 | 9,037 | 22,803 | 12,117 |
| 3 | 1,983 | 52,218 | 8,462 | 25,724 | 11,613 |
| 4 | 2,167 | 53,965 | 9,035 | 27,757 | 7,076 |
| 5 | 1,778 | 56,371 | 9,283 | 29,059 | 3,509 |
| Média | 2,033 | 53,868 | 8,829 | 26,513 | 8,757 |

A média obtida na tabela pode ser considerada como um valor muito próximo do real, podendo em casos muito específicos ser considerado o desvio apresentado na tabela 14. Para além da caracterização da biomassa, esta análise tem uma importância acrescida pois dela vai depender em grande parte o sucesso da simulação da produção de syngas apresentada em 4.4.

De referir que os “outros” são substâncias não definidas mas que existem necessariamente na composição, como alguns compostos químicos que fazem parte da composição da azeitona, nomeadamente alguns elementos inorgânicos não detectados pelo analisador elementar.

4.2 Poder calorífico

O poder calorífico é um parâmetro muito importante na caracterização da biomassa. Este pode ser dividido em poder calorífico superior e poder calorífico inferior, sendo a unidade utilizada quilo Joule por quilograma, kJ/kg. O poder calorífico superior representa o valor máximo de libertação de energia onde é considerada a energia utilizada para a vaporização da água presente no combustível. O poder calorífico inferior representa o valor máximo de energia útil, uma vez que não considera a energia que é perdida para vaporizar a água. Assim, o poder calorífico superior é muitas vezes utilizado para poder comparar a energia libertada por várias biomassas, uma vez que esse valor vai ser independente da humidade característica de cada uma dessas biomassas. [1]

Para a caracterização deste parâmetro do bagaço de azeitona foi necessário calibrar o equipamento com uma substância padrão de poder calorífico bem conhecido e fácil de determinar; usou-se ácido benzoico, cujo poder calorífico é de 26460kJ/kg. De notar, que o equipamento fornece, no caso da biomassa, o poder calorífico inferior.

Há semelhança do que foi feito para as outras análises foram realizados cinco ensaios para poder obter alguma convergência dos valores de poder calorífico do bagaço de azeitona. Foi também realizada a análise a uma pastilha de ácido benzoico de modo a ter uma referência face a calibração.

A tabela 21 apresenta as leituras realizadas e a média de poder calorífico do bagaço de azeitona.

Tabela 21-Poder calorífico inferior do bagaço de azeitona

| Amostras | Poder calorífico inferior (kJ/kg) | Massa |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------|
| Padrão (ácido benzoico)* | 26460 | 0,4985 |
| Ácido benzoico** | 26586 | 0,4955 |
| 1 | 21358 | 0,5094 |
| 2 | 20036 | 0,5301 |
| 3 | 21046 | 0,5252 |
| 4 | 19323 | 0,5232 |
| 5 | 19716 | 0,5524 |
| Média | 20295,8 | |

* Valor tabelado; **valor medido

Como é possível observar na tabela 21 o poder calorífico de cada amostra não apresenta muita convergência, principalmente devido à heterogeneidade das amostra e à impossibilidade de a seleccionar com maior homogeneidade. No entanto, pela leitura realizada ao ácido benzoico pode-se afirmar que este varia cerca de 5% relativamente ao padrão, podendo assim considerar-se esse

desvio para a média final do poder calorífico. Pode-se ainda comparar o valor obtido com a tabela 2, onde são apresentados vários poderes caloríficos inferiores para vários tipos de biomassas. O poder calorífico da biomassa usada neste estudo é bastante superior aos apresentados nessa tabela; o elevado poder calorífico do bagaço de azeitona pode ser devido tanto à composição como ao baixo conteúdo de humidade desta biomassa.

4.3 Gaseificação de bagaço de azeitona

4.3.1 Ensaios

Como foi referido no ponto 3.5.4, foi elaborado um plano de trabalhos de modo a compreender que evolução ocorre no processo de gaseificação para esta instalação concreta. A par da recolha de cada amostra de gás de síntese foram também recolhidos uma série de valores operacionais de modo a fornecer o máximo de informações sobre as condições de produção do syngas.

Durante o decorrer do processo de gaseificação apresentado nesta tese foram utilizados 1237 kg dos 2000 kg de bagaço de azeitona adquiridos.

Na tabela 22 são apresentadas as condições estáveis de recolha das amostras de syngas. São apresentadas, além das condições do plano de trabalhos, informações como a temperatura real do gaseificador durante a recolha do gás, as condições de pressão criadas dentro do gaseificador, nomeadamente para conseguir manter o leito fluidizado, caudais de ar admitido e de syngas produzido, sendo este último obviamente mais elevado devido a libertação e geração de novos compostos gasosos. É ainda apresentada a temperatura do gás à saída da instalação, parâmetro importante quando se quer compreender qual o poder calorífico do gás quando arrefece para valores próximos da temperatura atmosférica, ganhando assim maior densidade.

É apresentado um asterisco na tabela quanto à leitura do ar admitido, pois este valor em alguns dos casos apenas é uma estimativa, pois o caudalímetro apenas tem a capacidade de realizar leituras até aos 100m³/h. Quando são necessários maiores volumes de admissão, devido à elevada quantidade de biomassa que é admitida (para velocidades do parafuso de 70% a temperaturas elevadas) este equipamento apresenta sempre o valor máximo de 100m³/h. No entanto, a diferença entre as amostras 11 e 12 e 17 e 18 deve-se ao facto de pontualmente a leitura apresentar valores de 99m³/h ou 98m³/h, significando assim que se encontra num valor próximo dos 100m³/h, para o caso das amostras 11 e 12, já no caso das outras amostras não varia o valor, apresentando sempre o valor de 100m³/h. Assume-se, portanto, que se encontra em valores bastante superiores a 100m³/h.

De referir que na amostra 17 e 18, o valor da pressão no gaseificador atinge valores positivos pois não era possível aumentar a capacidade de sucção da bomba de vácuo, sem admitir maiores volumes de ar, aumentando assim a temperatura no reactor. Além disso, deve-se acrescentar que devido ao grande caudal mássico de bagaço, a geração de compostos gasosos nestas duas amostras era de tal forma elevada que também contribuiu para o aumento da pressão.

Tabela 22-Condições das recolhas das amostras de syngas

| Parâmetros | Ensaio 1 | | Ensaio 2 | | Ensaio 3 | | Ensaio 4 | | Ensaio 5 |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 | Amostra 8 | Amostra 9 |
| Caudal de ar (m ³ /h) | 38 | 37 | 77 | 75 | 79 | 74 | 51 | 43 | 88 |
| Velocidade do parafuso sem-fim (%) | 30 | 30 | 50 | 50 | 70 | 70 | 30 | 30 | 50 |
| Caudal mássico (kg/h) | 26 | 26 | 46 | 46 | 56 | 56 | 26 | 26 | 46 |
| Temperatura no reactor (°C) | 753 | 755 | 748 | 745 | 750 | 754 | 799 | 793 | 798 |
| Pressão no gaseificador (mbar) | -22,1 | -22,3 | -43 | -38 | -19,2 | -13,2 | -35,2 | -30,5 | -50 |
| Pressão na bomba de vácuo (mbar) | -36,5 | -39,8 | -100 | -100 | -93,9 | -75,4 | -62,4 | -59,9 | -110 |
| Caudal de syngas (m ³ /h) | 51 | 48 | 101 | 100 | 90 | 78 | 60 | 53 | 126 |
| Temperatura de saída do syngas (°C) | 18 | 19,2 | 26 | 27 | 27,5 | 24 | 20 | 21,5 | 27 |
| Temperatura de referência (°C) | 750 | 750 | 750 | 750 | 750 | 750 | 800 | 800 | 800 |
| Parâmetros | Ensaio 5 | Ensaio 6 | | Ensaio 7 | | Ensaio 8 | | Ensaio 9 | |
| | Amostra 10 | Amostra 11 | Amostra 12 | Amostra 13 | Amostra 14 | Amostra 15 | Amostra 16 | Amostra 17 | Amostra 18 |
| Caudal de ar (m ³ /h) | 87 | 100-110* | 100-110* | 43 | 47 | 88 | 88 | 110-115* | 110-115* |
| Velocidade do parafuso sem-fim (%) | 50 | 70 | 70 | 30 | 30 | 50 | 50 | 70 | 70 |
| Caudal mássico (kg/h) | 46 | 56 | 56 | 26 | 26 | 46 | 46 | 56 | 56 |
| Temperatura no reactor (°C) | 801 | 798 | 800 | 848 | 850 | 855 | 851 | 853 | 844 |
| Pressão no gaseificador (mbar) | -40 | -16 | -12,9 | -31,4 | -36,7 | -43,7 | -39,2 | 6,7 | 5,2 |
| Pressão na bomba de vácuo (mbar) | -109 | -156,1 | -165,1 | -60,3 | -68,7 | -111,7 | -104,5 | -144,5 | -150,8 |
| Caudal de syngas (m ³ /h) | 123 | 117 | 115 | 59 | 66 | 98 | 91 | 122 | 117 |
| Temperatura de saída do syngas (°C) | 26 | 30 | 28 | 21,9 | 20,9 | 29,6 | 27,3 | 25 | 27 |
| Temperatura de referência (°C) | 800 | 800 | 800 | 850 | 850 | 850 | 850 | 850 | 850 |

* - Estimativa de caudal, pois o caudalímetro só realiza leituras até aos 100 m³/h

4.3.2 Resíduos do processo

Com o funcionamento da central de gaseificação, assim como em muitos outros sistemas, são produzidos resíduos pouco ou nada desejáveis para o processo. Neste caso concreto, são produzidos condensados que contém grande parte da água, que evapora ou que se forma no interior do gaseificador, e os alcatrões, que por motivos como a temperatura ou o tempo de residência não foram convertidos em compostos mais simples que contribuam para a composição do syngas. Estes são removidos pelo condensador e armazenados no depósito de condensados (ver Figura 38 e 40). Após cada ensaio de duas horas, tendo início aquando da estabilização da central, foram recolhidos esses condensados e contabilizados de modo a compreender em que condições foram geradas maiores quantidades. São também produzidas cinzas; estas resultam de uma mistura da biomassa que não reagiu totalmente, dando origem a carvão e compostos químicos, que devido às temperaturas relativamente “baixas” não reagiram para formar outros compostos. Estas são retidas pelos filtros de mangas e armazenadas no depósito de cinzas localizado imediatamente abaixo dos mesmos (ver Figuras 35 e 36). À semelhança dos condensados estes também foram removidos após cada ensaio de duas horas, procedendo-se à sua respectiva contabilização.

Neste caso concreto, não foram realizados quaisquer tipos de análises quer aos condensados quer às cinzas. No entanto, é possível verificar que os condensados têm uma grande componente aquosa que se separa facilmente dos alcatrões, devido à diferença de densidades. Quanto às cinzas, estão a ser realizados alguns estudos para perceber quais as propriedades de adsorção do carvão nelas contido, funcionando como carvão activado.

De seguida apresenta-se a tabela 23, onde se encontram contabilizados os resíduos produzidos em cada um dos ensaios. Note-se que cada ensaio é composto por duas amostras, sendo portanto as quantidades apresentadas respeitantes ao período de cada par de amostras.

Tabela 23-Resíduos produzidos durante os ensaios de gaseificação de bagaço de azeitona

| | Ensaio 1 | Ensaio 2* | Ensaio 3 | Ensaio 4 | Ensaio 5 |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Condições | 750°C – 30% | 750°C – 50% | 750°C – 70% | 800°C – 30% | 800°C – 50% |
| Condensados (dm³) | 12 | 14 | 22,5 | 10 | 14 |
| Cinzas (kg) | 6 | 9 | 8 | 1 | 4 |
| | | | | | |
| | Ensaio 6 | Ensaio 7 | Ensaio 8 | Ensaio 9 | |
| Condições | 800°C – 70% | 850°C – 30% | 850°C – 50% | 850°C – 70% | |
| Condensados (dm³) | 13 | 27 | 15 | 20 | |
| Cinzas (kg) | 4 | 2 | 3,5 | 6 | |

*-Ensaio influenciado pelo arranque da central a frio (à temperatura ambiente)

O ensaio 2 encontra-se influenciado na produção de resíduos devido ao arranque e à incapacidade de remoção de cinzas e condensados antes de iniciar os ensaios propriamente ditos. No entanto, é possível afirmar, por comparação com os restantes resultados, que as cinzas deveriam encontrar-se entre os 6 e 8 kg. Os condensados à partida foram apenas influenciados pela condensação da humidade da biomassa e do ar, não sendo possível quantificar a sua quantidade.

De modo a facilitar a interpretação dos resíduos produzidos durante cada ensaio de gaseificação, a Figura 49 apresenta uma comparação entre as cinzas e os condensados produzidos. É possível verificar que a produção de cinzas acompanha de alguma forma a produção de condensados, à excepção do ensaio 7. Este acompanhamento pode ser devido ao aumento das condições de conversão química de hidrogénio em água com a utilização de oxigénio, que seria utilizado para converter parte do carbono, levando à produção de inqueimados, ou seja ao aumento das cinzas.

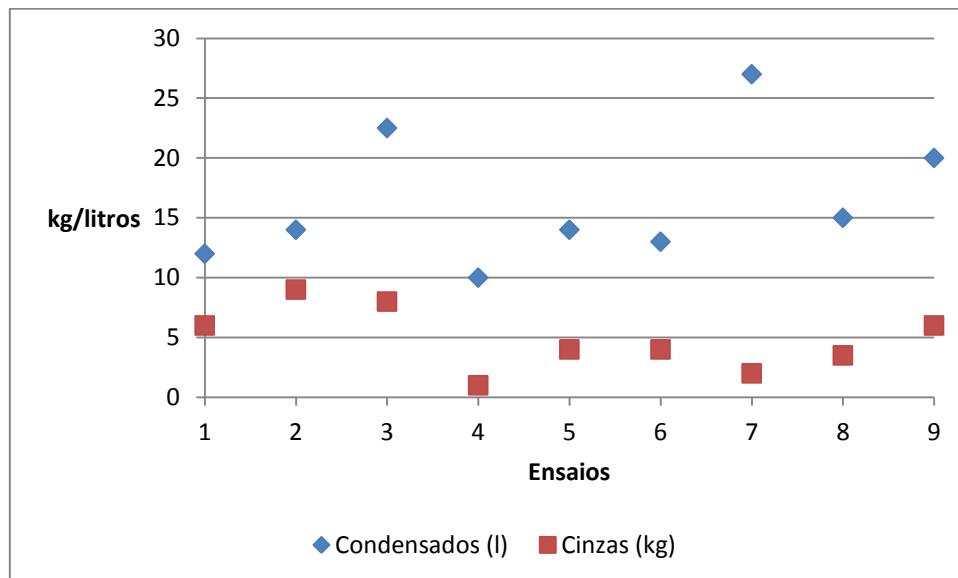


Figura 49- Resíduos produzidos durante os ensaios de gaseificação de bagaço de azeitona

4.4 Registo de estabilidade da central de gaseificação de biomassa

Apresenta-se na Figura 50 o histórico típico das temperaturas registadas no gaseificador, depressão provocada na admissão de biomassa e o caudal de ar admitido. O histórico encontra-se dividido em cinco registos diferentes: os primeiros três referentes às temperaturas no reactor, sendo o primeiro gráfico aquele que corresponde à menor temperatura e portanto à sonda mais distante do leito, o segundo aquele que se encontra a meio do reactor e o terceiro aquele que apresenta a maior temperatura e que se encontra na zona onde ocorrem as reacções; o quarto registo diz

respeito à depressão criada no reactor devido à presença de uma bomba de vácuo no final da instalação; o quinto registo diz respeito ao caudal de admissão de ar novo ao sistema. As temperaturas são apresentadas em graus Celcius, a depressão em milibar e o caudal de ar em metro cúbico por hora. De notar que, o início e o fim dos registos dizem respeito à paragem e arranque realizados entre ensaios. Pode-se, assim, observar que o sistema tem uma elevada capacidade de estabilização. Efectivamente existiram outros ensaios onde a estabilização foi mais complexa de obter, podendo-se dever às condições impostas ou a capacidade de gaseificar a biomassa.

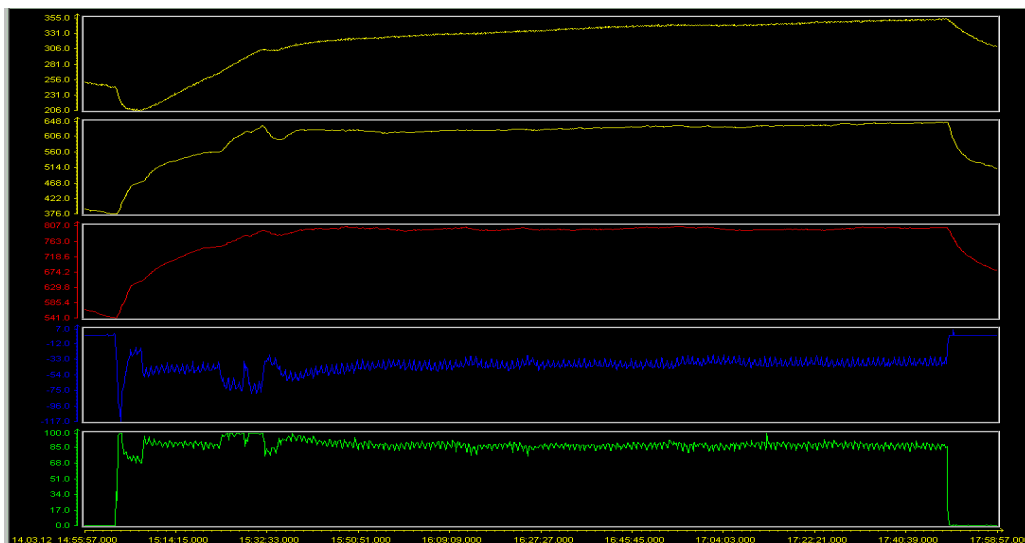


Figura 50-Histórico típico das temperaturas do gaseificador, depressão no reactor e caudal de admissão ar novo durante um ensaio

4.5 Determinação da composição do Syngas

Durante os ensaios realizados na central de gaseificação foram recolhidas amostras dos gases produzidos, ou syngas, para sacos adequados para a recolha de amostras gasosas. Por cada ensaio realizou-se a recolha de duas amostras, sendo espaçadas uma hora entre elas e a primeira realizada uma hora após a estabilização da central. Como exposto na tabela 22, foram recolhidas 18 amostras de syngas, de modo a obter coerência entre valores do ensaio e permitindo entender se ocorria alguma alteração na composição da mistura do gás com a estabilização.

Quando recolhidas as amostras, procedeu-se à sua análise no laboratório de Química da Escola Superior de Tecnologia e Gestão, mais concretamente num cromatógrafo gasoso. Uma vez que os ensaios foram realizados em dois dias sem interrupções, em aproximadamente 36 horas, de modo a manter as condições de temperatura, humidade, quer do ar quer do bagaço idênticas, as

análises do syngas foram feitas em várias alturas dos dois dias de modo a degradarem-se o mínimo possível (i.e., de modo a evitar a fuga dos compostos gasosos mais pequenos). Um dos principais aspectos desta degradação é a fuga do hidrogénio com o passar do tempo.

Como referido, as análises foram realizadas no cromatógrafo gasoso Varian 450GC com injector de amostras gasosas e colunas específicas para a determinação dos componentes do gás de síntese (ver 3.3.4).

Como resultado de cada análise é gerado um cromatograma com a identificação dos vários picos, de acordo com o tempo de retenção de cada um. Além da identificação dos picos é ainda gerada uma tabela que apresenta os picos de cada constituinte da mistura bem como a área correspondente a cada um. Embora grande parte dos valores como a percentagem de cada constituinte já se encontre disponível, é necessário ter em conta que existem duas colunas, uma que detecta especificamente o hidrogénio e outra os restantes compostos (ver 3.3.4). Assim é necessário agrupar as várias áreas fornecidas pelo equipamento e recalculá-las todas as fracções existentes no gás. Depois de saber as quantidades existentes de cada composto, realiza-se a conversão do mesmo através do seu poder calorífico e determina-se o poder calorífico do syngas produzido.

A Figura 51 apresenta um cromatograma típico com os vários picos dos constituintes dos gases. No entanto, este será o único cromatograma com a escala completa, uma vez que devido ao azoto os outros compostos perdem definição, não sendo possível fazer grande leitura do cromatograma. O eixo das ordenadas representa o potencial, em milivolt, e o eixo das abcissas representa o tempo de retenção, em minutos, de cada composto.

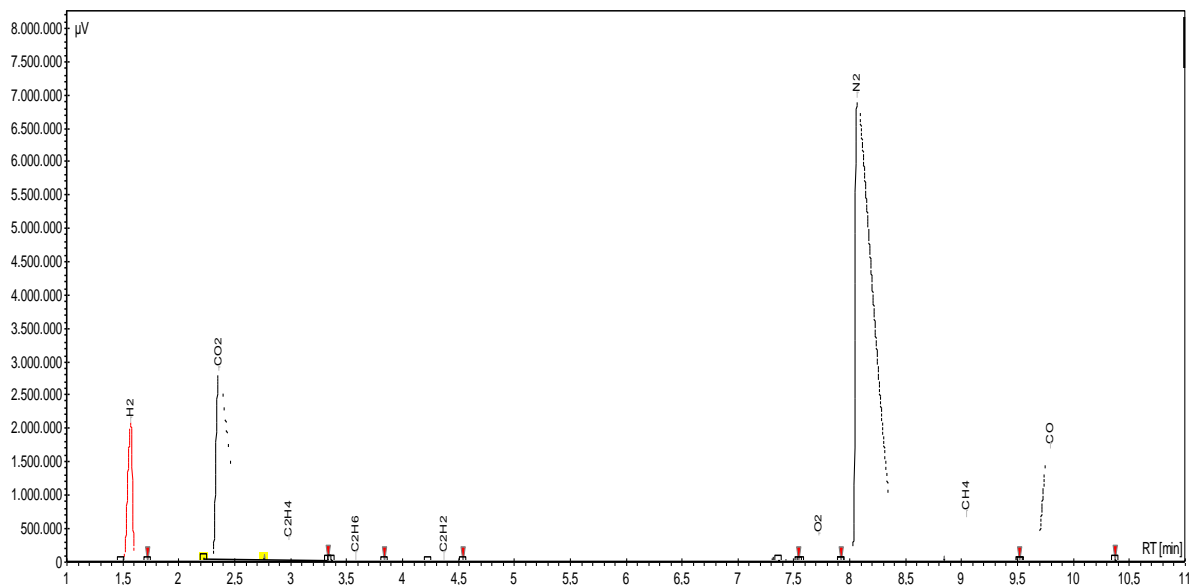


Figura 51- Cromatograma do syngas produzido a partir de bagaço de azeitona (amostra 8)

O cromatógrafo permite determinar apenas alguns compostos, ou seja, se existirem outros compostos não vão ser detectados e logo não vão ser considerados na composição do gás. A tabela 24 apresenta os compostos identificados pelo cromatógrafo gasoso, a sua composição química e o tempo de retenção de cada um.

Tabela 24-Compostos identificados pelo cromatógrafo Varian 450 GC para análise de amostras gasosas [48]

| Composto | Fórmula química | Tempo de retenção (min) |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Hidrogénio | H ₂ | 1,64 |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | 2,42 |
| Etileno | C ₂ H ₄ | 2,80 |
| Etano | C ₂ H ₆ | 3,52 |
| Acetileno | C ₂ H ₂ | 4,27 |
| Sulfureto de hidrogénio | H ₂ S | 6,15 |
| Oxigénio | O ₂ | 7,75 |
| Azoto | N ₂ | 8,18 |
| Metano | CH ₄ | 9,07 |
| Monóxido de carbono | CO | 9,83 |

Apresentam-se no Anexo IV os cromatogramas das análises realizadas a todas as amostras de syngas. Os cromatogramas respeitantes a cada ensaio serão apresentados no mesmo referencial, de modo a permitir uma comparação visual directa. Após a apresentação do cromatograma respeitante a um ensaio é apresentada uma tabela com os principais valores de cada uma das amostras desse ensaio (Figuras 81 a 89 e Tabela 54 a 62).

Pelos cromatogramas e tabelas presentes no Anexo IV, é possível afirmar que embora os valores alterem ligeiramente o syngas produzido tem um valor médio de 4,28 MJ/kg. Quanto aos ensaios e às amostras propriamente ditas, existem valores muito constantes e condições de funcionamento igualmente constante que o justificam, enquanto outros apresentam algumas variações no poder calorífico do syngas ou nas condições de operacionalização da central ou ambos.

No ensaio 1 é possível verificar, pela Figura 81 e pela tabela 54, que existe uma alteração quer do monóxido de carbono quer no oxigénio entre ensaios, alterando o poder calorífico do syngas, podendo ser apontadas algumas dificuldades de estabilização química não tendo no entanto sido verificada alteração significativa nas condições da central, como se verifica na tabela 22.

Quanto ao ensaio 2 e 6 não existe qualquer tipo de alteração significativa quer no syngas produzido quer nas condições da central.

Foi realizado no ensaio 3 e 7, por algum motivo operacional, o reajuste das condições de gaseificação, podendo-se dever a este reajuste a alteração ligeira do poder calorífico do syngas.

Quanto ao poder calorífico este sofreu uma variação principalmente devido à quantidade admitida de ar ao gaseificador (ver tabela 22).

No que diz respeito ao ensaio 4 este apresenta uma composição do syngas sem alterações significativas, sofrendo contudo alguma alteração das condições de gaseificação.

No caso do ensaio 5, este não sofre alterações quanto às condições de gaseificação, sofrendo no entanto alterações quanto à composição do syngas, muito ligeiras, provavelmente devido às condições do bagaço usado para o processo de gaseificação.

O ensaio 8 é aquele que apresenta a maior alteração na composição do syngas, sem que ocorra qualquer tipo de alteração das condições de gaseificação. Assim, apenas se pode especular sobre as causas desta alteração brusca. Pode ter sido realizada uma recolha de syngas ineficiente, poderá ter sido algum défice ou excesso de biomassa ou ainda algum sistema auxiliar, como é o caso do compressor, a realizar uma poluição da amostra.

No que diz respeito ao ensaio 9 este sofre uma alteração do poder calorífico devido, principalmente, à variação das condições de operação, nomeadamente à variação da temperatura. Embora esta variação não seja muito grande, deve-se ter em conta que o sistema tem alguma dimensão e a sua inércia é grande, podendo alterar assim o tipo e número de reacções que estão a ocorrer, alterando com isso a composição do syngas.

Quando são apresentadas alterações das condições de gaseificação, estas devem-se principalmente à heterogeneidade da amostra e ainda ao passo do parafuso, pois este não introduz de forma constante biomassa ao gaseificador. Devido a estas variações era necessário uma constante monitorização dos parâmetros e temperaturas de controlo, necessitando por vezes de fazer alterações como foram mencionadas anteriormente. Além destas condicionantes, o controlo da admissão de ar e a sucção da bomba de vácuo são pouco precisos, podendo sofrer algumas oscilações devido aos regimes turbulentos exigidos a ambos os sistemas.

A tabela 25 mostra o poder calorífico por cada ensaio, em MJ por quilograma e por m³ de syngas produzido.

Tabela 25-Poder calorífico médio por ensaio

| Amostra | Poder calorífico | | Ensaio | Poder calorífico médio | |
|---------|------------------|-------------------|--------|------------------------|-------------------|
| | MJ/kg | MJ/m ³ | | MJ/kg | MJ/m ³ |
| 1 | 4,570 | 5,869 | 1 | 4,435 | 5,735 |
| 2 | 4,300 | 5,600 | | | |
| 3 | 3,837 | 5,016 | 2 | 3,9 | 5,09 |
| 4 | 3,960 | 5,170 | | | |
| 5 | 4,767 | 6,252 | 3 | 4,845 | 6,361 |
| 6 | 4,923 | 6,469 | | | |
| 7 | 4,037 | 5,268 | 4 | 4,076 | 5,318 |
| 8 | 4,115 | 5,368 | | | |
| 9 | 4,093 | 5,338 | 5 | 4,17 | 5,43 |
| 10 | 4,247 | 5,522 | | | |
| 11 | 4,681 | 6,051 | 6 | 4,685 | 6,072 |
| 12 | 4,688 | 6,092 | | | |
| 13 | 3,809 | 4,966 | 7 | 3,65 | 4,78 |
| 14 | 3,496 | 4,593 | | | |
| 15 | 3,817 | 4,997 | 8 | 4,115 | 5,358 |
| 16 | 4,406 | 5,719 | | | |
| 17 | 4,498 | 5,851 | 9 | 4,61 | 5,978 |
| 18 | 4,721 | 6,104 | | | |

Como é possível verificar pela tabela 25, o poder calorífico do syngas produzido pode ser considerado relativamente “elevado”, tendo sempre em consideração que este tipo de sistema gera um gás pobre. É ainda possível verificar que o ensaio 3 é aquele que do ponto de vista apenas do poder calorífico do syngas apresenta melhores resultados. No entanto, estas leituras não podem ser consideradas de forma directa e independente da quantidade de biomassa admitida e resíduos produzidos. Assim, a Figura 52 apresenta a velocidade de rotação do parafuso sem-fim, bem como o poder calorífico médio do gás gerado e resíduos produzidos. Note-se que os resultados obtidos no ensaio 2 podem não corresponder de alguma forma a um ensaio sem interferências, uma vez que este foi o primeiro ensaio e o sistema ainda se encontrava em fase de aquecimento. Podendo, portanto, estes valores estarem um pouco desviados dos obtidos caso o sistema estivesse quente.

Realizando uma análise visual à Figura 52, é possível verificar que o ensaio 3, referido anteriormente como aquele que apresenta maior poder calorífico, produz uma grande quantidade de condensados e de cinzas, sendo o segundo a produzir a maior quantidade de ambos. É possível verificar que o poder calorífico tem tendência para ser superior à medida que se aumenta a quantidade de biomassa admitida ao sistema, à excepção do ensaio 2 podendo-se dever a razão

apontada anteriormente. No entanto, o ensaio que produz menor quantidade de resíduos e um poder calorífico acima dos 4 MJ/kg (5,318MJ/m³) é o ensaio 4. Assim, a escolha das condições para gaseificação vão depender do potencial que se propõe implementar, ou seja, vão depender da energia que se pretende obter e das quantidades de resíduos que se consegue tratar. Logo, não se pode afirmar que exista um resultado mais favorável do que outro, pois tudo irá depender dos objectivos do processo. Como por exemplo, se se pretender lidar com um resíduo como o bagaço produzindo a menor quantidade de resíduos e um gás com o poder calorífico aceitável serão escolhidas as condições do ensaio 4, no entanto se se pretende tratar de grandes quantidades de resíduos e obter um syngas com elevado poder calorífico independentemente da produção de resíduos, então nesse caso deve-se optar pelo ensaio 3.

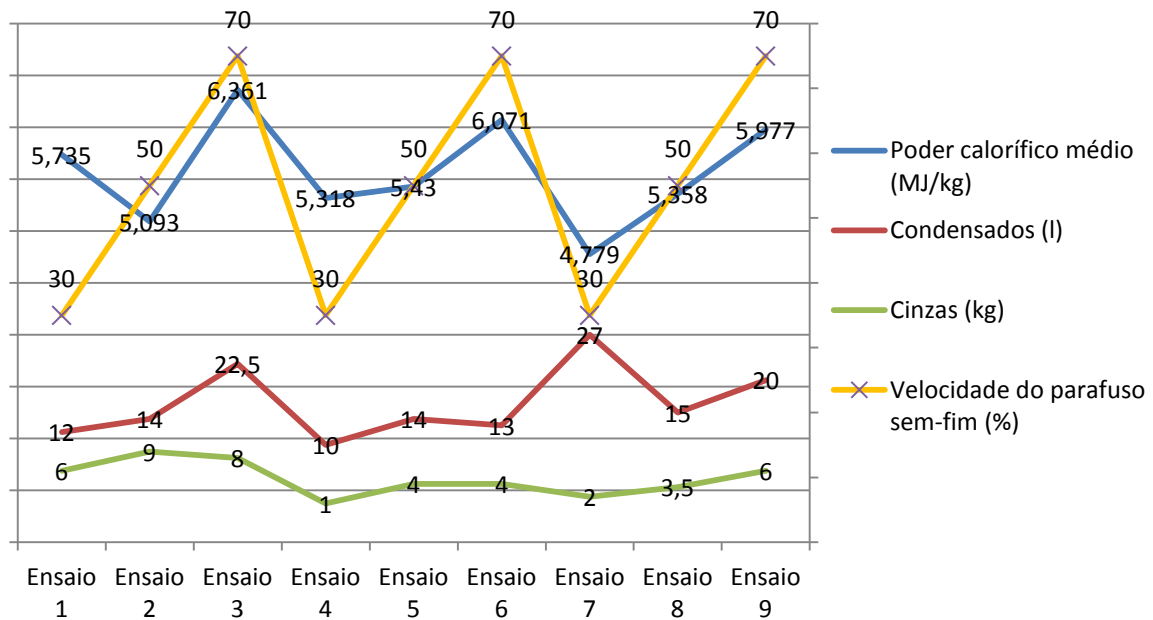


Figura 52-Gráfico com o poder calorífico médio, resíduos e bagaço admitido por ensaio a par da velocidade do parafuso

Quanto ao poder calorífico médio obtido durante todo o processo de gaseificação, este apresenta um valor bastante interessante, uma vez que este gás tem como balizamento superior 6 MJ/m³. Pelos dados apresentados na tabela 25, pode-se concluir que este “resíduo” apresentar grande potencial de aplicação a este tipo de sistema, quer para a produção de um gás combustível quer para a produção de determinados compostos para a síntese química. Esta produção pode ainda apresentar mais-valias com a utilização de oxigénio puro como agente gaseificador e procedendo à remoção do dióxido de carbono, não devendo estas ideias serem aplicadas antes de realizar um estudo de viabilidade económica.

O processo de gaseificação pode ainda ser avaliado quanto à sua eficiência, ou seja, permite determinar qual a razão energética considerando a quantidade de energia introduzida no sistema e aquela que é possível de ser aproveitada, neste caso através do gás produzido. Esta eficiência é conhecida na literatura da especialidade como “cold gas efficiency - CGE”, ou seja, eficiência de gaseificação a frio, e é calculada recorrendo à seguinte expressão:

$$CGE = \frac{PC_{syngas}}{PCI_{biomassa}} \quad (67)$$

onde o PC_{syngas} é o poder calorífico do gás produzido, determinado recorrendo aos valores obtidos pelas leituras dos gases produzidos, e $PCI_{biomassa}$ é o poder calorífico da biomassa determinado através do calorímetro.

A tabela 26 resume os poderes caloríficos de todas as amostras apresentados no Anexo IV e apresenta a eficiência de gaseificação a frio, utilizando como poder calorífico do bagaço de azeitona 20,2958 MJ/kg, retirado da tabela 21.

Tabela 26-Poder calorífico e eficiência de gaseificação a frio

| Amostra | Poder calorífico (MJ/kg) | Eficiência de gaseificação a frio | Amostra | Poder calorífico (MJ/kg) | Eficiência de gaseificação a frio |
|---------|--------------------------|-----------------------------------|---------|--------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 4,57 | 0,225 | 10 | 4,247 | 0,209 |
| 2 | 4,3 | 0,212 | 11 | 4,681 | 0,231 |
| 3 | 3,837 | 0,189 | 12 | 4,688 | 0,231 |
| 4 | 3,96 | 0,195 | 13 | 3,809 | 0,188 |
| 5 | 4,767 | 0,235 | 14 | 3,496 | 0,172 |
| 6 | 4,923 | 0,243 | 15 | 3,817 | 0,188 |
| 7 | 4,037 | 0,199 | 16 | 4,406 | 0,217 |
| 8 | 4,115 | 0,203 | 17 | 4,498 | 0,222 |
| 9 | 4,093 | 0,202 | 18 | 4,721 | 0,233 |

É possível verificar pela tabela 26 que os valores que representam a eficiência são bastante baixos, significando que as reacções que ocorrem no interior do gaseificador necessitam de grande parte da energia disponível para dar origem às espécies detectadas. Este aspecto apenas apresenta de forma evidente que este processo ainda pode e deve evoluir, de modo a encontrar a melhor eficiência para que o poder calorífico do gás seja o mais elevado possível. O valor mais elevado de eficiência foi verificado no ensaio 6, tendo sido verificada a menor eficiência para o ensaio 14. Assim, para o caso do ensaio 6, com as condições de 46 kg/h e 800°C, o rendimento do sistema foi máximo, tendo no caso do ensaio 14 as condições de 26kg/h e 850°C sido as menos favoráveis para a gaseificação.

A tabela 27 apresenta todos os resultados obtidos no processo de gaseificação.

Tabela 27-Resultados globais do processo de gaseificação

| Amostra | Temperatura Medida (K) | % parafuso sem-fim | Caudal biomassa kg/h | Composição do gás syngas (%) | | | | | | | | | | Resíduos | | Poder calorífico | | CGE (%) |
|---------|------------------------|--------------------|----------------------|------------------------------|-------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|----------------|----------------|----------------------------------|---------------|------------------|-------------------|---------|
| | | | | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | Outros | O ₂ | N ₂ | Condensados (dm ³ /h) | Cinzas (kg/h) | MJ/kg | MJ/m ³ | |
| 1 | 753 | 30 | 26 | 4,44 | 20,57 | 14,60 | 3,34 | 0,00 | 2,41 | 0,27 | 0,32 | 1,67 | 52,38 | 6 | 3 | 4,57 | 5,869 | 0,225 |
| 2 | 755 | 30 | 26 | 4,03 | 17,44 | 15,85 | 3,27 | 0,04 | 2,69 | 0,28 | 0,05 | 2,02 | 54,33 | 6 | 3 | 4,3 | 5,600 | 0,212 |
| 3 | 748 | 50 | 46 | 3,27 | 15,68 | 15,88 | 3,81 | 0,07 | 2,09 | 0,07 | 0,03 | 1,61 | 57,49 | 7 | 4,5 | 3,837 | 5,016 | 0,189 |
| 4 | 745 | 50 | 46 | 3,45 | 16,32 | 15,86 | 3,69 | 0,06 | 2,23 | 0,11 | 0,05 | 1,42 | 56,81 | 7 | 4,5 | 3,96 | 5,170 | 0,195 |
| 5 | 750 | 70 | 56 | 4,98 | 15,19 | 19,65 | 4,27 | 0,04 | 3,33 | 0,43 | 0,01 | 1,05 | 51,05 | 11,25 | 4 | 4,767 | 6,252 | 0,235 |
| 6 | 754 | 70 | 56 | 4,81 | 14,89 | 19,92 | 4,58 | 0,05 | 3,56 | 0,47 | 0,02 | 1,02 | 50,68 | 11,25 | 4 | 4,923 | 6,469 | 0,243 |
| 7 | 799 | 30 | 26 | 4,03 | 15,78 | 16,36 | 3,41 | 0,06 | 2,51 | 0,16 | 0,01 | 1,73 | 55,95 | 5 | 0,5 | 4,037 | 5,268 | 0,199 |
| 8 | 793 | 30 | 26 | 4,19 | 16,47 | 16,58 | 3,39 | 0,05 | 2,50 | 0,19 | 0,01 | 1,62 | 55,00 | 5 | 0,5 | 4,115 | 5,368 | 0,203 |
| 9 | 798 | 50 | 46 | 3,33 | 16,92 | 15,72 | 3,99 | 0,10 | 2,23 | 0,07 | 0,04 | 1,38 | 56,22 | 7 | 2 | 4,093 | 5,338 | 0,202 |
| 10 | 801 | 50 | 46 | 3,59 | 17,76 | 15,64 | 3,97 | 0,10 | 2,32 | 0,07 | 0,04 | 1,09 | 55,42 | 7 | 2 | 4,247 | 5,522 | 0,209 |
| 11 | 798 | 70 | 56 | 4,35 | 19,49 | 15,59 | 3,75 | 0,05 | 2,75 | 0,19 | 0,03 | 1,20 | 52,60 | 6,5 | 2 | 4,681 | 6,051 | 0,231 |
| 12 | 800 | 70 | 56 | 3,82 | 19,42 | 15,71 | 3,90 | 0,06 | 2,83 | 0,20 | 0,04 | 1,50 | 52,52 | 6,5 | 2 | 4,688 | 6,092 | 0,231 |
| 13 | 848 | 30 | 26 | 3,62 | 14,77 | 15,79 | 3,79 | 0,14 | 2,16 | 0,00 | 0,04 | 2,33 | 57,36 | 13,5 | 1 | 3,809 | 4,966 | 0,188 |
| 14 | 850 | 30 | 26 | 3,49 | 13,05 | 16,69 | 3,62 | 0,13 | 2,03 | 0,00 | 0,04 | 2,74 | 58,21 | 13,5 | 1 | 3,496 | 4,593 | 0,172 |
| 15 | 855 | 50 | 46 | 3,26 | 16,08 | 16,37 | 4,02 | 0,15 | 1,84 | 0,00 | 0,06 | 1,32 | 56,90 | 7,5 | 1,75 | 3,817 | 4,997 | 0,188 |
| 16 | 851 | 50 | 46 | 3,73 | 17,98 | 15,72 | 4,33 | 0,15 | 2,32 | 0,06 | 0,04 | 1,56 | 54,11 | 7,5 | 1,75 | 4,406 | 5,719 | 0,217 |
| 17 | 853 | 70 | 56 | 4,04 | 17,80 | 16,46 | 4,07 | 0,09 | 2,67 | 0,12 | 0,05 | 1,32 | 53,38 | 10 | 3 | 4,498 | 5,851 | 0,222 |
| 18 | 844 | 70 | 56 | 4,20 | 18,14 | 16,21 | 4,42 | 0,10 | 2,76 | 0,14 | 0,27 | 1,61 | 52,15 | 10 | 3 | 4,721 | 6,104 | 0,233 |

Pela tabela 27 é possível observar todos os resultados retirados do processo de gaseificação, desde temperaturas, velocidade do parafuso sem-fim, caudal mássico de biomassa, composição do gás de síntese, poder calorífico em MJ/kg e MJ/m³ e eficiência de gaseificação. Assim, é possível realizar uma comparação entre a composição dos vários ensaios permitindo retirar conclusões, como por exemplo a amostra que produz maior quantidade de hidrogénio ou a que apresenta maior eficiência.

Verifica-se que o poder calorífico dos gases de uma maneira geral tem tendência a aumentar com o aumento da temperatura e do caudal de biomassa, podendo dever-se tal fenómeno à geração de condições mais favoráveis à produção de compostos com elevado poder calorífico como é o caso do metano e hidrogénio em detrimento de compostos como o monóxido de carbono. Estas condições podem dever-se à grande abundância de carbono na zona de reacção, formando metano com maior facilidade uma vez que a energia fornecida à reacção encontra-se mais facilmente disponível, e quanto à produção de hidrogénio, esta pode dever-se à elevada quantidade de humidade que é admitida ao processo e as elevadas temperaturas permitindo assim fornecer a energia necessária à reacção. Note-se, que a explicação apresentada é genérica, ocorrendo em determinados casos situações mais específicas de acordo com as temperaturas atingidas.

No entanto, é também possível verificar que embora este poder calorífico aumente sempre com o aumento da temperatura, este tem um máximo cada vez menor, podendo este fenómeno dever-se ao tempo de residência, da biomassa, demasiado curto tendo em conta a necessidade de caudais muito elevados, devido à elevada temperatura. Outro processo que pode explicar este fenómeno, em conjunto com o anterior, será a saturação da reacção química, levando à produção de inqueimados e conseqüentemente ao aumento de cinzas. Verifica-se uma manutenção dos valores de produção de cinzas ou um ligeiro aumento, podendo responder em parte a essa redução de poder calorífico.

É possível verificar que a produção mais elevada de hidrogénio é atingida a uma temperatura e velocidade elevadas, 850°C e 56kg/h, nomeadamente no ensaio 3, existindo uma grande produção de condensados devido à grande concentração de hidrogénio verificada. Devido à grande produção de condensados a concentração de hidrogénio é menor do que a que seria de esperar caso estes condensados não fossem produzidos, apresentando contudo um valor elevado.

O ensaio que apresenta um maior poder calorífico é o ensaio de temperatura inferior, 750°C, e velocidade elevada, 70%. Pois é neste ensaio que se verifica a maior produção de hidrogénio e metano, justificando assim o seu elevado poder calorífico. No entanto, este ensaio é um dos maiores geradores de resíduos, nomeadamente de condensados e o segundo maior produtor de cinzas,

significando que embora seja do ponto de vista energético e de composição o mais interessante, apresenta uma produção de resíduos que deve ser considerada no caso de utilização destas condições para produção do gás de síntese.

Já o ensaio que apresenta menor interesse quer do ponto de vista energético quer do ponto de vista de produção de condensados é o ensaio 7, ou seja baixa temperatura, 850°C, e baixa admissão de biomassa, 26kg/h. Este ensaio exige quantidades relativamente reduzidas de oxigénio, verificando-se contudo o maior valor percentual de oxigénio por reagir juntamente com os restantes produtos, significando assim que embora o oxigénio exista a biomassa é insuficiente para a redução dos valores de oxigénio, além disso este ensaio apresenta os menores valores relativos de hidrogénio e metano obtidos no conjunto de ensaios, justificando assim o poder calorífico mais baixo.

Pelas figuras seguintes é possível verificar alguns dos aspectos referidos anteriormente.

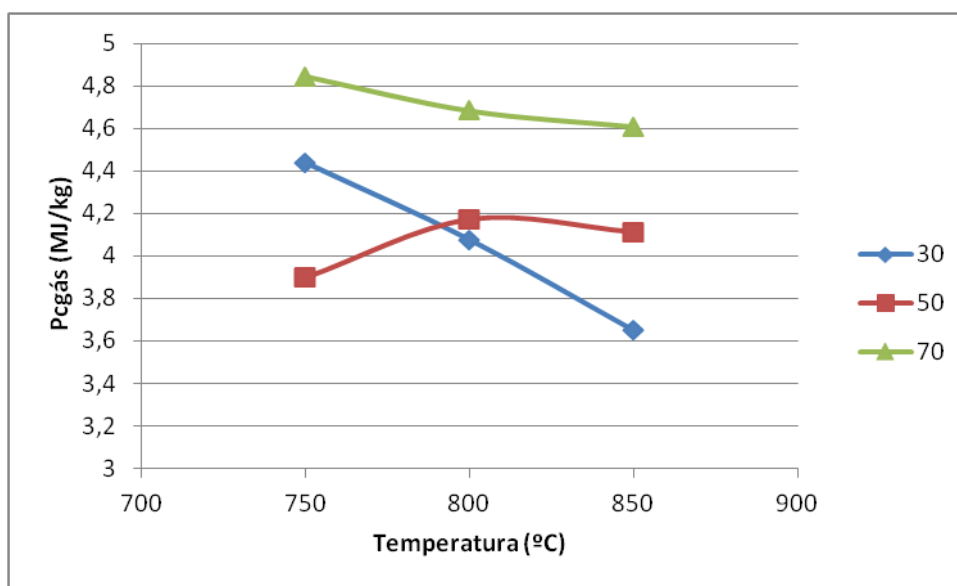


Figura 53-Variação do poder calorífico médio com a temperatura

Pela Figura 53 é possível observar o poder calorífico mais elevado para os ensaios com maior caudal mássico admitido. Além disso, existe ainda um decréscimo bastante acentuado quanto ao poder calorífico para as amostras de menor caudal mássico, podendo com isto afirmar-se que para baixas temperaturas ainda apresenta algum potencial, tendo tendência para reduzir à medida que aumenta a sua temperatura. Quanto ao ensaio dos 50%, este apresenta uma evolução favorável da temperatura mais baixa para os 800°C, sofrendo um pequeno declínio para a temperatura de 850°C, significando com isto que o seu ponto mais favorável é aos 800°C.

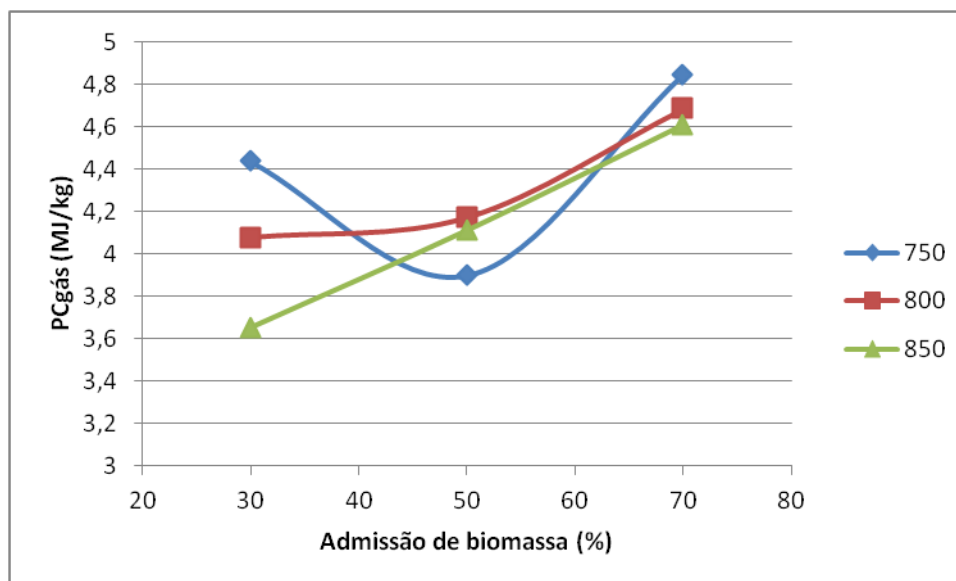


Figura 54-Variação do poder calorífico médio com o caudal mássico de biomassa

Na figura 54 é possível observar uma variação importante do poder calorífico para a temperatura 750°C e 50% de biomassa, tendo sido várias vezes referida ao longo do trabalho como uma possível consequência da falta de temperatura por parte da instalação de gaseificação. No que diz respeito aos restantes resultados, embora exista uma pequena variação de 800°C e 30% de admissão de biomassa, a progressão é praticamente linear.

No que diz respeito ao balanço de massa do sistema, este não consegue ser fechado, ou seja a matéria que é fornecida, ar e biomassa, não consegue ser extraída na íntegra pelos produtos da reacção, uma vez que não é possível remover todos os condensados do sistema, sendo alguns deles expelidos para o exterior da instalação, após passar pelo condensador; existência de acumulação de alcatrões ao longo das zonas onde a instalação apresenta menores isolamentos e permissão por parte dos filtros da passagem de pequenas partículas para o condensador e mesmo para o exterior do sistema.

4.6 Simulação do modelo de equilíbrio na produção de syngas

Para obter os resultados da modelação, foi necessário desenvolver todos os cálculos apresentados no ponto 2.5, introduzindo para isso as alterações respeitantes às características da biomassa. Foi criado um ficheiro Excel que contém todos os valores necessários à realização da simulação do modelo, como quantidade de moles de água existem na amostra, constantes de equilíbrio, entalpias de formação, entre outros. Os dados contidos neste ficheiro são necessários para poder realizar a simulação do modelo, uma vez que a ferramenta que irá resolver o sistema de equações é o MATLAB. Este necessita de obter as variáveis de entrada de um ficheiro exterior assim como guardar os valores finais da simulação. Foi, assim, utilizado o Excel uma vez que realiza grande parte dos cálculos e permite tratar de forma rápida os resultados obtidos.

As variáveis de entrada consideradas, para este modelo, são a análise elementar, a humidade presente na biomassa e a temperatura de gaseificação. No modelo, o azoto obtido na análise elementar é desprezado, uma vez que face aos outros valores da amostra e ao azoto admitido, juntamente com o oxigénio, não tem praticamente relevância. A composição da biomassa foi considerada segundo uma mol de carbono, podendo assim apresentar-se a seguinte composição química da biomassa: $CH_{1,97}O_{0,49}$. Note-se que, a composição química da madeira típica apresenta a seguinte expressão: $CH_{1,44}O_{0,66}$. Estas expressões representam de uma forma bastante simples a composição química da biomassa, significado que, por exemplo, onde existe 1 mol de carbono existe 1,97 moles de hidrogénio (elementar).

Foram realizadas um conjunto de simulações de modo a compreender o funcionamento da modelação com a variação da temperatura e da humidade da biomassa. Note-se que, apenas foram considerados os valores de temperatura de 750, 800 e 850°C e as humidades de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%, não tendo sofrido qualquer alteração a composição da biomassa.

Pretende-se, com este modelo, obter as composições dos gases gerados, para determinada temperatura e humidade, e o respectivo poder calorífico. Além disso, é ainda objectivo a comparação do poder calorífico obtido e o *cold gas efficiency* pelo modelo com aquele que foi obtido na realidade, de modo a permitir retirar conclusões acerca dos dois processos. Esta comparação deve ser realizada tendo em conta a remoção dos gases que não constam no modelo, para poder fazer uma análise conveniente do mesmo. Com este processo cria-se um erro associado, pois os elementos não podem desaparecer da reacção, sendo a distribuição de cada elemento químico diferente, no modelo, daquela que ocorre na realidade.

As equações (40), (42) e (43) são resolvidas recorrendo ao MATLAB, mas concretamente à função "lsqnonlin". Esta função utiliza uma resolução baseada no resto do quadrado de cada incógnita, permitindo assim determinar um valor que se adequa conjunto de equações introduzidas. A expressão utilizada é:

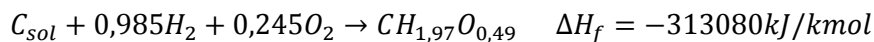
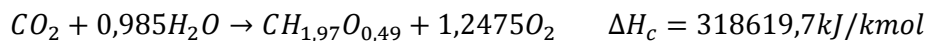
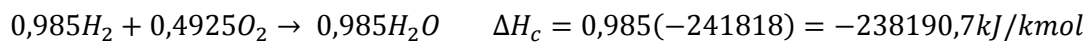
$$\min_x \|f(x)\|_2^2 = \min_x (f_1(x)^2 + f_2(x)^2 + \dots + f_n(x)^2) \quad (68)$$

A função "lsqnonlin" encontra-se definida por limite inferior, 0, e não tem limite superior, além disso cada incógnita tem como valor inicial 1. Esta função vai começar a verificar as equações introduzidas tentando encontrar sempre o menor valor possível de modo a cumprir todo o sistema de equações.

Para determinar a entalpia de formação foi necessário obter o poder calorífico recorrendo às equações (44) e (45), em MJ/kg e kJ/kmol, respectivamente. Um vez determinado o poder calorífico superior, pretende-se determinar qual a energia necessária para a formação da composição química do bagaço, ou seja, $CH_{1,97}O_{0,49}$. Assim, pretende-se saber a energia necessária para formar 1 kmol de biomassa sólida, ou seja:



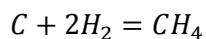
Na realidade, esta reacção não pode ocorrer pois necessita de mais oxigénio do que aquele que está disponível, como se pode observar pelas seguintes reacções:



Pode-se concluir que são necessário 313080 kJ de energia para poder formar-se um kmol de biomassa.

De seguida apresenta-se a resolução de uma das equações de equilíbrio de modo a tornar o processo mais perceptível. Pretende-se determinar a constante de equilíbrio K_1 .

A reacção de produção de metano,



$$\Delta = CH_4 - C - 2H_2$$

As equações para determinar os valores de ΔA , ΔB , ΔC e ΔD são:

$$\Delta A = A_{CH_4} - A_C - 2A_{H_2},$$

$$\Delta B = B_{CH_4} - B_C - 2B_{H_2},$$

$$\Delta C = C_{CH_4} - C_C - 2C_{H_2},$$

$$\Delta D = D_{CH_4} - D_C - 2D_{H_2}.$$

Assim, da tabela 9:

$$\Delta A = 1,702 - 1,771 - 2(3,249) = -6,567,$$

$$\Delta B = (9,081 - 0,771 - 2(0,422)) \times 10^{-3} = 7,466 \times 10^{-3},$$

$$\Delta C = (-2,164 - 0 - 2(0)) \times 10^{-6} = -2,164 \times 10^{-6},$$

$$\Delta D = (0 - (-0,867) - 2(0,083)) \times 10^5 = 0,701 \times 10^5.$$

Para poder determinar os valores das constantes J e I da equação (57), a 298,15 K, é necessário os valores de ΔH_{298}^0 e ΔG_{298}^0 , estando disponíveis nas tabelas 10 e 11, respectivamente. No entanto é necessário calcular esses valores para a reacção de produção de metano.

As expressões são:

$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0)_{CH_4} - (\Delta H_{298}^0)_C - 2(\Delta H_{298}^0)_{H_2} \Rightarrow \Delta H_{298}^0 = -74520 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta G_{298}^0)_{CH_4} - (\Delta G_{298}^0)_C - 2(\Delta G_{298}^0)_{H_2} \Rightarrow \Delta G_{298}^0 = -50460 \text{ kJ/kmol}$$

Após determinar os valores das duas constantes e substituir na equação (57) obtém-se a seguinte expressão:

$$\ln K_1 = \frac{7082,848}{T} + (-6,567) \ln T + \frac{7,466 \times 10^{-3}}{2} T + \frac{-2,164 \times 10^{-6}}{6} T^2 + \frac{0,701 \times 10^5}{2(T)^2} + 32,541 \quad (70)$$

Com a equação (70) é possível determinar a constante de equilíbrio para qualquer temperatura. Para a determinação da constante de equilíbrio K_2 é realizado um processo semelhante, sendo a equação final a seguinte:

$$\ln K_2 = \frac{5872,46}{T} + (1,86) \ln T + \frac{(-5,38 \times 10^{-4})}{2} T + \frac{(-1,164 \times 10^5)}{2(T)^2} + (-18,014) \quad (71)$$

Após determinar as equações de equilíbrio, deve-se proceder à introdução de uma temperatura de gaseificação de modo a obter os valores dos respectivos equilíbrios. Esses valores juntamente com as energias de formação de cada composto, humidade e características da biomassa são introduzidas no documento Excel e calculados os valores que serão utilizados para proceder à simulação do modelo matemático.

Após a simulação, o MATLAB retorna os valores obtidos para um local específico do ficheiro Excel, onde é realizado posteriormente a análise e determinada a composição do gás.

Neste caso, como já foi referido, procedeu-se a elaboração de um plano de ensaios de modo a compreender a progressão realizada pelo modelo, testado, ao mesmo tempo, a coerência dos cálculos. Nesta sequência, apresentam-se de seguida os resultados obtidos para todas as simulações realizadas, por temperaturas, em K, e por humidade, aumentando esta última em cada simulação. Estes resultados apresentam todos os constituintes do gás, não sendo considerada para efeitos de qualquer cálculo a água produzida, uma vez que esta seria removida pelo sistema de condensação, não contribuindo desta forma para alterar o poder calorífico dos gases.

Tabela 28-Resultados da modelação e média do syngas produzido para a composição do gás a 1023,15 K (750 °C)

| | | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ | x ₅ | | |
|--|----------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|---------|
| Temperatura (K) | Humidade | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ O | CH ₄ | N ₂ | Total |
| 1023,15 | 0% | 9,78% | 8,36% | 17,30% | | 0,27% | 64,29% | 100,00% |
| | 5% | 10,91% | 8,80% | 17,27% | | 0,34% | 62,68% | 100,00% |
| | 10% | 12,26% | 9,31% | 17,23% | | 0,40% | 60,80% | 100,00% |
| | 15% | 13,85% | 9,88% | 17,21% | | 0,47% | 58,59% | 100,00% |
| | 20% | 15,74% | 10,50% | 17,23% | | 0,58% | 55,95% | 100,00% |
| | 25% | 17,95% | 11,11% | 17,39% | | 0,82% | 52,73% | 100,00% |
| | 30% | 20,73% | 11,90% | 17,54% | | 1,07% | 48,76% | 100,00% |
| Média dos 6 ensaios realizados na central | | | | | | | | |
| 1023,15 | 8,9% | 4,37% | 17,48% | 17,78% | | 4,01% | 56,36% | 100,00% |

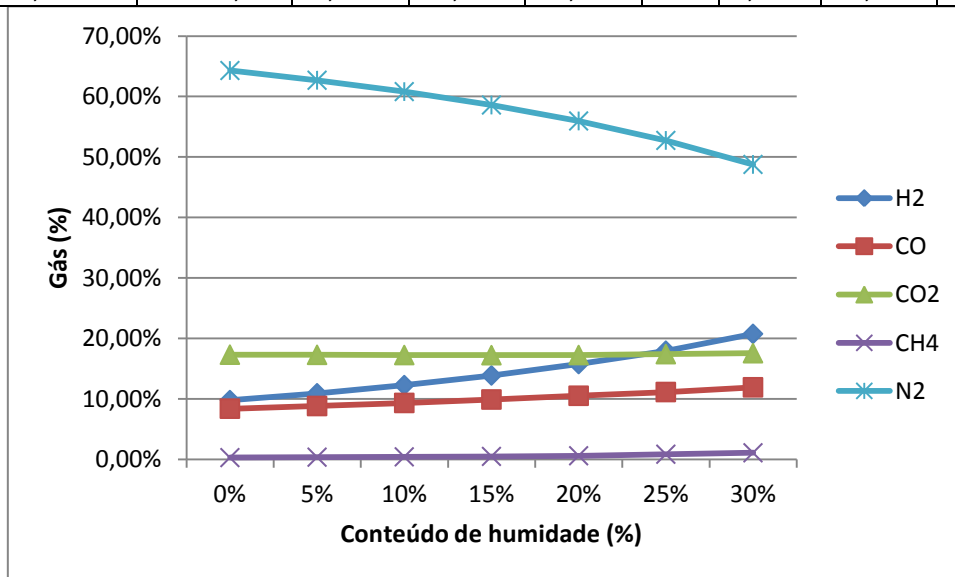


Figura 55-Efeitos do conteúdo de humidade na composição do gás a 750 °C para o bagaço de azeitona

Tabela 29-Resultados da modelação e média do syngas produzido para a composição do gás a 1073,15 K (800 °C)

| | | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ | x ₅ | | |
|--|----------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|---------|
| Temperatura (K) | Humidade | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ O | CH ₄ | N ₂ | Total |
| 1073,15 | 0% | 8,68% | 8,30% | 17,06% | | 0,12% | 65,85% | 100,00% |
| | 5% | 9,81% | 8,84% | 16,93% | | 0,12% | 64,31% | 100,00% |
| | 10% | 11,07% | 9,35% | 16,88% | | 0,19% | 62,51% | 100,00% |
| | 15% | 12,57% | 9,94% | 16,83% | | 0,27% | 60,39% | 100,00% |
| | 20% | 14,47% | 10,68% | 16,72% | | 0,26% | 57,87% | 100,00% |
| | 25% | 16,59% | 11,37% | 16,78% | | 0,45% | 54,81% | 100,00% |
| | 30% | 19,33% | 12,24% | 16,81% | | 0,58% | 51,04% | 100,00% |
| Média dos 6 ensaios realizados na central | | | | | | | | |
| 1073,15 | 8,9% | 4,06% | 18,41% | 16,63% | | 3,90% | 57,00% | 100,00% |

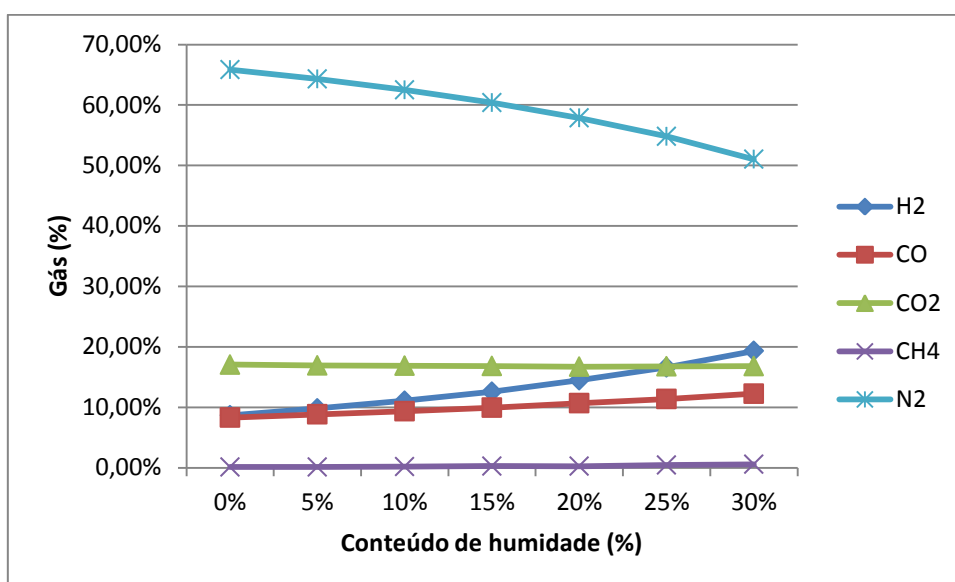


Figura 56-Efeitos do conteúdo de humidade na composição do gás a 800 °C para o bagaço de azeitona

Tabela 30-Resultados da modelação e média do syngas produzido para a composição do gás a 1123,15 K (850 °C)

| | | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ | x ₅ | | |
|--|----------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|---------|
| Temperatura (K) | Humidade | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ O | CH ₄ | N ₂ | Total |
| 1123,15 | 0% | 7,58% | 8,07% | 16,95% | | 0,03% | 67,37% | 100,00% |
| | 5% | 8,59% | 8,61% | 16,82% | | 0,07% | 65,91% | 100,00% |
| | 10% | 9,84% | 9,22% | 16,68% | | 0,08% | 64,18% | 100,00% |
| | 15% | 11,28% | 9,87% | 16,57% | | 0,13% | 62,16% | 100,00% |
| | 20% | 13,06% | 10,64% | 16,42% | | 0,13% | 59,76% | 100,00% |
| | 25% | 15,15% | 11,42% | 16,37% | | 0,23% | 56,82% | 100,00% |
| | 30% | 17,80% | 12,38% | 16,30% | | 0,30% | 53,23% | 100,00% |
| Média dos 6 ensaios realizados na central | | | | | | | | |
| 1123,15 | 8,9% | 3,90% | 17,05% | 16,95% | | 4,23% | 57,88% | 100,00% |

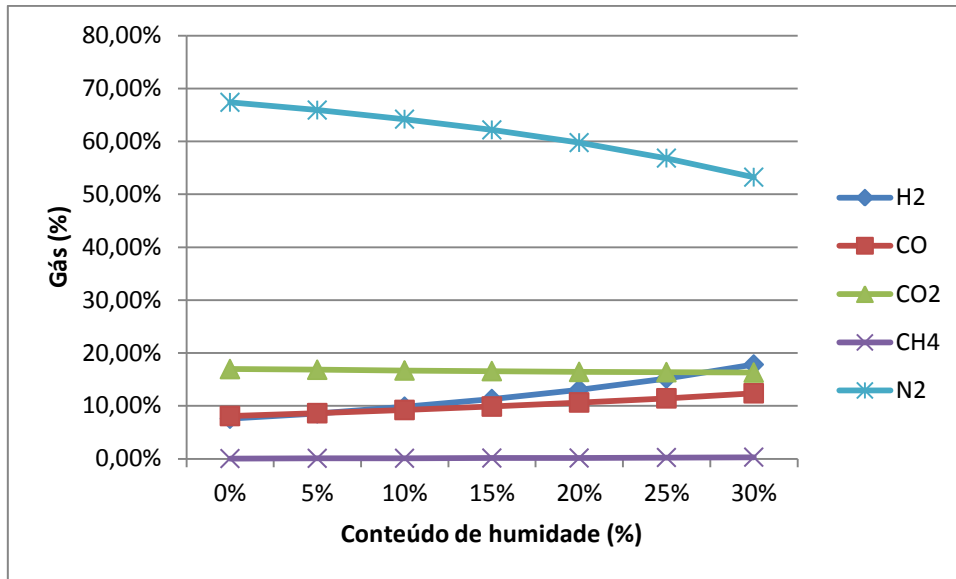


Figura 57-Efeitos do conteúdo de humidade na composição do gás a 850 °C para o bagaço de azeitona

Nas tabelas 28, 29 e 30 são apresentadas as composições dos gases obtidos recorrendo à simulação do modelo matemático, em percentagem. Embora a quantidade de azoto seja muito elevada para uma humidade de 0%, é possível verificar que esta diminui à medida que aumenta o conteúdo de humidade existente na biomassa. Com este aumento de humidade verifica-se o aumento do metano, monóxido de carbono e do hidrogénio. O dióxido de carbono mantém-se, praticamente, constante com as variações da humidade, significando com isto que a combustão parcial ocorre como é suposto, ou seja de forma constante e fornecendo assim energia para que outras reacções possam ocorrer. Embora não esteja apresentado nas tabelas quaisquer valores da água produzida (x_4), pode-se afirmar que a sua quantidade tem tendência a aumentar com o aumento do conteúdo de humidade. O aumento da quantidade de monóxido de carbono e de água pode ser justificado pela redução em termos absolutos da quantidade de dióxido de carbono produzido e o consumo de algum hidrogénio de forma menos óbvia. Para se gerar mais monóxido de carbono e água é necessário fornecer hidrogénio assim como dióxido de carbono (ver equação 21), portanto, é seguro afirmar que se o dióxido de carbono em termos absolutos se reduz irá haver um consumo de hidrogénio, existindo um menor aumento do mesmo.

Ainda nas mesmas tabelas apresenta-se uma média dos seis ensaios realizados para cada tipo de temperatura de modo a permitir uma comparação directa entre os valores obtidos pela modelação e os valores reais. Como é possível observar através das três tabelas, os valores que se conseguem de alguma forma encaixar serão os valores do dióxido de carbono e o azoto para um conteúdo de humidade próximo dos 20%. Este aspecto pode ser considerado de dois pontos de vista

distintos, a saber: o conteúdo de humidade da biomassa aquando da gaseificação era maior do que aquele que foi determinado, ou seja, em vez dos 8,9% tinha cerca de 20%, significando que a conservação das amostras tinha sido comprometida ou o simulador encontra-se desajustado por falta de outros produtos, gerando assim valores demasiado baixos para compostos como do monóxido de carbono, provocando um erro acrescido em relação à posição da humidade relativa e, logo, aos resultados obtidos.

Verifica-se ainda uma grande discrepância em relação ao hidrogénio, sendo muito superior ao detectado nos gases produzidos. O inverso verifica-se com o metano, apresentando estes valores praticamente residuais, podendo significar que a produção deste composto pode ser gerada pela reacção (20) e outras reacções que não foram abordadas. O monóxido de carbono é o composto, para além do azoto e dióxido de carbono, que se apresenta mais próximo da média obtida, estando no entanto 5% em termos absolutos abaixo dos valores obtidos pelo syngas produzido. Poder-se-á dever este facto ao tipo e número de reacções consideradas.

Apresenta-se ainda, abaixo de cada tabela, nas Figuras 56, 57 e 58 os gráficos respeitantes aos valores observados na modelação, para cada tipo de temperatura. Estas Figuras permitem observar o comportamento apresentado pelo modelo na produção de cada composto em termos relativos.

De seguida apresentam-se os poderes caloríficos para cada composição de gás obtida através da modelação e ainda a média do poder calorífico obtido pelo conjunto dos ensaios à mesma temperatura.

Tabela 31-Poder calorífico da modelação e média dos gases gerados

| Simulação da modelação | | | | | | |
|------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| Humidade | Temperatura (K) | Poder calorífico (MJ/kg) | Temperatura (K) | Poder calorífico (MJ/kg) | Temperatura (K) | Poder calorífico (MJ/kg) |
| 0% | 1023,15 | 1,75 | 1073,15 | 1,60 | 1123,15 | 1,44 |
| 5% | | 1,94 | | 1,76 | | 1,61 |
| 10% | | 2,15 | | 1,97 | | 1,80 |
| 15% | | 2,41 | | 2,21 | | 2,03 |
| 20% | | 2,72 | | 2,50 | | 2,31 |
| 25% | | 3,13 | | 2,88 | | 2,66 |
| 30% | | 3,65 | | 3,36 | | 3,10 |
| Syngas | | | | | | |
| Média | 1023,15 | 3,16 | 1073,15 | 3,20 | 1123,15 | 3,14 |

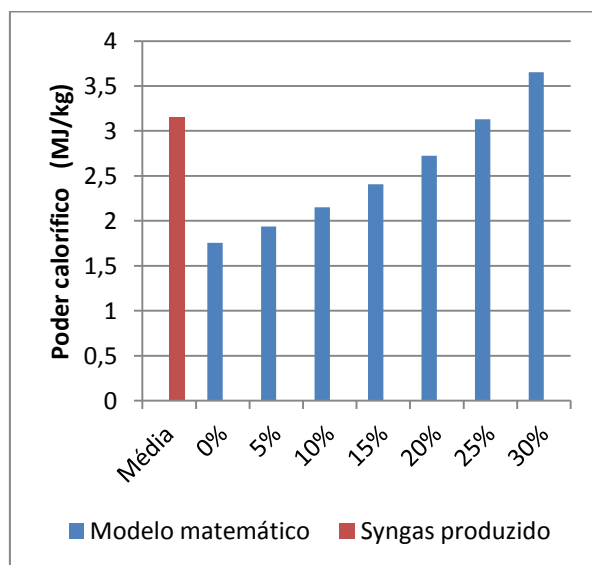


Figura 58-Comparação do poder calorífico a 750 °C

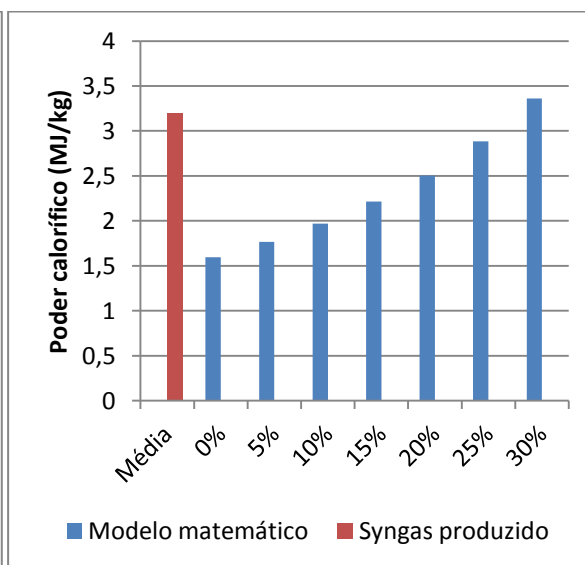


Figura 59-Comparação do poder calorífico a 800 °C

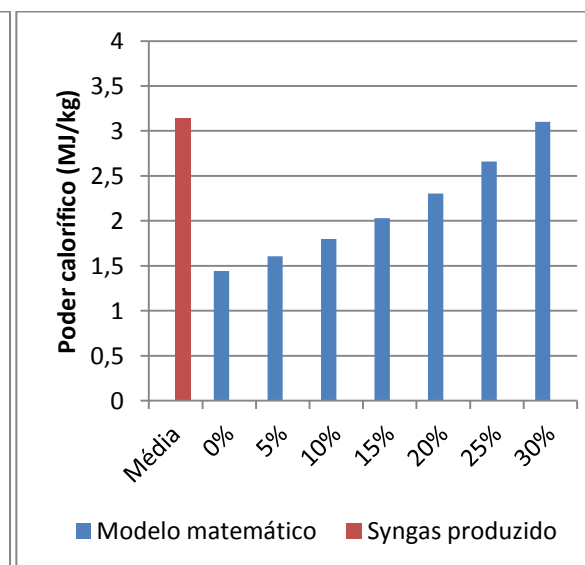


Figura 60-Comparação do poder calorífico a 850 °C

Na tabela 31 apresentam-se os valores do poder calorífico para cada condição simulada e a média dos poderes caloríficos dos gases gerados pela central. Além disso, são apresentadas três Figuras, 56, 57 e 58 onde é feita a apresentação dos resultados em gráficos, de modo a permitir um melhor entendimento dos resultados obtidos.

É possível verificar pela tabela e Figuras, que o poder calorífico médio dos gases obtidos na central encontra-se muito próximo ou mesmo acima do poder calorífico obtido pela humidade de 30%. O facto de se conseguir atingir um valor próximo do obtido na realidade, apenas é possível graças ao enorme aumento da quantidade de hidrogénio, que não se verifica na realidade, conseguindo, assim, aproximar-se da média obtida pelos gases produzidos. Embora já tenha sido referida a possibilidade de perda de humidade pelo condicionamento das amostras, é pouco provável que o bagaço, aquando da gaseificação, valores de humidade na ordem de grandeza dos 30%.

O poder calorífico obtido pelo modelo é baixo em relação ao real, principalmente devido à presença pouco significativa do metano, sendo outro dos responsáveis o monóxido de carbono. Embora o metano apresente concentrações pouco elevadas, em relação a outros compostos, este tem um elevado poder calorífico, contribuindo de forma significativa para o poder calorífico do gás. O monóxido de carbono, embora tenha um menor poder calorífico em relação ao metano, apresenta uma grande concentração face aos outros compostos combustíveis, sendo o principal responsável pelo elevado poder calorífico. Assim, e uma vez que ambos os compostos, metano e monóxido de carbono, apresentam valores muito reduzidos, em relação ao real, a diferença é bastante elevada no que diz respeito ao poder calorífico. Portanto, verifica-se um aproximar do poder calorífico aos valores médios dos ensaios, quando se adiciona uma elevada quantidade de humidade, devido a um aumento da produção de hidrogénio e um pouco de monóxido de carbono.

Através dos dados apresentados na tabela 31, é possível verificar que o modelo, embora contenha falhas críticas, respeita o comportamento registado no processo de gaseificação, no que diz respeito à temperatura, ou seja, reduz o poder calorífico do gás com o aumento da temperatura.

Quanto à eficiência de gaseificação a frio, esta irá ser ainda menor do que os resultados obtidos pelos gases produzidos na gaseificação, uma vez que o seu poder calorífico é ainda menor. Apresenta-se na tabela 32 o valor de eficiência para cada simulação realizada, sendo as simulações com o maior conteúdo de humidade aquelas que apresentam uma razão mais próxima das razões obtidas no processo de gaseificação. Além disso, estes resultados não contam com a ajuda de gases combustíveis como o acetileno, etano e etileno.

Tabela 32- Poder calorífico e eficiência de gaseificação da simulação do modelo

| Condições | | Poder calorífico MJ/kg | Eficiência de gaseificação a frio | Condições | | Poder calorífico MJ/kg | Eficiência de gaseificação a frio |
|-------------|----------|------------------------|-----------------------------------|-------------|----------|------------------------|-----------------------------------|
| Temperatura | Humidade | | | Temperatura | Humidade | | |
| 1023,15 | 0% | 1,754298776 | 0,086 | 1073,15 | 20% | 2,503768 | 0,123 |
| 1023,15 | 5% | 1,936512125 | 0,095 | 1073,15 | 25% | 2,883944 | 0,142 |
| 1023,15 | 10% | 2,150230903 | 0,106 | 1073,15 | 30% | 3,361738 | 0,166 |
| 1023,15 | 15% | 2,406593585 | 0,119 | 1123,15 | 0% | 1,441931 | 0,071 |
| 1023,15 | 20% | 2,722504534 | 0,134 | 1123,15 | 5% | 1,606358 | 0,079 |
| 1023,15 | 25% | 3,130841514 | 0,154 | 1123,15 | 10% | 1,797559 | 0,089 |
| 1023,15 | 30% | 3,652576038 | 0,180 | 1123,15 | 15% | 2,028632 | 0,100 |
| 1073,15 | 0% | 1,595830096 | 0,079 | 1123,15 | 20% | 2,305209 | 0,114 |
| 1073,15 | 5% | 1,764598661 | 0,087 | 1123,15 | 25% | 2,657943 | 0,131 |
| 1073,15 | 10% | 1,969501514 | 0,097 | 1123,15 | 30% | 3,10131 | 0,153 |
| 1073,15 | 15% | 2,214517742 | 0,109 | | | | |

Como apresentado anteriormente, os valores das eficiências apresentam-se bastante abaixo das eficiências obtidas pelos gases produzidos, sendo o valor mais elevado o respeitante a 30% de humidade da biomassa e 750 °C (1023,15K).

Pode-se concluir que o simulador já fornece, de certa forma, alguns dados assertivos, como é o caso do dióxido de carbono e do azoto, encontrando-se ainda distante noutros casos, como é o caso do hidrogénio e metano. Portanto, este simulador deve sofrer algumas alterações de modo a permitir o cálculo mais aproximado dos gases produzidos. Essas alterações poderão passar por adicionar novas reacções ao processo, tornando-o mais complexo e, portanto, mais real. Essas novas reacções deverão passar pela produção de compostos como o monóxido de carbono, de modo a aumentar a sua presença para atingir os valores esperados, produção de compostos como acetileno, etileno e etano, para reduzir a quantidade de hidrogénio produzido e ainda outra reacção que seja mais favorável à produção de metano.

Além disso, poder-se-á fazer ainda algumas simulações com outros materiais, como por exemplo o bagaço de uva, vides ou pellets, de modo a verificar o comportamento do modelo. Estes comportamentos permitirão compreender se a modelação é válida para um composto ou vários, de acordo com a comparação entre os resultados produzidos pelo processo de gaseificação e os resultados obtidos pela modelação. Permitindo, assim, verificar-se a necessidade de adicionar ou retirar reacções, que possam contribuir de forma positiva ou negativa para os resultados finais.

4.7 Simulação do modelo alterado

Este modelo consiste no modelo apresentado anteriormente, tendo sofrido algumas alterações de modo a torna-lo o mais semelhante com o processo de gaseificação real. Estas modificações consistem, como foi visto no ponto 2.6, na introdução de uma incógnita relativa ao carbono que não reagiu e à introdução como parâmetro de entrada da quantidade de oxigénio admitida ao sistema. Assim, apresentam-se na tabela 33 os resultados obtidos pela simulação para as condições de referência dos ensaios realizados no processo de gaseificação.

Na tabela 33 apresenta-se os resultados obtidos da segunda simulação realizada. Existem várias observações a retirar do modelo. Numa primeira análise é possível observar que este modelo foi realizado para as condições específicas de cada ensaio, não tendo sido utilizada apenas a temperatura real mas sim a de referência. Esta não irá provocar qualquer tipo de alteração significativa nos resultados obtidos, pois os valores encontram-se muito próximos. Além disso foi considerada a humidade determinada anteriormente de 8,9% podendo criar à partida um erro associado ao processo, pois a humidade existente no dia dos ensaios pode ser superior, alterando desta forma o poder calorífico da simulação. É também possível verificar que os valores de hidrogénio produzido variam bastante, algo que não se devia verificar de forma tão acentuada; já os valores de monóxido de carbono encontram-se em valores estranhamente baixos, quando deveriam apresentar valores semelhantes aos do dióxido de carbono, algo que também não se verificou na simulação anterior. Quanto aos valores de dióxido de carbono estes encontram-se a variar dentro de uma zona aceitável, como é possível verificar pelos ensaios de gaseificação realizados. O metano, comparativamente à simulação anterior, apresenta uma variação mais interessante do ponto de vista energético, não tendo qualquer tipo de convergência, tornando-se impossível tirar qualquer tipo de conclusão à excepção de que apresenta valores mais próximos dos valores obtidos no processo de gaseificação.

No que diz respeito à colocação de uma incógnita para antever a produção de inqueimados não teve qualquer efeito nos resultados, à excepção de tornar a simulação do modelo extremamente demorada. O azoto apresenta valores extremamente elevados devido, principalmente, à existência quase que residual de monóxido de carbono. Logicamente o poder calorífico sofre bastante com a ausência deste composto na composição do gás.

De acordo com a modelação anterior, o sistema controlava a quantidade de oxigénio necessário considerando a quantidade de carbono e hidrogénio, essencialmente. No entanto, com a alteração realizada foi possível controlar através dos resultados obtidos no processo de gaseificação

a quantidade de oxigénio admitido à reacção. Esta alteração limita de certa forma a quantidade de oxigénio admitido ao processo, gerando um efeito que pode ser prejudicial ou benéfico à gaseificação. O efeito benéfico que pode provocar é a redução da concentração de dióxido de carbono e o aumento da concentração de monóxido de carbono e logo do poder calorífico, mas também pode apresentar um efeito indesejado, ou seja a redução acentuada da concentração de monóxido com e o aumento do dióxido de carbono no caso de se injectar mais quantidade de oxigénio do que o necessário.

Pelo que se apresenta na tabela é possível afirmar que o poder calorífico não beneficiou em nada com a alteração realizada, principalmente devido à redução do monóxido de carbono e ao aumento da percentagem de azoto existente no composto. Foi verificada uma alteração importante face à simulação anterior no que diz respeito ao metano, uma vez que apresenta valores bem mais próximos dos valores obtidos no processo de gaseificação. Quanto ao dióxido este encontra-se próximo dos valores obtidos na simulação anterior, já no caso do hidrogénio encontra-se em valores mais próximos dos obtidos na gaseificação.

Este tipo de propostas fazem todo o sentido em ser aplicadas e discutidas de modo a permitir ganhar sensibilidade para a criação de um modelo que seja capaz de responder de forma assertiva ao conjunto de equações propostas, e logo ao processo de gaseificação. Neste caso o simulador não permitiu melhorar a capacidade de previsão do modelo, tendo no entanto contribuído para a sua melhor compreensão e desenvolvimento. Assim, considera-se que deve existir um trabalho mais elaborado e complexo com o simulador, podendo ser necessário maior capacidade de processamento computacional se a complexidade aumentar significativamente.

Tabela 33-Resultados da simulação alterada

| Amostra | Humidade | Temperatura Referência (K) | Caudal Biomassa (kg/h) | Ar admitido (m ³ /h) | Simulador | | | | | | | | Poder calorífico (MJ/kg) | Eficiência gaseificação a frio |
|---------|----------|----------------------------|------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|--------|----------------|--------------------------|--------------------------------|
| | | | | | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ | x ₅ | x ₆ | Total | | | |
| | | | | | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ O | CH ₄ | C | | N ₂ | | |
| 1 | 8,9% | 750 | 26 | 38 | 2,73% | 1,66% | 19,68% | | 4,55% | 0,00% | 71,38% | 100% | 1,601 | 0,079 |
| 2 | | 750 | 26 | 37 | 2,09% | 1,13% | 20,25% | | 5,06% | 0,00% | 71,48% | 100% | 1,623 | 0,080 |
| 3 | | 750 | 46 | 77 | 5,61% | 4,06% | 17,12% | | 2,28% | 0,00% | 70,94% | 100% | 1,493 | 0,074 |
| 4 | | 750 | 46 | 75 | 5,09% | 3,63% | 17,58% | | 2,68% | 0,00% | 71,01% | 100% | 1,513 | 0,075 |
| 5 | | 750 | 56 | 79 | 1,88% | 0,94% | 20,44% | | 5,23% | 0,00% | 71,51% | 100% | 1,630 | 0,080 |
| 6 | | 750 | 56 | 74 | 0,46% | 0,00% | 21,53% | | 6,28% | 0,00% | 71,72% | 100% | 1,686 | 0,083 |
| 7 | | 800 | 26 | 51 | 6,86% | 5,83% | 14,98% | | 0,42% | 0,00% | 71,91% | 100% | 1,278 | 0,063 |
| 8 | | 800 | 26 | 43 | 3,79% | 3,07% | 17,88% | | 2,91% | 0,00% | 72,35% | 100% | 1,395 | 0,069 |
| 9 | | 800 | 46 | 88 | 6,45% | 5,47% | 15,36% | | 0,75% | 0,00% | 71,97% | 100% | 1,294 | 0,064 |
| 10 | | 800 | 46 | 87 | 6,26% | 5,30% | 15,54% | | 0,91% | 0,00% | 71,99% | 100% | 1,302 | 0,064 |
| 11** | | 800 | 56 | 105* | 6,11% | 5,17% | 15,67% | | 1,03% | 0,00% | 72,01% | 100% | 1,308 | 0,064 |
| 12** | | 800 | 56 | 105* | 6,11% | 5,17% | 15,67% | | 1,03% | 0,00% | 72,01% | 100% | 1,308 | 0,064 |
| 13 | | 850 | 26 | 43 | 2,36% | 2,04% | 18,62% | | 3,38% | 0,00% | 73,61% | 100% | 1,288 | 0,063 |
| 14 | | 850 | 26 | 47 | 4,01% | 3,80% | 16,83% | | 1,95% | 0,00% | 73,40% | 100% | 1,227 | 0,060 |
| 15** | | 850 | 46 | 88 | 5,01% | 4,79% | 15,82% | | 1,12% | 0,00% | 73,26% | 100% | 1,191 | 0,059 |
| 16** | | 850 | 46 | 88 | 5,01% | 4,79% | 15,82% | | 1,12% | 0,00% | 73,26% | 100% | 1,191 | 0,059 |
| 17** | | 850 | 56 | 112,5* | 5,82% | 5,58% | 15,01% | | 0,45% | 0,00% | 73,14% | 100% | 1,161 | 0,057 |
| 18** | | 850 | 56 | 112,5* | 5,82% | 5,58% | 15,01% | | 0,45% | 0,00% | 73,14% | 100% | 1,161 | 0,057 |

*- Considerada a média dos valores estimados

** - Resultado da simulação igual devido aos parâmetros de entrada

5. CONCLUSÃO

Existem várias conclusões que podem ser retiradas deste trabalho, podendo ser divididas quanto à caracterização do bagaço utilizado, processo de gaseificação, produtos gerados e a simulação do modelo de equilíbrio implementado.

Quanto à caracterização da biomassa, há a referir que esta apresentou algumas divergências de valores em todas as análises realizadas, à excepção da densidade aparente, tendo o bagaço beneficiado de um período temporal entre a aquisição e a gaseificação, podendo ter perdido alguma da humidade existente. Estas divergências deveram-se principalmente à grande heterogeneidade verificada nas amostras. Assim, é possível que tenham sido cometidos alguns erros quanto às suas análises, tendo sido evitados através de uma escolha visual das amostras a utilizar. De referir, que poderão não ter existido as condições de estanquicidade pretendidas quanto ao condicionamento das amostra recolhidas no dia da gaseificação, pois o bagaço embora não apresenta-se uma consistência diferente da apresentada no dia da recolha, apresentava uma humidade relativa média muito reduzida. Quanto à quantidade de cinzas, estas apresentaram um valor esperado, pois aquando da gaseificação a quantidade produzida foi reduzida, em relação a quantidade de biomassa admitida. No que diz respeito ao poder calorífico também não se encontrou fora dos valores esperados, tendo apresentado um valor superior em relação a outras biomassa analisadas, noutros estudos. Por último, a análise elementar poderá ser aquela que apresenta o maior erro associado, pois é o equipamento, utilizado na caracterização, que maior sensibilidade tem em relação à heterogeneidade da biomassa. Além disso, os valores obtidos encontram-se ligeiramente distantes da zona apresentada como zona de biomassa no diagrama de Van Krevelen, algo que deve ser levado em consideração, nomeadamente na questão do hidrogénio.

No processo de gaseificação foi possível verificar que esta biomassa apresentou uma grande facilidade de produzir syngas, permitindo uma fácil estabilização operacional do processo e atingindo facilmente uma chama piloto constante e fixa.

No que diz respeito ao processo de gaseificação, este correu dentro da normalidade sendo de referir que os primeiros dos ensaios possam ter sido afectados quanto à produção de syngas, pois o sistema ainda se encontrava em fase de aquecimento. Uma vez que os ensaios foram realizados de forma contínua, apenas parando para a remoção dos resíduos produzidos, foi possível criar condições estáveis de produção de gás tendo sido observado em vários ensaios a manutenção da chama piloto acesa de forma permanente, durante o decorrer de todo o ensaio. A dolomite permitiu

reduzir as variações de energia provocadas pelas alterações nas características do bagaço e tornar o processo bastante autónomo, sendo realizado em grande parte dos ensaios apenas ajustes pontuais, nomeadamente no caudal de ar admitido e by-pass à bomba de vácuo.

Os produtos gerados durante o processo de gaseificação foram apenas três, o gás combustível, os condensados e as cinzas. Dos três produtos aquele que apresenta maiores problemas de gestão é o condensado produzido, pois além de apresentar uma constituição bastante complexa encontra-se misturado com água, tornando-o um problema ambiental. Verificou-se a elevada produção de condensados para baixas temperaturas e elevadas quantidades de bagaço admitido (750°C e 56kg/h) e para altas temperaturas e baixas quantidades de biomassa (850°C e 26kg/h). A produção de cinzas foi bastante reduzida, apresentando um valor máximo de 9 kg/h para uma admissão de biomassa de 46kg/h e temperatura de 750°C. O facto da quantidade de cinzas ser mais elevada deve-se à libertação de inqueimados, ou seja, produtos que não foram totalmente consumidos, neste caso o carbono. Podendo este aumento dever-se ao reduzido tempo de residência e à saturação das reacções.

No que diz respeito aos gases produzidos na gaseificação, estes apresentam, regra geral, um poder calorífico bastante elevado, tendo em conta o tipo o intervalo no qual este tipo de tecnologia se encontra. No entanto, existiram variações da composição, aparentemente, sem existir qualquer alteração significativa, podendo dever-se a alguma variação da composição do bagaço admitido, falta de fornecimento de biomassa, variação não programada do caudal de ar de admissão ou impurezas provocadas pelo compressor de limpeza no filtro de mangas. Além disso, o gás beneficia de uma elevada percentagem de monóxido de carbono, sendo muitas vezes superior ao dióxido de carbono, e ainda beneficia de uma pequena concentração de acetileno, etano e etileno presentes na composição do gás. O hidrogénio e o metano apresentam concentrações médias bastante reduzidas podendo-se dever em parte às conversões em outros compostos, como é o caso do acetileno, etano e etileno. Grande parte do hidrogénio presente associa-se de modo a dar água e a restante parte ainda se divide em diferentes compostos. Já no caso do metano, este deveria apresentar concentrações mais elevadas uma vez que apresenta uma maior facilidade de produção do que compostos combustíveis mais complexos, no entanto e devido a algumas condições da sua produção mantém-se bastante constante ao longo de todos os ensaios. Quanto à eficiência do processo, é bastante reduzida, apresentando valores médios próximo dos 20%, ou seja, apenas consegue converter 20% da energia que é introduzida na forma combustível, o resto é perdido para a formação das reacções e para o fornecimento de energia a essas mesma reacções. Assim, este processo não deve ser encarado com o objectivo da produção de energia, nomeadamente eléctrica, pois

apresentaria rendimentos globais muito reduzidos, devendo ser antes encarado como uma forma, que pode ser melhorada, de produzir um gás com determinadas características para instalações de pequena escala, de aproveitamento de resíduos agrícolas, ou produção de compostos sintéticos.

No que diz respeito ao modelo de equilíbrio e à respectiva simulação, este apresenta ainda falhas graves, pois não conseguem prever os valores dos principais compostos existentes no gás produzidos pela gaseificação. As simulações apenas manifestam uma grande consistência em termos relativos do dióxido de carbono, sendo que em termos relativos o azoto apenas se encaixa nos resultados reais quando a biomassa possui uma humidade relativa próxima dos 20%. Podendo ser retidas as seguintes observações deste resultado: considera-se que o simulador gera um valor correcto quanto à quantidade de humidade existente no bagaço ou o modelo está a ser induzido em erro uma vez que os outros valores não estão correctos, alterando desta forma a percentagem de azoto. Quanto ao poder calorífico do gás produzido este é bastante reduzido, apenas aumentando com o aumento da quantidade de humidade existente, graças à elevada percentagem de hidrogénio gerado. Enquanto o metano acompanhava nas leituras dos ensaios o hidrogénio, aqui não se verifica qualquer tipo de acompanhamento, apenas uma progressão quase linear com o aumento da quantidade de humidade introduzida no sistema. No que diz respeito à eficiência esta apresenta valores muito baixos, pois além de se encontrar com a composição bastante diferente dos gases produzidos, ainda é penalizada devido à inexistência de composto com elevado poder calorífico como o acetileno, etileno e etano. Portanto, o modelo aqui aplicado ainda necessita de algum desenvolvimento, nomeadamente no número e tipo de reacções consideradas ao processo.

No que diz respeito à simulação do modelo matemático de equilíbrio com as alterações sugeridas, não se verificou melhorias em termos absolutos, tendo sido verificadas melhorias quanto às aproximações dos valores de metano e hidrogénio, em relação aos valores reais. No entanto, os valores do monóxido de carbono e azoto excederam as expectativas por défice e por excesso respectivamente. Em relação à adição de uma nova incógnita que diz respeito à geração de inqueimandos, ou seja, carbono não teve alteração significativa no resultado, principalmente devido à sua capacidade térmica mássica, pois como apresenta um valor muito elevado e encontra-se a multiplicar pela incógnita, sendo necessariamente muito pequena de modo a não perturbar a estabilidade do sistema. No caso da definição como parâmetro de entrada da quantidade de oxigénio fornecida ao processo, ganhou-se alguma autonomia em relação ao simulador, uma vez que até aí este valor era determinado pelo modelo, no entanto deve-se proceder com algum cuidado pois este valor pode prejudicar os resultados, uma vez que o modelo não está contemplada a presença de oxigénio nos produtos por reagir, que na verdade ocorre, obrigando este a reagir totalmente.

Como desenvolvimento deste trabalho poderá ser considerado o desenvolvimento do processo de gaseificação para outros tipos de biomassa, bem como perceber de que forma estas variam na instalação em causa. Poderá ser considerada a alteração do catalisador utilizado no processo de gaseificação, neste caso foi considerada a dolomite, de modo a compreender de que forma a produção de gás é afectada e que implicações existem para o processo. Poderá ainda ser considerada a realização dos ensaios imediatamente a seguir à aquisição da biomassa, de modo a não alterar as suas propriedades, nomeadamente a biomassa. Quanto à produção de resíduos, esta deve ser encarada como um desafio de modo a tratar/valorizar da melhor forma estes resíduos produzidos de modo a apresentarem vantagens económicas e ambientais. Outro dos aspectos que pode ser considerado é a integração de um sistema deste tipo para a produção de compostos sintéticos ou a sua integração em sistemas energéticos. Pode ainda aplicar-se algumas soluções na limpeza do gás como é o caso da remoção do dióxido de carbono.

6. BIBLIOGRAFIA

1. McKendry P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass”, *Bioresource Technology* 2002; 83: 37–46.
2. Goldemberg J., “Biomassa e Energia”, *Quim. Nova*, 2009; 32: 582-587.
3. Goldemberg J., “Ethanol for a Sustainable Energy Future”, *Science* 2007; 315: 808- 810.
4. McKendry P., “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies”, *Bioresource Technology* 2002; 83: 47–54.
5. Panwara N.L., Kotharib R., Tyagic V.V., “Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012; 16: 1801– 1816.
6. Moriarty P., Honnery D., “A global perspective on biomass gasification”, in *Biomass Gasification: Chemistry, Processes and Applications* (Badeau J.-P. and Levi A. Eds.), *Nova Science Publisher, Inc, New York*. (2009), pages 1-6.
7. Barranco D., Fernández-Escobar D.; Rallo L. (Eds.), “El Cultivo del Olivo”, *Ediciones Mundi-Prensa, Madrid*, 1997.
8. Aires C., “Contribuição para o estudo da aplicação de subprodutos da indústria de extracção de azeite em solos agrícolas - Efeito sobre alguns parâmetros químicos indicadores do estado de fertilidade do solo, o estado de nutrição e produtividade de algumas culturas”, Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, 2007.
9. <http://faostat3.fao.org/home/index.html> (World olive production, yield and area harvested for the year 2009 e 2010; acedido em Junho de 2012).
10. Niaounakis M., Halvadakis C., “Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey” *Waste management series 5*, European Patent Office, ELSEVIER, 2006.

11. Regulamento (CE) N.º 1513/2001 do conselho de 23 de Julho de 2001 relativo às normas de comercialização do azeite.
12. www.ine.pt (acedido em Outubro de 2012).
13. International Olive Council, 2012. – <http://www.internationaloliveoil.org> (acedido em Outubro de 2012).
14. Azbar N., Bayram A., Filibeli A., Muezzinoglu A., Sengul F., Ozer A. “A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004; 34(3): 209 – 247.
15. Yokoyama S. (Ed.) “The Asian Biomass Handbook – A Guide for Biomass Production and Utilization”, The Japan Institute of Energy, 2008.
16. Balat M., “Gasification of Biomass to Produce Gaseous Products, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects”, 2009; 31(6): 516-526.
17. “Manuales sobre energía renovable: Biomasa/ Biomass” – 1ª edição, FOCER, Users Network (BUN-CA) San José, C.R. 2002.
18. Siedlecki M., Jong W., Verkooijen A.H.M., “Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the Production of Bio-Syngas and Applied in the Production of Liquid Transportation Fuels—A Review”, *Energies*, 2011; 4: 389-434.
19. Costa M., “BIOMASSA - Características e Utilização”, *Disciplina de Energias Renováveis, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico*, 2005.
20. Turkenburg, W.C., et al., ‘Renewable Energy Technologies’ in “The World Energy Assessment of the United Nations, UNDP, UNDESA/WEC, (2000) Chapter 7, 219 – 272.

21. Cantrell K.B., Ducey T., Ro K.S., Hunt P.G., “Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities”, *Bioresource Technology* 2008; 99: 7941–7953.
22. Rajvanshi A., “Biomass Gasification” in “Alternative Energy in Agriculture”, Vol. II, Ed. D. Yogi Goswami, CRC Press, 1986, Chapter 4, pgs. 83-102.
23. Pinto F., André R.N., Gulyurtlu I., “Innovation on Biomass Wastes Utilization Through Gasification and Co-Gasification”, in *Biomass Gasification: Chemistry, Processes and Applications* (Badeau J.-P. and Levi A. Eds.), Nova Science Publisher, Inc, New York. (2009), pages 7-69.
24. Smoot L.D., Smith P.J., (1985), *Coal Combustion and Gasification*, Plenum Press, New York, USA.
25. Alauddin Z.A.B.Z., Lahijani P., Mohammadi M., Mohamed A.R., “Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010; 14: 2852–2862.
26. Sánchez C.G., “Tecnologia da Gaseificação”, Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.
27. Mondal P., Dang G.S., Garg M.O., “Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments” Review, *Fuel Processing Technology* 2011; 92:1395–1410.
28. Guangul F.M., Sulaiman S.A., Ramli A., “Gasifier selection, design and gasification of oil palm fronds with preheated and unheated gasifying air”, *Bioresource Technology*, 2012; 126: 224–232.
29. Tremel A., Haselsteiner T., Nakonz M., Spliethoff H., “Coal and char properties in high temperature entrained flow gasification”, *Energy*, 2012; 45: 176-182.
30. Ptasinski K.J., Sues A., Jurascik M., “Biowastes-to-biofuels routes via gasification in *Biomass Gasification: Chemistry, Processes and Applications* (Badeau J.-P. and Levi A. Eds.), Nova Science Publisher, Inc, New York. (2009), pages 87-197.

31. Puig-Arnavat M., Bruno J.C., Coronas A., "Review and analysis of biomass gasification models", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14: 2841–2851.
32. Ahmed T.Y., Ahmad M.M., Yusup S., Inayat A., Khan Z., "Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012;16: 2304– 2315.
33. Khadse A., Parulekar P., Aghalayam P., Ganesh A., "Equilibrium model for biomass gasification", *Advances in Energy Research, AER-2006*, 106-112.
34. Zainal Z.A., Ali R., Lean C.H., Seetharamu K.N., "Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials", *Energy conversion and Management* 2001;42: 1499-1515.
35. Syed S., Janajreh I., Ghenai C., "Thermodynamics Equilibrium Analysis within the Entrained Flow Gasifier Environment", *Int. J. of Thermal & Environmental Engineering* 2012; 4(1): 47-54.
36. Koroneos C., Lykidou S., "Equilibrium modeling for a downdraft biomass gasifier for cotton stalks biomass in comparison with experimental data", *Journal of Chemical Engineering and Materials Science* 2011; 2(4): 61-68.
37. Jarunghammachote S., Dutta A., "Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier", *Energy* 2007;32:1660–9.
38. Li X., Grace J.R., Watkinson A.P., Lim C.J., Ergudenler A. "Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to circulating fluidized bed coal gasifier", *Fuel* 2001;80:195–207.
39. Mountouris A., Voutsas E., Tassios D., "Solid waste plasma gasification: Equilibrium model development and exergy analysis", *Energy Conversion and Management* 2006, 47: 1723–1737.
40. Di Blasi C., "Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers", *Chemical Engineering Science* 2000, 55: 2931-2944.

41. Kaushal P., Abedi J., Mahinpey N., “A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor”, *Fuel* 2010, 89:3650–3661.
42. Sharma A.K., “Modeling and simulation of a downdraft biomass gasifier 1. Model development and validation”, *Energy Conversion and Management* 2011, 52:1386–1396.
43. Guo B., Li D., Cheng C., Lu Z., Shen Y., Simulation of biomass gasification with a hybrid neural network model. *Bioresour Technol* 2001, 76(2):77–83.
44. Masek O., “Allothermal Gasification: Review of Recent Developments”, in *Biomass Gasification: Chemistry, Processes and Applications* (Badeau J.-P. and Levi A. Eds.), Nova Science Publisher, Inc, New York. (2009), pages 87-197.
45. “Flash 2000 Introduction”, Trace Elemental Sales Manager, ThermoFisher Scientific.
46. Referência ao padrão acetanilide -Thermo- electron corporation P/N 33836700 lot N13A.
47. Operating instructions, Calorimeter system C 200, IKA.
48. “Varian GC450 User Manual English”, manual do utilizador do cromatógrafo gasoso Varian GC 450.
49. “Manual de Operação – Central Piloto de Biomassa ”, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Portalegre, 2008
50. Reed T.B., Das A., “Handbook of biomass – Downdraft gasifier – Engine Systems”, Solar Energy Research Institute, U.S. Department of Energy, Colorado, 1988.

ANEXO I- Análise termogravimétrica em atmosfera inerte

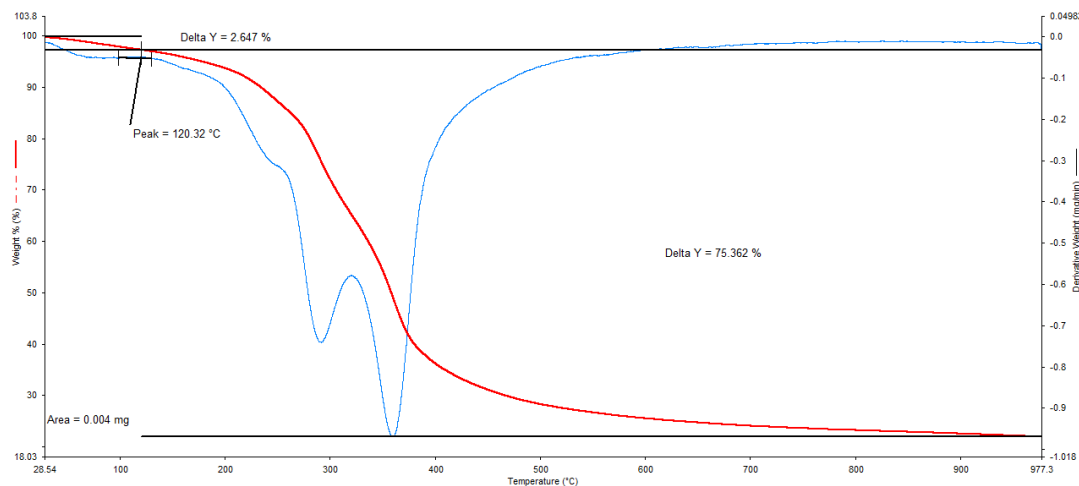


Figura 61-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 1

Tabela 34-Valores da análise termogravimétrica para amostra 1 em atmosfera inerte

| Parâmetros | Valores |
|---|---------|
| Número da amostra | 1 |
| Massa inicial (mg) | 8,594 |
| Temperatura final de perda de humidade (°C) | 120,32 |
| Humidade (%) | 2,647 |
| Matéria volátil (%) | 75,362 |
| Massa final (mg) | 1,889 |
| Carbono fixo e cinzas (%) | 21,991 |

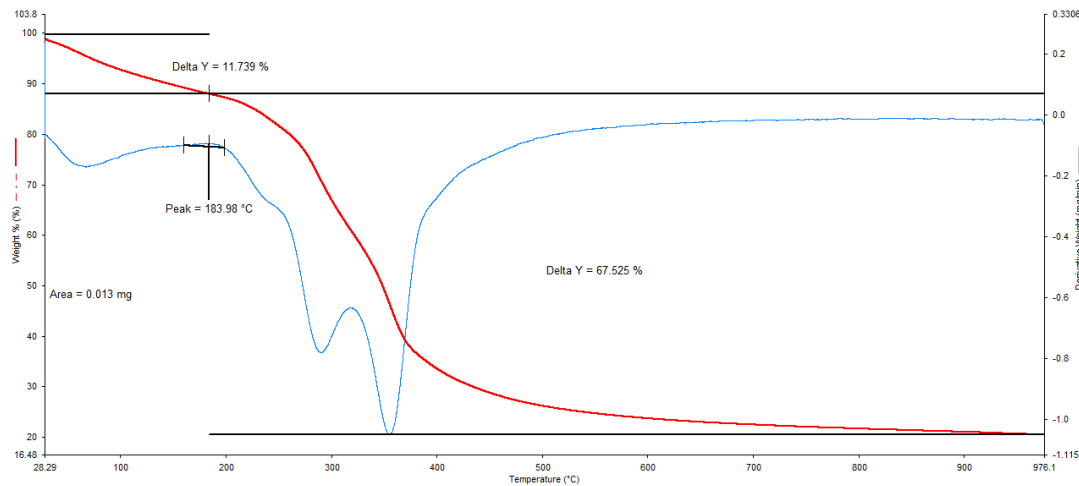


Figura 62-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 2

Tabela 35- Valores da análise termogravimétrica para amostra 2 em atmosfera inerte

| Parâmetros | Valores |
|---|---------|
| Número da amostra | 2 |
| Massa inicial (mg) | 9,555 |
| Temperatura final de perda de humidade (°C) | 183,98 |
| Humidade (%) | 11,739 |
| Matéria volátil (%) | 67,525 |
| Massa final (mg) | 1,981 |
| Carbono fixo e cinzas (%) | 20,736 |

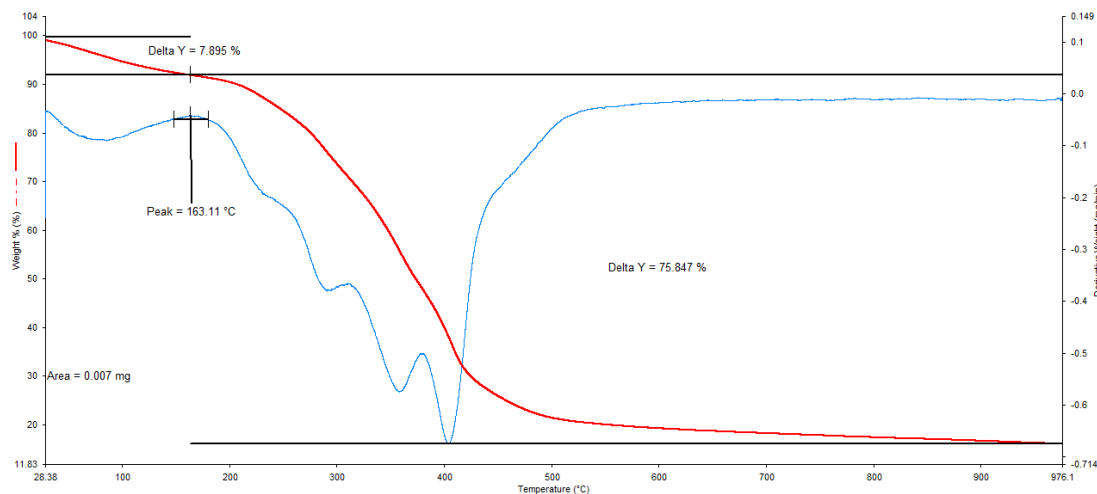


Figura 63-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 3

Tabela 36- Valores da análise termogravimétrica para amostra 3 em atmosfera inerte

| Parâmetros | Valores |
|---|---------|
| Número da amostra | 3 |
| Massa inicial (mg) | 6,879 |
| Temperatura final de perda de humidade (°C) | 163,11 |
| Humidade (%) | 7,895 |
| Matéria volátil (%) | 75,847 |
| Massa final (mg) | 1,118 |
| Carbono fixo e cinzas (%) | 16,258 |

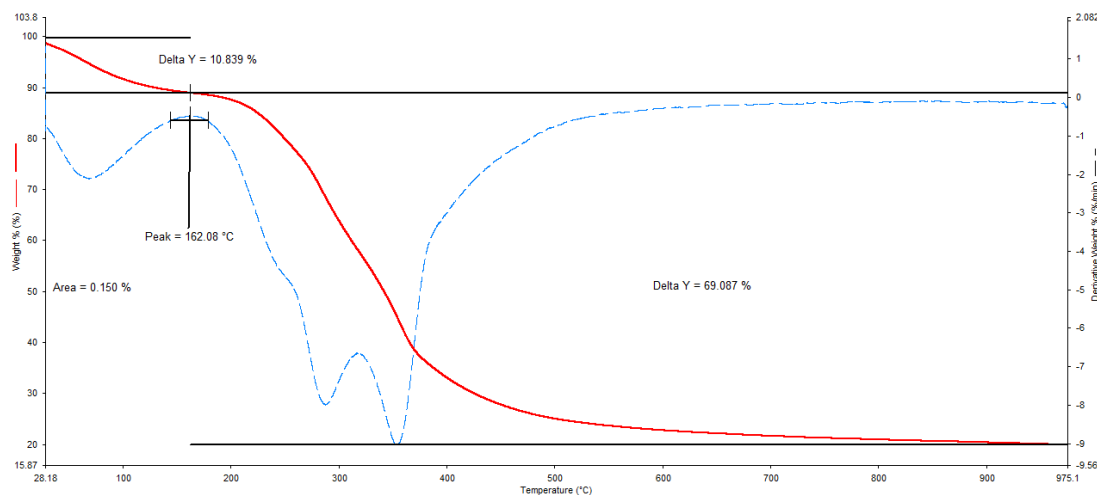


Figura 64-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 4

Tabela 37- Valores da análise termogravimétrica para amostra 4 em atmosfera inerte

| Parâmetros | Valores |
|---|---------|
| Número da amostra | 4 |
| Massa inicial (mg) | 8,624 |
| Temperatura final de perda de humidade (°C) | 162,08 |
| Humidade (%) | 10,839 |
| Matéria volátil (%) | 69,087 |
| Massa final (mg) | 1,731 |
| Carbono fixo e cinzas (%) | 20,074 |

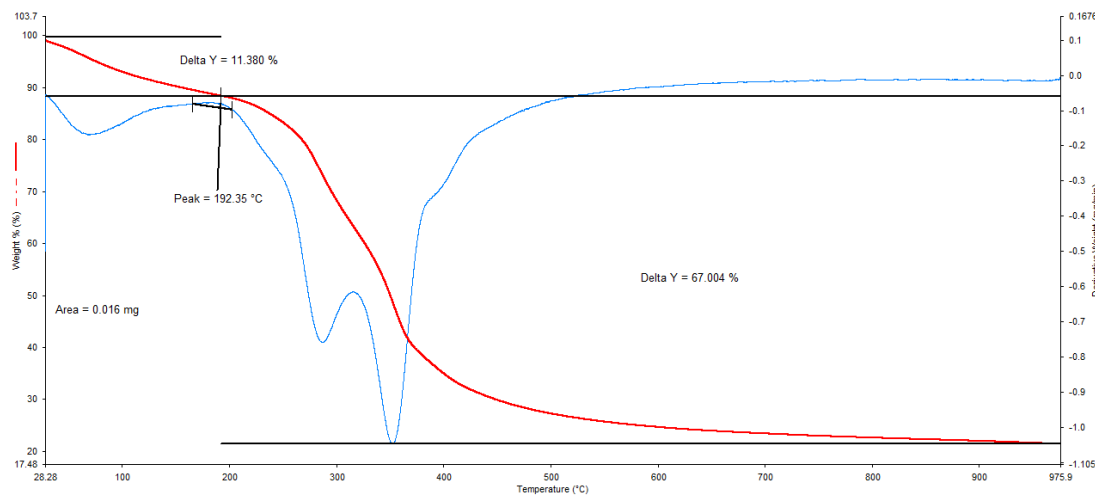


Figura 65-Análise termogravimétrica com percentagem de humidade e matéria volátil da amostra 5

Tabela 38- Valores da análise termogravimétrica para amostra 5 em atmosfera inerte

| Parâmetros | Valores |
|---|---------|
| Número da amostra | 5 |
| Massa inicial (mg) | 9,402 |
| Temperatura final de perda de humidade (°C) | 192,35 |
| Humidade (%) | 11,380 |
| Matéria volátil (%) | 67,004 |
| Massa final (mg) | 2,032 |
| Carbono fixo e cinzas (%) | 21,616 |

ANEXO II - Análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa

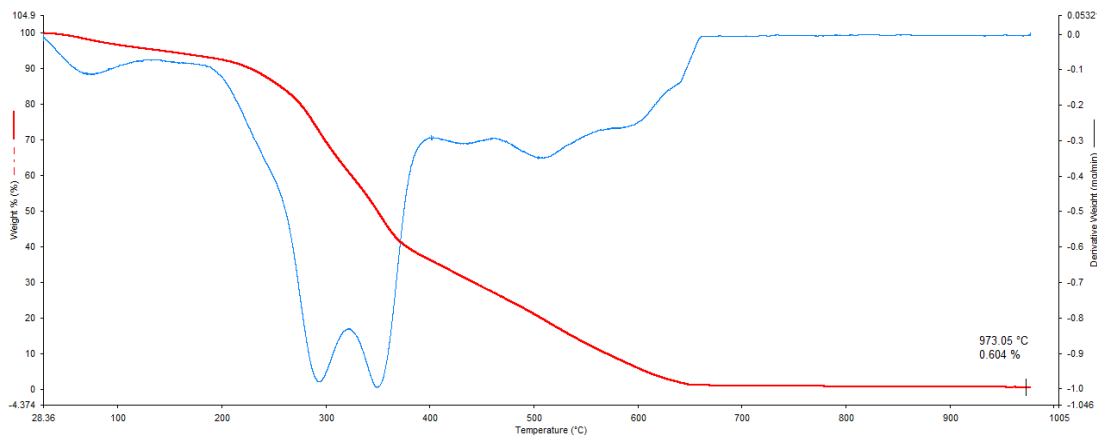


Figura 66-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 1 em atmosfera oxidativa

Tabela 39-Valores da análise termogravimétrica para amostra 1 em atmosfera oxidativa

| Parâmetros | Valores |
|--|---------|
| Número da amostra | 1 |
| Massa inicial (mg) | 9,880 |
| Temperatura final de obtenção de cinzas (°C) | 973,05 |
| Massa final (mg) | 0,060 |
| Cinzas (%) | 0,604 |

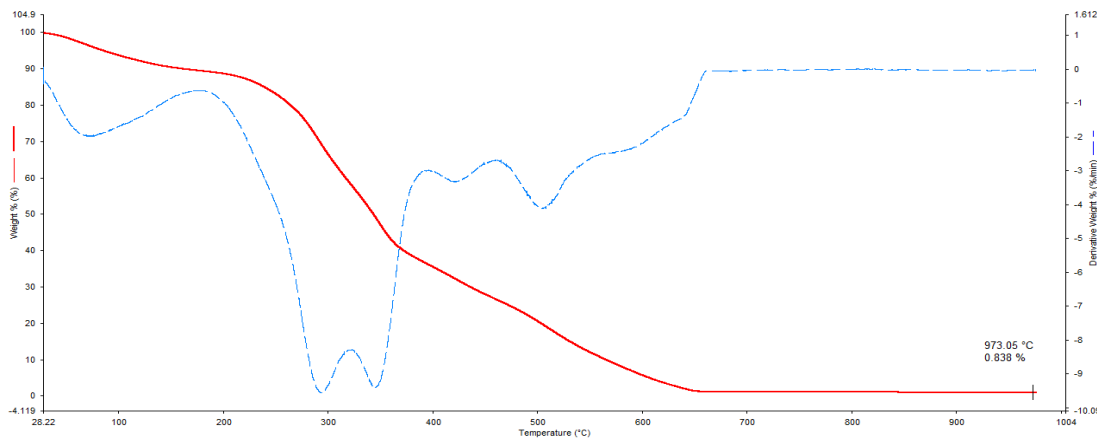


Figura 67-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 2 em atmosfera oxidativa

Tabela 40-Valores da análise termogravimétrica para amostra 2 em atmosfera oxidativa

| Parâmetros | Valores |
|--|---------|
| Número da amostra | 2 |
| Massa inicial (mg) | 10,162 |
| Temperatura final de obtenção de cinzas (°C) | 973,05 |
| Massa final (mg) | 0,085 |
| Cinzas (%) | 0,838 |

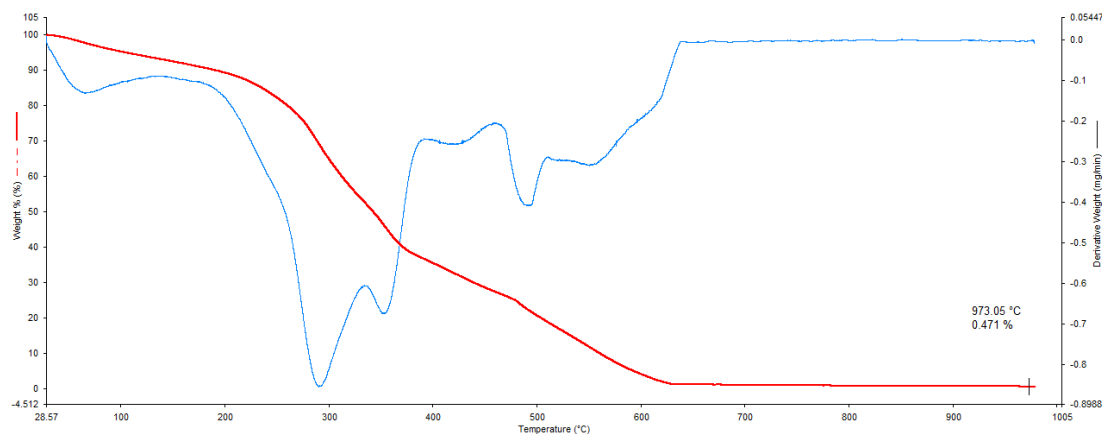


Figura 68-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 3 em atmosfera oxidativa

Tabela 41-Valores da análise termogravimétrica para amostra 3 em atmosfera oxidativa

| Parâmetros | Valores |
|--|---------|
| Número da amostra | 3 |
| Massa inicial (mg) | 8,600 |
| Temperatura final de obtenção de cinzas (°C) | 973,05 |
| Massa final (mg) | 0,041 |
| Cinzas (%) | 0,471 |

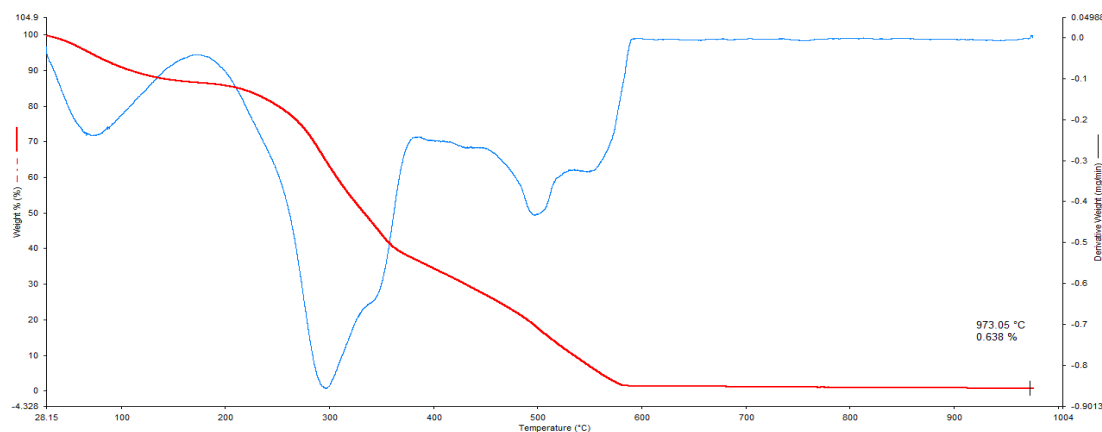


Figura 69-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 4 em atmosfera oxidativa

Tabela 42-Valores da análise termogravimétrica para amostra 4 em atmosfera oxidativa

| Parâmetros | Valores |
|--|---------|
| Número da amostra | 4 |
| Massa inicial (mg) | 8,398 |
| Temperatura final de obtenção de cinzas (°C) | 973,05 |
| Massa final (mg) | 0,054 |
| Cinzas (%) | 0,638 |

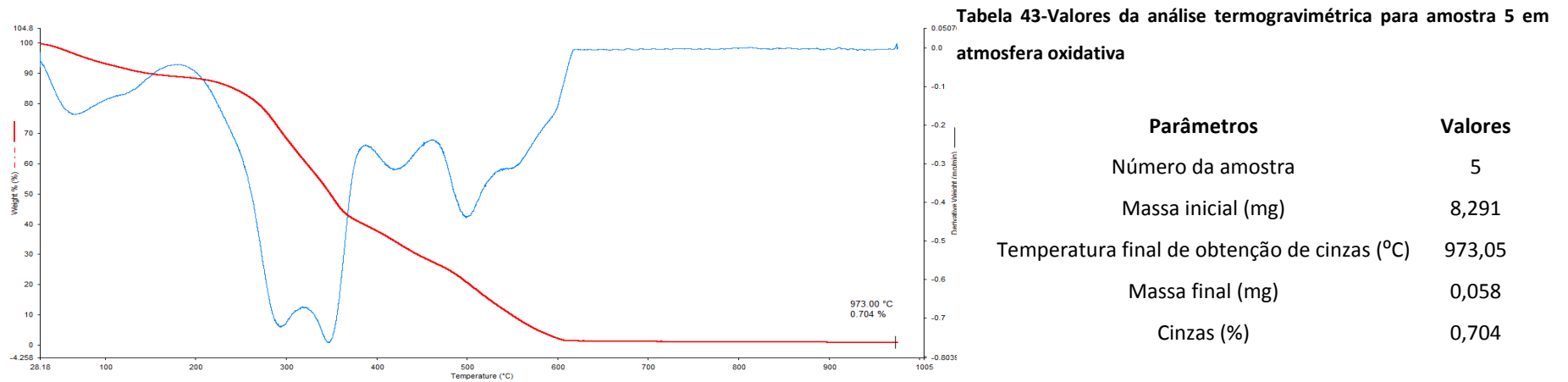


Figura 70-Análise termogravimétrica com percentagem de cinzas da amostra 5 em atmosfera oxidativa

ANEXO III - Cromatogramas da análise elementar

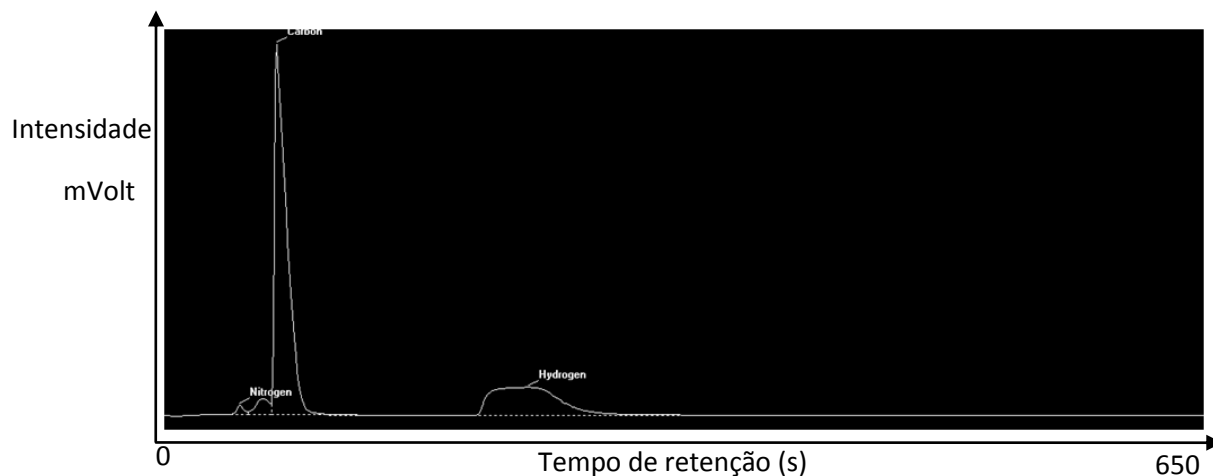


Tabela 44-Quantidade C,H,N para a amostra 1

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 1 |
| Massa inicial (mg) | 2,2 |
| Azoto (%) | 1,833 |
| Carbono (%) | 53,150 |
| Hidrogénio (%) | 8,330 |

Figura 71-Análise elemental dos elementos C,H,N para a amostra 1

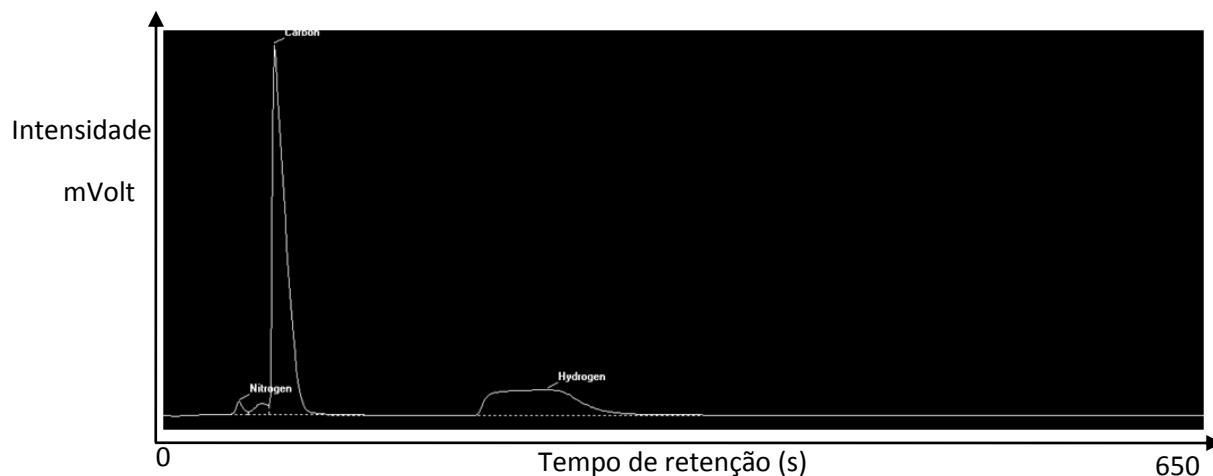


Tabela 45-Quantidade C,H,N para a amostra 2

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 2 |
| Massa inicial (mg) | 2,6 |
| Azoto (%) | 2,406 |
| Carbono (%) | 53,637 |
| Hidrogénio (%) | 9,037 |

Figura 72-Análise elemental dos elementos C,H,N para a amostra 2

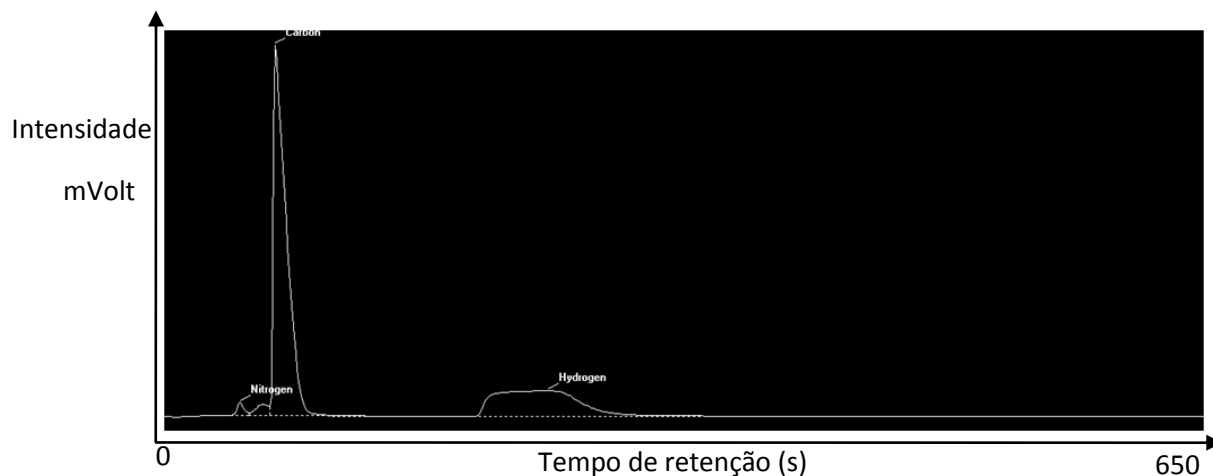


Tabela 46-Quantidade C,H,N para a amostra 3

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 3 |
| Massa inicial (mg) | 2,5 |
| Azoto (%) | 1,983 |
| Carbono (%) | 52,218 |
| Hidrogénio (%) | 8,462 |

Figura 73-Análise elemental dos elementos C,H,N para a amostra 3

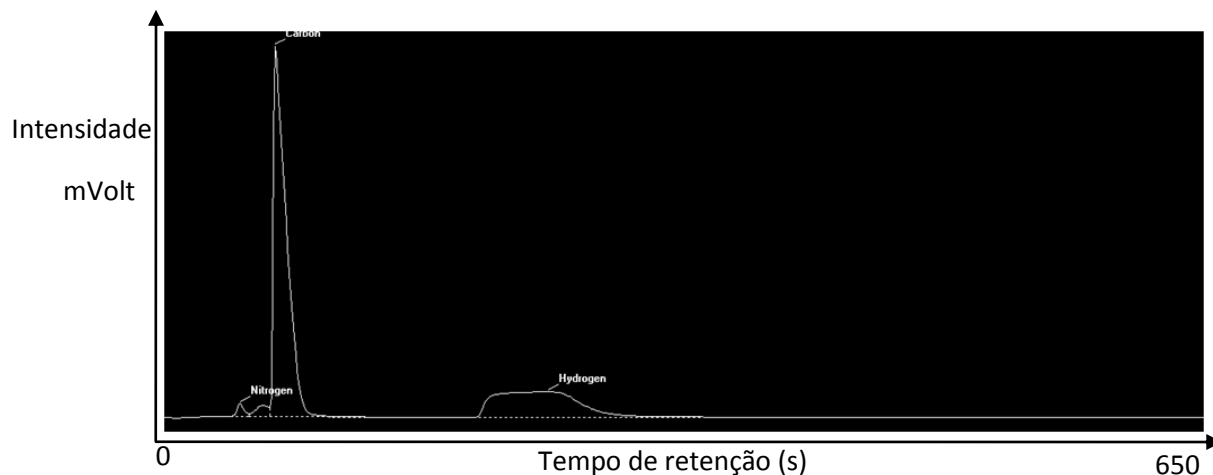


Tabela 47-Quantidade C,H,N para a amostra 4

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 4 |
| Massa inicial (mg) | 2,6 |
| Azoto (%) | 2,167 |
| Carbono (%) | 53,965 |
| Hidrogénio (%) | 9,035 |

Figura 74-Análise elemental dos elementos C,H,N para a amostra 4

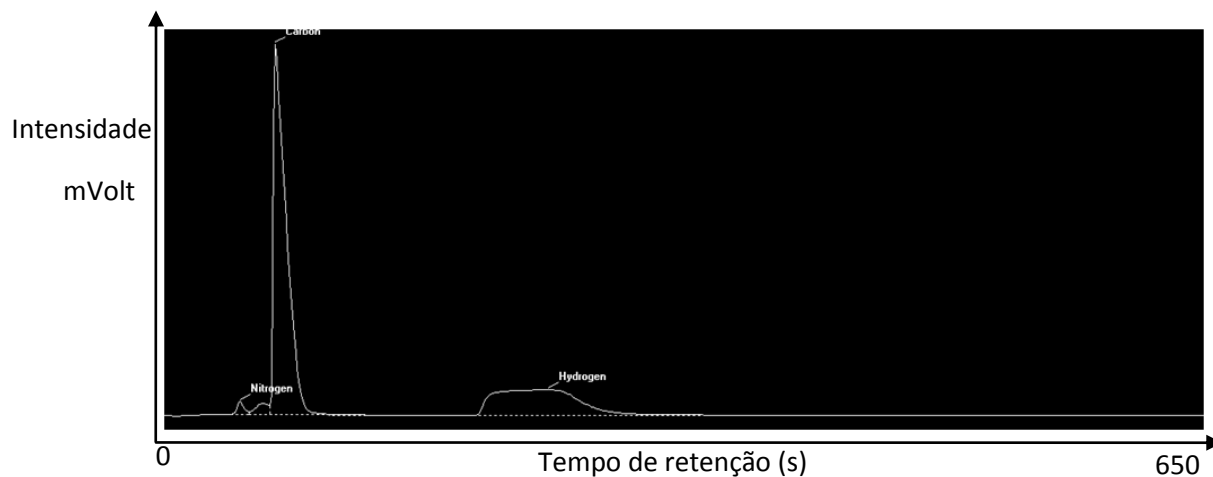


Tabela 48-Quantidade C,H,N para a amostra 5

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 5 |
| Massa inicial (mg) | 2,1 |
| Azoto (%) | 1,778 |
| Carbono (%) | 56,371 |
| Hidrogénio (%) | 9,283 |

Figura 75-Análise elemental dos elementos C,H,N para a amostra 5

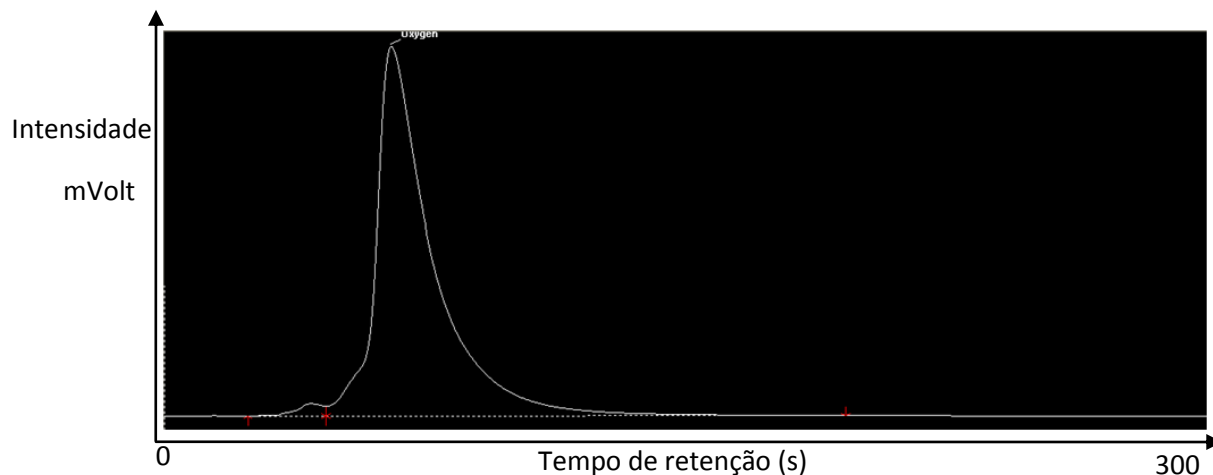


Tabela 49-Quantidade oxigénio para a amostra 1

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 1 |
| Massa inicial (mg) | 2,5 |
| Oxigénio (%) | 27,221 |

Figura 76-Análise elemental do oxigénio para a amostra 1

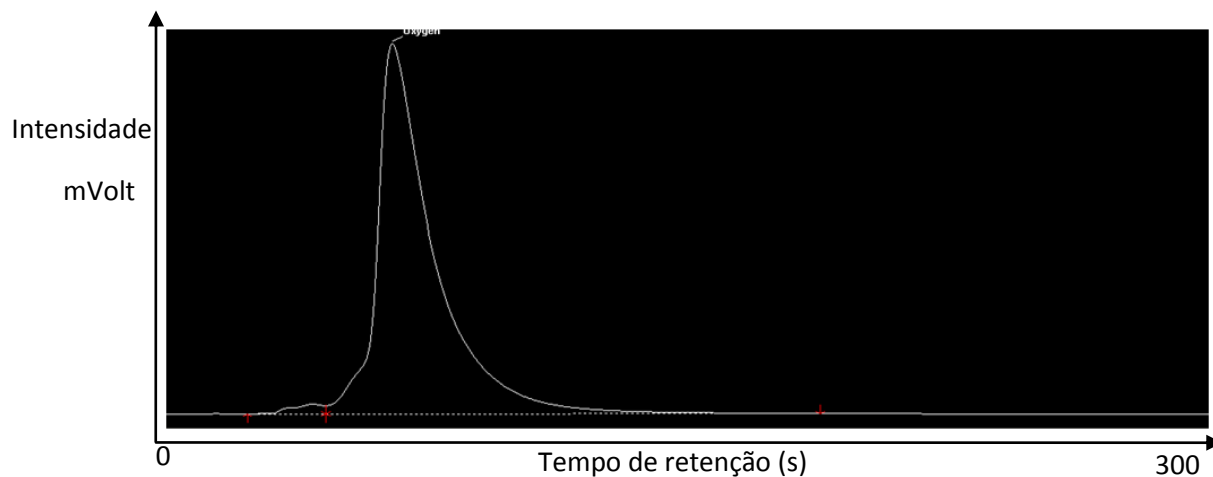


Figura 77-Análise elemental do oxigénio para a amostra 2

Tabela 50-Quantidade oxigénio para a amostra 2

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 2 |
| Massa inicial (mg) | 2,2 |
| Oxigénio (%) | 22,803 |

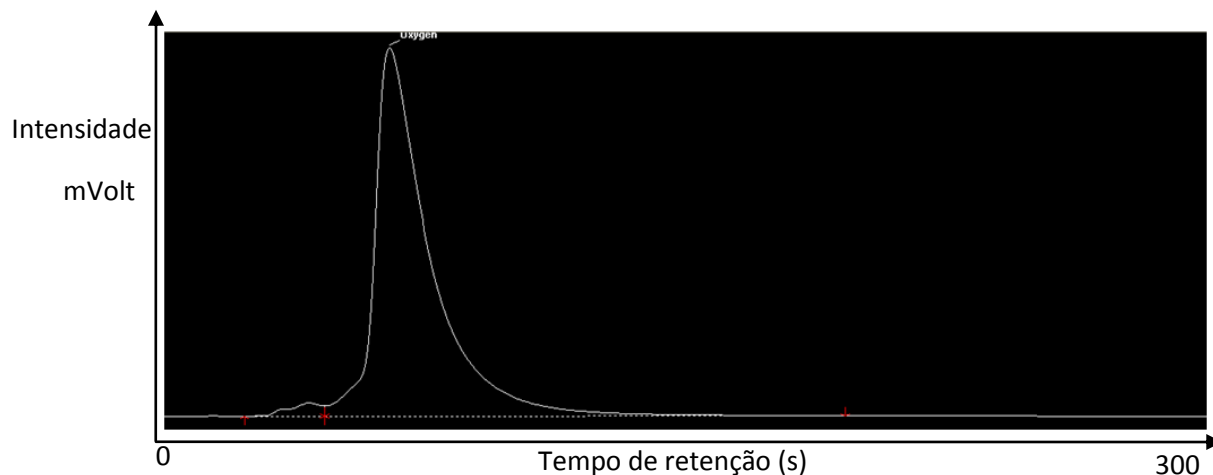


Figura 78-Análise elemental do oxigénio para a amostra 3

Tabela 51-Quantidade oxigénio para a amostra 3

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 3 |
| Massa inicial (mg) | 2,6 |
| Oxigénio (%) | 25,724 |

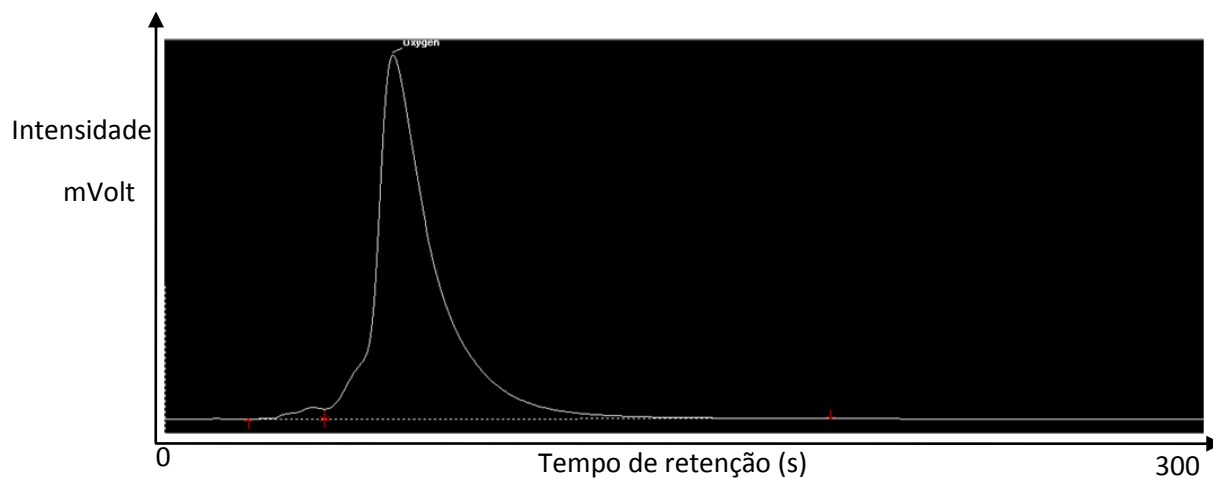


Tabela 52-Quantidade oxigênio para a amostra 4

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 4 |
| Massa inicial (mg) | 2,4 |
| Oxigênio (%) | 27,757 |

Figura 79-Análise elemental do oxigênio para a amostra 4

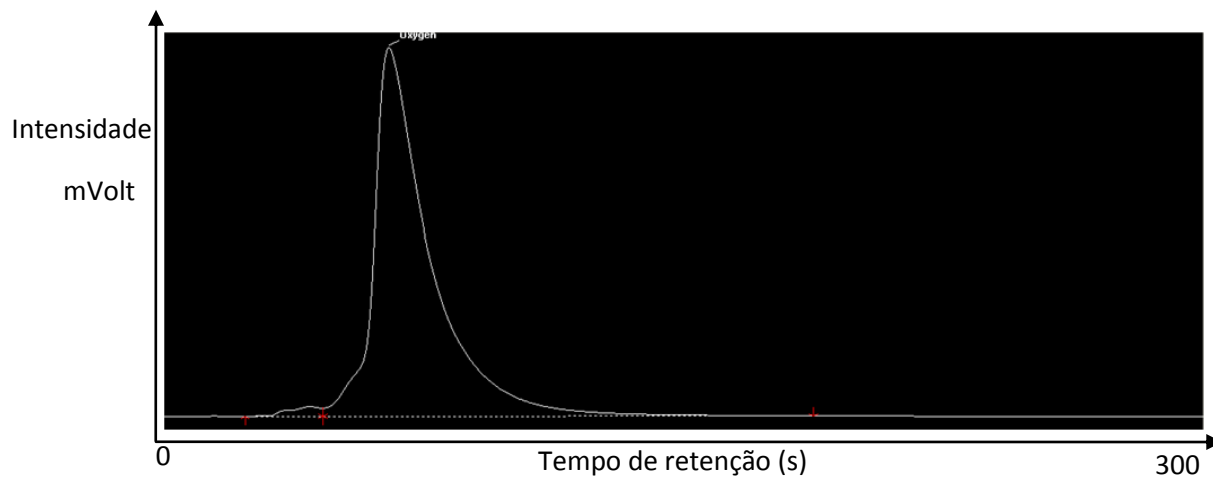


Tabela 53-Quantidade oxigênio para a amostra 5

| Parâmetros | Valores |
|--------------------|---------|
| Número da amostra | 5 |
| Massa inicial (mg) | 2,5 |
| Oxigênio (%) | 29,059 |

Figura 80-Análise elemental do oxigênio para a amostra 5

ANEXO IV - Análise do syngas por cromatografia gasosa

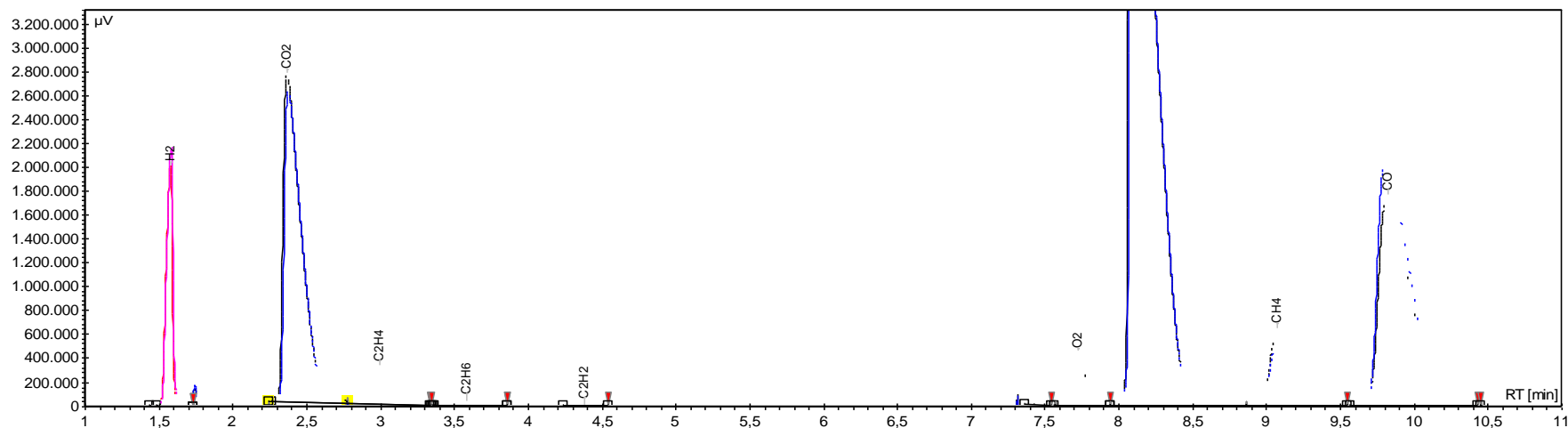


Figura 81- Cromatograma do syngas para as amostra 1 e 2

Tabela 54-Resultados da análise do syngas para as amostra 1 e 2

| Composto | Amostra 1 | | Composto | Amostra 2 | |
|--|-------------------------|---|--|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 4,44% | 0,373566592 | Hidrogénio | 4,03% | 0,333929914 |
| Dióxido de carbono | 14,60% | 0 | Dióxido de carbono | 15,85% | 0 |
| Etileno | 2,41 | 1,108704487 | Etileno | 2,69% | 1,217914702 |
| Etano | 0,27% | 0,133365524 | Etano | 0,28% | 0,137022518 |
| Acetileno | 0,00% | 0 | Acetileno | 0,04% | 0,018742711 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 1,67% | 0 | Oxigénio | 2,02% | 0 |
| Azoto | 52,38% | 0 | Azoto | 54,33% | 0 |
| Metano | 3,34% | 0,931276527 | Metano | 3,27% | 0,900484723 |
| Monóxido de carbono | 20,57% | 2,023363986 | Monóxido de carbono | 17,44% | 1,6922981 |
| Outros | 0,32% | 0 | Outros | 0,05% | 0 |
| Total | 100,00% | 4,570 | Total | 100,00% | 4,300 |
| Poder calorífico (MJ/m³) | | 5,869 | Poder calorífico (MJ/m³) | | 5,600 |

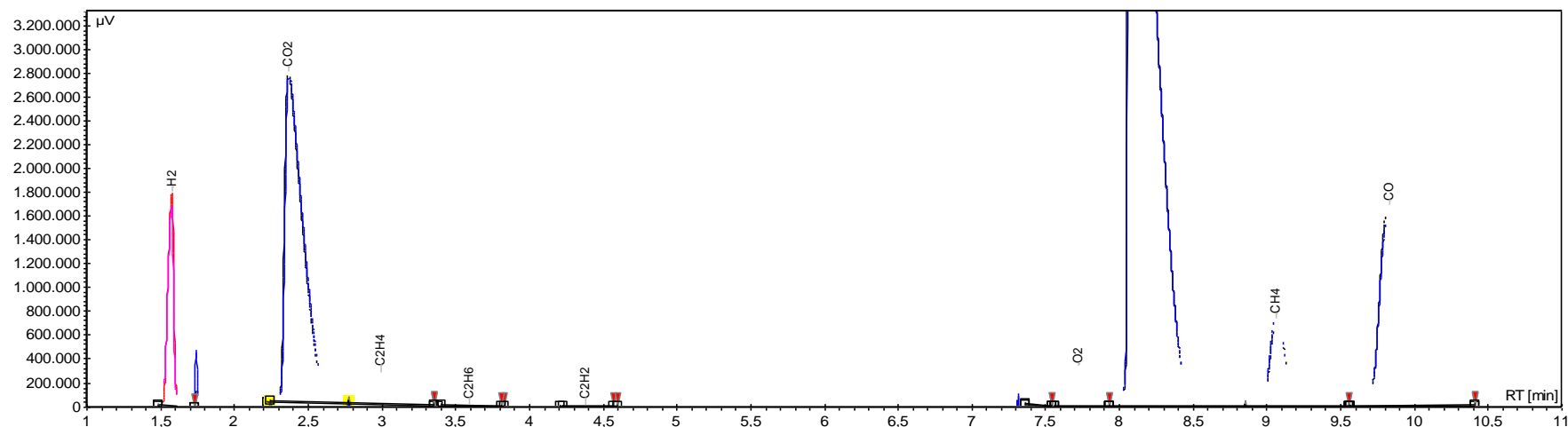


Figura 82-Cromatograma do syngas para as amostra 3 e 4

Tabela 55-Resultados da análise ao syngas para as amostra 3 e 4

| Composto | Amostra 3 | | Composto | Amostra 4 | |
|---------------------------------------|-------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 3,27% | 0,269570651 | Hidrogénio | 3,45% | 0,285225213 |
| Dióxido de carbono | 15,88% | 0 | Dióxido de carbono | 15,86% | 0 |
| Etileno | 2,09% | 0,941898386 | Etileno | 2,23% | 1,007137357 |
| Etano | 0,07% | 0,034376693 | Etano | 0,11% | 0,051463602 |
| Acetileno | 0,07% | 0,031224716 | Acetileno | 0,06% | 0,023835271 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 1,61% | 0 | Oxigénio | 1,42% | 0 |
| Azoto | 57,49% | 0 | Azoto | 56,81% | 0 |
| Metano | 3,81% | 1,044669195 | Metano | 3,69% | 1,013825247 |
| Monóxido de carbono | 15,68% | 1,514781595 | Monóxido de carbono | 16,32% | 1,578926889 |
| Outros | 0,03% | 0 | Outros | 0,05% | 0 |
| Total | 100,00% | 3,837 | Total | 100,00% | 3,960 |
| Poder calorífico (MJ/m ³) | | 5,016 | Poder calorífico (MJ/m ³) | | 5,170 |

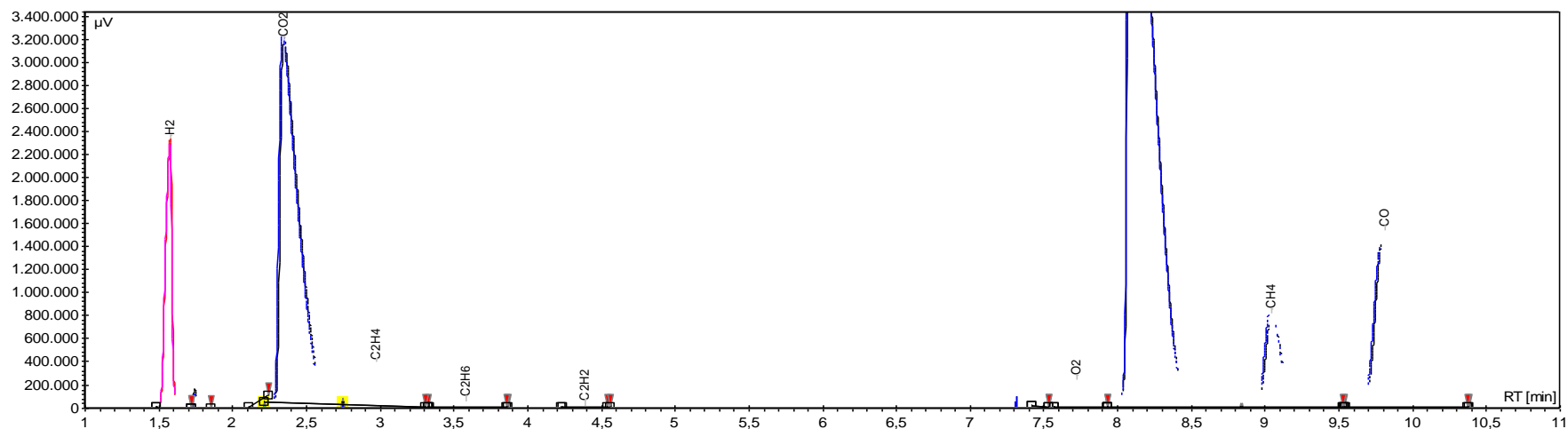


Figura 83-Cromatograma do syngas para as amostra 5 e 6

Tabela 56-Resultados da análise ao syngas para as amostra 5 e 6

| Composto | Amostra 5 | | Composto | Amostra 6 | |
|---------------------------------------|-------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 4,98% | 0,409664246 | Hidrogénio | 4,81% | 0,395105321 |
| Dióxido de carbono | 19,65% | 0 | Dióxido de carbono | 19,92% | 0 |
| Etileno | 3,33% | 1,500695099 | Etileno | 3,56% | 1,598117449 |
| Etano | 0,43% | 0,209517909 | Etano | 0,47% | 0,229444638 |
| Acetileno | 0,04% | 0,017733039 | Acetileno | 0,05% | 0,020596376 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 1,05% | 0 | Oxigénio | 1,02% | 0 |
| Azoto | 51,05% | 0 | Azoto | 50,68% | 0 |
| Metano | 4,27% | 1,166458612 | Metano | 4,58% | 1,247974641 |
| Monóxido de carbono | 15,19% | 1,462682066 | Monóxido de carbono | 14,89% | 1,432084361 |
| Outros | 0,01% | 0 | Outros | 0,02% | 0 |
| Total | 100,00% | 4,767 | Total | 100,00% | 4,923 |
| Poder calorífico (MJ/m ³) | | 6,252 | Poder calorífico (MJ/m ³) | | 6,469 |

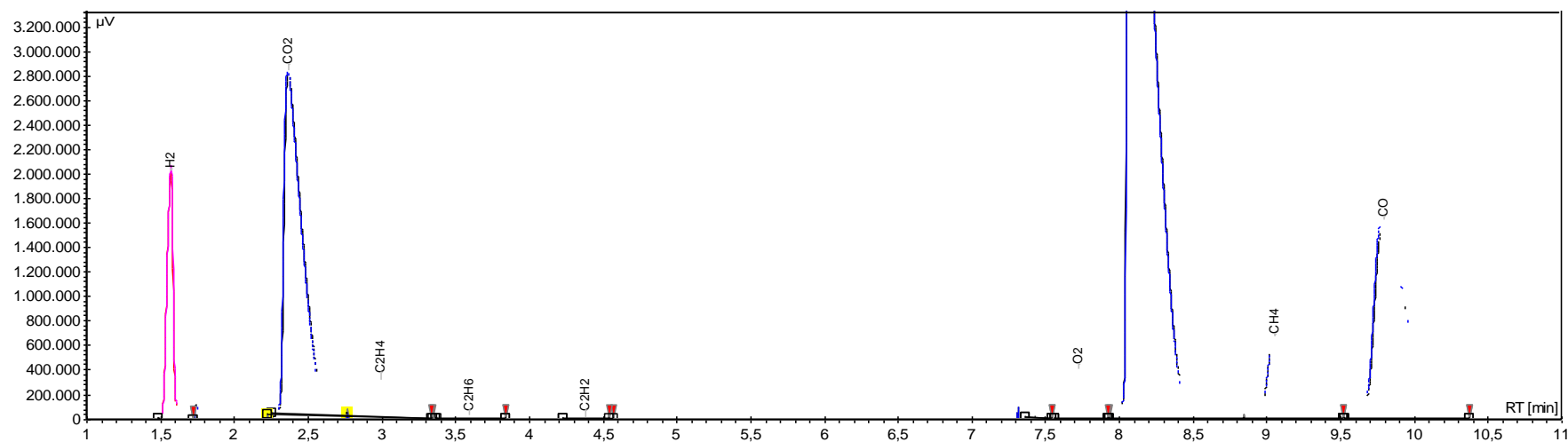


Figura 84-Cromatograma do syngas para as amostra 7 e 8

Tabela 57-Resultados da análise ao syngas para as amostra 7 e 8

| Composto | Amostra 7 | | Composto | Amostra 8 | |
|--|-------------------------|---|--|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 4,03% | 0,333445327 | Hidrogénio | 4,19% | 0,34642886 |
| Dióxido de carbono | 16,36% | 0 | Dióxido de carbono | 16,58% | 0 |
| Etileno | 2,51% | 1,13635538 | Etileno | 2,50% | 1,132830684 |
| Etano | 0,16% | 0,079183635 | Etano | 0,19% | 0,090988737 |
| Acetileno | 0,06% | 0,023980198 | Acetileno | 0,05% | 0,020184965 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 1,73% | 0 | Oxigénio | 1,62% | 0 |
| Azoto | 55,95% | 0 | Azoto | 55,00% | 0 |
| Metano | 3,41% | 0,936394491 | Metano | 3,39% | 0,930038349 |
| Monóxido de carbono | 15,78% | 1,527661188 | Monóxido de carbono | 16,47% | 1,594906026 |
| Outros | 0,01% | 0 | Outros | 0,01% | 0 |
| Total | 100,00% | 4,037 | Total | 100,00% | 4,115 |
| Poder calorífico (MJ/m³) | | 5,268 | Poder calorífico (MJ/m³) | | 5,368 |

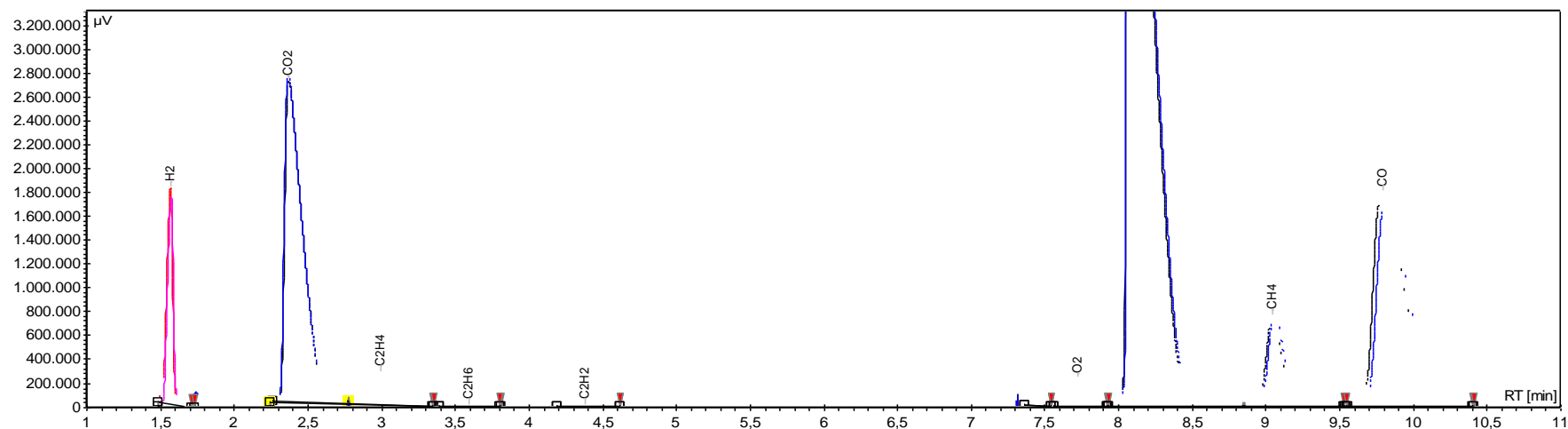


Figura 85-Cromatograma do syngas para as amostra 9 e 10

Tabela 58-Resultados da análise ao syngas para as amostra 9 e 10

| Composto | Amostra 9 | | Composto | Amostra 10 | |
|--|-------------------------|---|--|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 3,33% | 0,275883907 | Hidrogénio | 3,59% | 0,297685778 |
| Dióxido de carbono | 15,72% | 0 | Dióxido de carbono | 15,64% | 0 |
| Etileno | 2,23% | 1,008549906 | Etileno | 2,32% | 1,05315533 |
| Etano | 0,07% | 0,031838754 | Etano | 0,07% | 0,035381996 |
| Acetileno | 0,10% | 0,041098656 | Acetileno | 0,10% | 0,04114674 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 1,38% | 0 | Oxigénio | 1,09% | 0 |
| Azoto | 56,22% | 0 | Azoto | 55,42% | 0 |
| Metano | 3,99% | 1,096308806 | Metano | 3,97% | 1,094552939 |
| Monóxido de carbono | 16,92% | 1,639179548 | Monóxido de carbono | 17,76% | 1,725247428 |
| Outros | 0,04% | 0 | Outros | 0,04% | 0 |
| Total | 100,00% | 4,093 | Total | 100,00% | 4,247 |
| Poder calorífico (MJ/m³) | | 5,338 | Poder calorífico (MJ/m³) | | 5,522 |

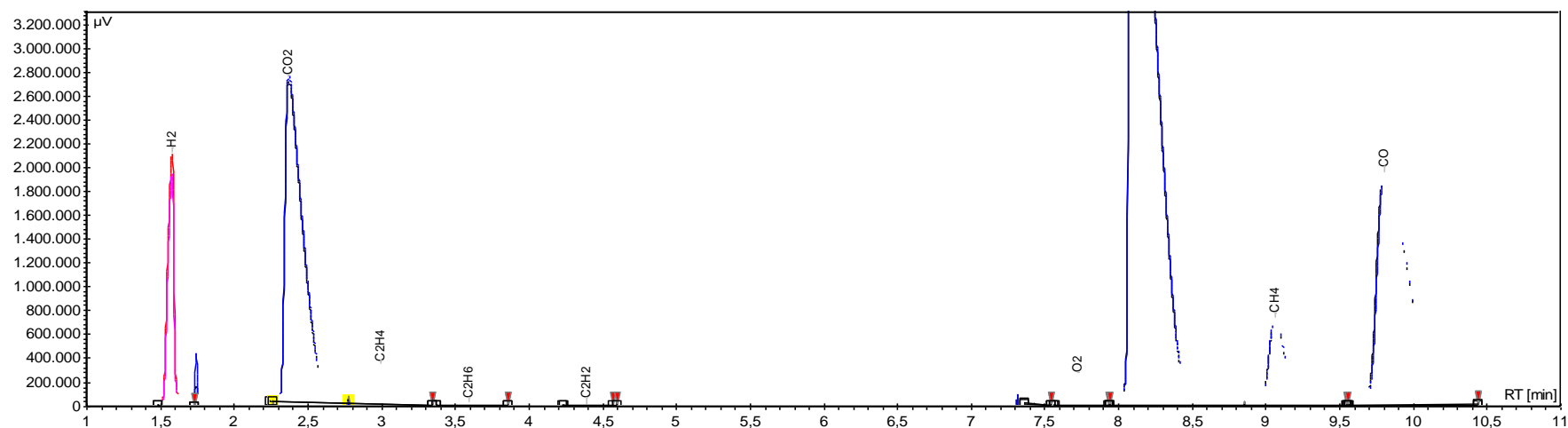


Figura 86-Cromatograma do syngas para as amostra 11 e 12

Tabela 59-Resultados da análise ao syngas para as amostra 11 e 12

| Composto | Amostra 11 | | Composto | Amostra 12 | |
|--|-------------------------|---|--|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 4,35% | 0,363679303 | Hidrogénio | 3,82% | 0,31737594 |
| Dióxido de carbono | 15,59% | 0 | Dióxido de carbono | 15,71% | 0 |
| Etileno | 2,75% | 1,257768326 | Etileno | 2,83% | 1,284246145 |
| Etano | 0,19% | 0,094332451 | Etano | 0,20% | 0,097906699 |
| Acetileno | 0,05% | 0,021202185 | Acetileno | 0,06% | 0,025955558 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 1,20% | 0 | Oxigénio | 1,50% | 0 |
| Azoto | 52,60% | 0 | Azoto | 52,52% | 0 |
| Metano | 3,75% | 1,039230476 | Metano | 3,90% | 1,075105737 |
| Monóxido de carbono | 19,49% | 1,904805889 | Monóxido de carbono | 19,42% | 1,887848258 |
| Outros | 0,03% | 0 | Outros | 0,04% | 0 |
| Total | 100,00% | 4,681 | Total | 100,00% | 4,688 |
| Poder calorífico (MJ/m³) | | 6,051 | Poder calorífico (MJ/m³) | | 6,092 |

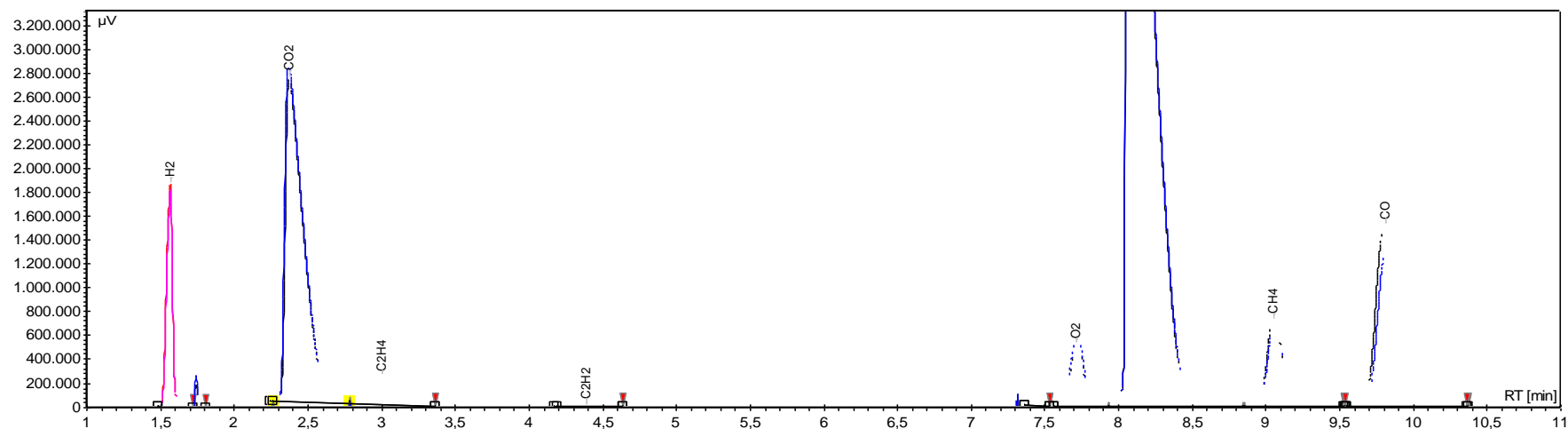


Figura 87-Cromatograma do syngas para as amostra 13 e 14

Tabela 60-Resultados da análise ao syngas para as amostra 13 e 14

| Composto | Amostra 13 | | Composto | Amostra 14 | |
|--|-------------------------|---|--|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 3,62% | 0,299648397 | Hidrogénio | 3,49% | 0,286767373 |
| Dióxido de carbono | 15,79% | 0 | Dióxido de carbono | 16,69% | 0 |
| Etileno | 2,16% | 0,977359153 | Etileno | 2,03% | 0,911231441 |
| Etano | 0,00% | 0 | Etano | 0,00% | 0 |
| Acetileno | 0,14% | 0,059124218 | Acetileno | 0,13% | 0,056524589 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 2,33% | 0 | Oxigénio | 2,74% | 0 |
| Azoto | 57,36% | 0 | Azoto | 58,21% | 0 |
| Metano | 3,79% | 1,041453586 | Metano | 3,62% | 0,986520666 |
| Monóxido de carbono | 14,77% | 1,430940058 | Monóxido de carbono | 13,05% | 1,255190101 |
| Outros | 0,04% | 0 | Outros | 0,04% | 0 |
| Total | 100,00% | 3,809 | Total | 100,00% | 3,496 |
| Poder calorífico (MJ/m³) | | 4,966 | Poder calorífico (MJ/m³) | | 4,593 |

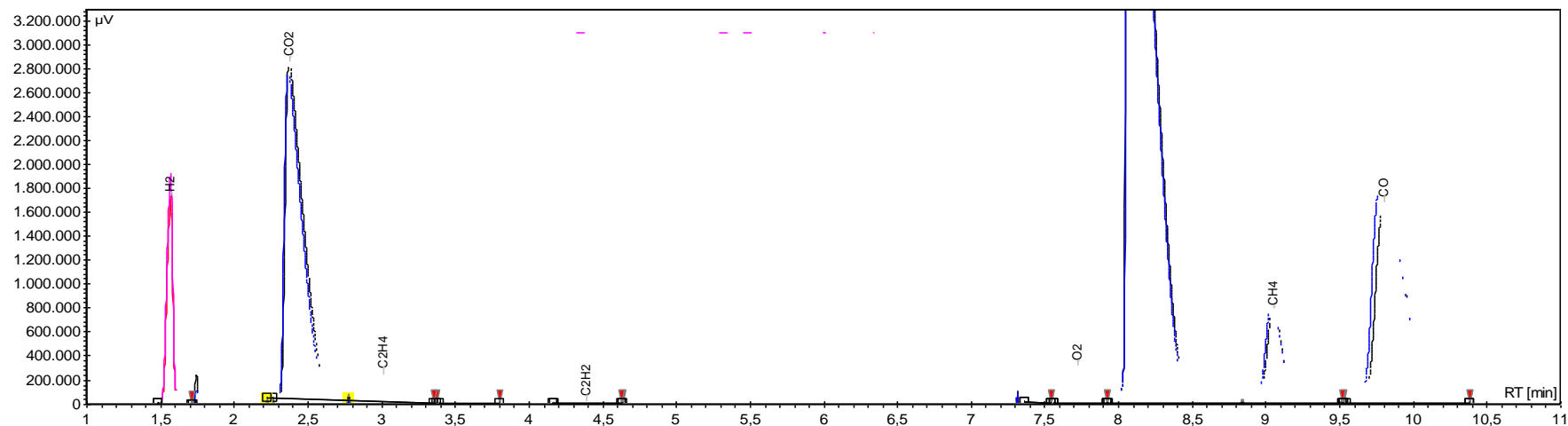


Figura 88-Cromatograma do syngas para as amostra 15 e 16

Tabela 61-Resultados da análise ao syngas para as amostra 15 e 16

| Composto | Amostra 15 | | Composto | Amostra 16 | |
|--|-------------------------|---|--|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 3,26% | 0,268989465 | Hidrogénio | 3,73% | 0,309977863 |
| Dióxido de carbono | 16,37% | 0 | Dióxido de carbono | 15,72% | 0 |
| Etileno | 1,84% | 0,829464598 | Etileno | 2,32% | 1,056171338 |
| Etano | 0,00% | 0 | Etano | 0,06% | 0,031160323 |
| Acetileno | 0,15% | 0,065210835 | Acetileno | 0,15% | 0,063922531 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 1,32% | 0 | Oxigénio | 1,56% | 0 |
| Azoto | 56,90% | 0 | Azoto | 54,11% | 0 |
| Metano | 4,02% | 1,10087225 | Metano | 4,33% | 1,195384908 |
| Monóxido de carbono | 16,08% | 1,552173328 | Monóxido de carbono | 17,98% | 1,749665294 |
| Outros | 0,06% | 0 | Outros | 0,04% | 0 |
| Total | 100,00% | 3,817 | Total | 100,00% | 4,406 |
| Poder calorífico (MJ/m³) | | 4,997 | Poder calorífico (MJ/m³) | | 5,719 |

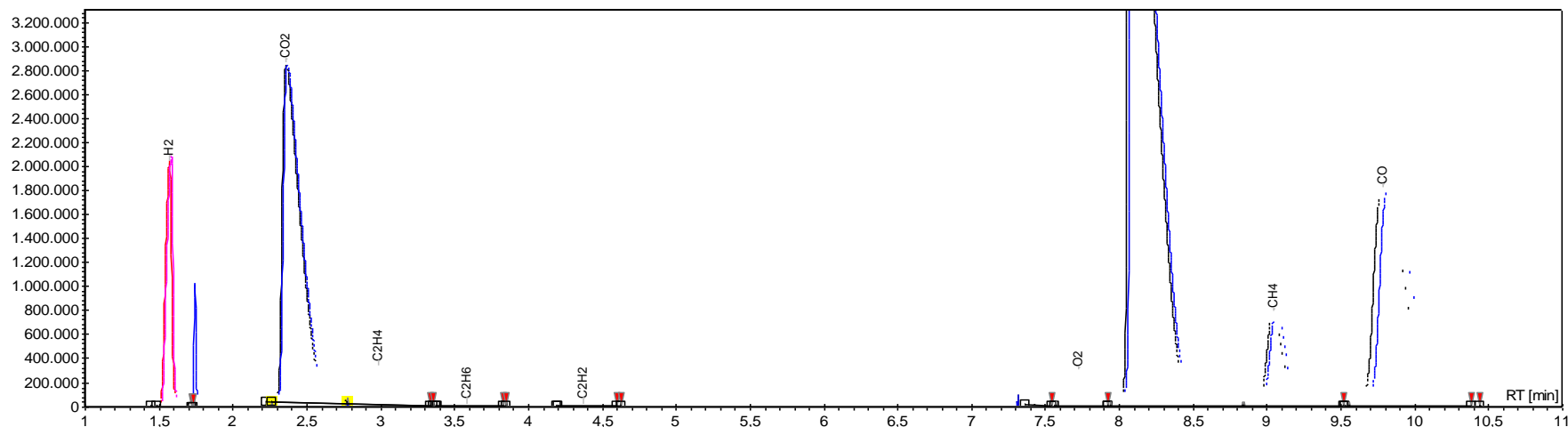


Figura 89-Cromatograma do syngas para as amostra 17 e 18

Tabela 62-Resultados da análise ao syngas para as amostra 17 e 18

| Composto | Amostra 17 | | Composto | Amostra 18 | |
|--|-------------------------|---|--|-------------------------|---|
| | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) | | Percentagem do composto | Poder calorífico de cada composto (MJ/kg) |
| Hidrogénio | 4,04% | 0,335491346 | Hidrogénio | 4,20% | 0,351000172 |
| Dióxido de carbono | 16,46% | 0 | Dióxido de carbono | 16,21% | 0 |
| Etileno | 2,67% | 1,213161031 | Etileno | 2,76% | 1,262363243 |
| Etano | 0,12% | 0,060287834 | Etano | 0,14% | 0,068411983 |
| Acetileno | 0,09% | 0,039176343 | Acetileno | 0,10% | 0,042499919 |
| Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 | Sulfureto de hidrogénio | 0,00% | 0 |
| Oxigénio | 1,32% | 0 | Oxigénio | 1,61% | 0 |
| Azoto | 53,38% | 0 | Azoto | 52,15% | 0 |
| Metano | 4,07% | 1,120752066 | Metano | 4,42% | 1,22480807 |
| Monóxido de carbono | 17,80% | 1,729357543 | Monóxido de carbono | 18,14% | 1,772287667 |
| Outros | 0,05% | 0 | Outros | 0,27% | 0 |
| Total | 100,00% | 4,498 | Total | 100,00% | 4,721 |
| Poder calorífico (MJ/m³) | | 5,851 | Poder calorífico (MJ/m³) | | 6,104 |

