



Valorização energética da pinha e da Laminaria digitata: ensaios de pirólise e de co-pirólise

MARIANA RAQUEL TEIXEIRA DO NASCIMENTO

Julho de 2023

Valorização energética da pinha e da *Laminaria digitata*: ensaios de pirólise e de co-pirólise

Mariana Raquel Teixeira do Nascimento

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química, área de especialização Energia e Biorrefinaria

CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

Orientação

Dra. Albina Sá Ribeiro

Dra. Maria Paula Neto Pimenta

Dr. Felipe Thalles Moreira Silva

julho de 2023

Agradecimentos

A conclusão deste trabalho assinala o final de um capítulo importante do meu percurso de vida que engloba os últimos cinco anos durante os quais o ISEP foi, sem dúvida, uma segunda casa. Assim, gostaria de expressar o meu sincero agradecimento a todos aqueles que contribuíram para a realização da presente dissertação.

À Doutora Albina Sá Ribeiro, a minha orientadora, agradeço por toda a ajuda, dedicação e disponibilidade prestada ao longo do trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação.

À Doutora Maria Paula Neto Pimenta e ao Doutor Felipe Silva, os meus co-orientadores, agradeço também toda a ajuda e disponibilidade durante o desenvolvimento deste projeto.

Aos membros do CIETI, agradeço por me terem acolhido neste grupo de investigação assim como pela simpatia e ajuda demonstradas.

Aos meus pais, muito obrigada pelo apoio e por acreditarem sempre no meu potencial. Um agradecimento também aos meus amigos, especialmente àqueles que me acompanharam ao longo da minha vida académica e que contribuíram para a criação de memórias maravilhosas durante estes últimos cinco anos.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto FCT CIETI_BI_2022_JUN, financiado pela FCT/MCTES através de fundos nacionais.

Resumo

Atualmente, os diversos problemas ambientais associados à utilização de combustíveis fósseis têm motivado a procura por formas sustentáveis de energia, de modo a mitigar o agravamento das alterações climáticas. A biomassa tem conquistado notoriedade devido ao potencial que apresenta enquanto alternativa aos combustíveis fósseis. Um dos processos de conversão é a pirólise que possibilita a obtenção de três produtos distintos - bio-óleo, carbonizado e gases não condensáveis - através da decomposição termoquímica de matérias orgânicas a temperaturas superiores a 300 °C, na ausência de oxigênio. Porém, a fase líquida produzida apresenta algumas limitações na sua utilização direta como combustível, que podem ser contornadas através de várias tecnologias, que incluem a co-pirólise. Este processo promove a pirólise, em simultâneo, de duas ou mais matérias-primas em proporções diversas, viabilizando a produção de um bio-óleo com propriedades melhoradas.

Neste trabalho, usaram-se amostras de pinhas e de macroalgas *Laminaria digitata*, tendo-se começado pela caracterização destas matérias-primas. Seguidamente, estudou-se a influência da temperatura nos produtos resultantes da pirólise de pinhas a quatro temperaturas de *set-point* distintas (450, 550, 650 e 750 °C), de forma a determinar a temperatura que possibilita a obtenção do máximo rendimento da fase líquida. Verificou-se que o rendimento do bio-óleo atingiu o seu valor mais elevado (39,91 %) à temperatura de *set-point* de 650 °C, pelo que o seguinte estudo de co-pirólise foi realizado nessas condições de temperatura. Os ensaios de pirólise originaram bio-óleos com valores de pH entre os 3,03 e os 3,44 e valores de poder calorífico superior (PCS) entre os 10,36 e os 15,86 MJ/kg. Os carbonizados da pirólise apresentaram resultados de PCS compreendidos numa gama entre os 28,83 e os 31,66 MJ/kg. Por sua vez, a análise aos gases não condensáveis evidenciou um aumento da quantidade de cada gás produzido (CO₂, CO, H₂ e CH₄) com o aumento da temperatura. Seguidamente, investigou-se a co-pirólise de pinhas com macroalgas *Laminaria digitata*, variando a percentagem mássica de macroalga na mistura entre os 10 % e os 50 %, e também a pirólise de apenas macroalgas. Estes ensaios de co-pirólise decorreram à temperatura de *set-point* de 650 °C e revelaram que os rendimentos das fases gasosa (37,27 - 38,87 %) e sólida (31,55 - 32,32 %) registaram um ligeiro incremento com o aumento do teor de macroalgas na mistura. Contrariamente, o rendimento da fase líquida diminuiu (31,18 - 28,81 %). Após a análise dos produtos obtidos, concluiu-se que a co-pirólise de *Laminaria digitata* com pinhas proporcionou bio-óleos com pH mais elevados (3,15 – 4,65) comparativamente aos obtidos nos bio-óleos da pirólise de pinhas. No entanto, verificou-se que o PCS desses bio-óleos decresceu quando o teor de macroalga na mistura aumentou. Relativamente ao carbonizado, este poderá apresentar potencialidades para vir a ser utilizado na remediação de solos, embora esta possibilidade tenha de ser mais explorada, após uma análise detalhada das suas propriedades.

Palavras-chave: Pirólise, Biomassa, Bio-óleo, Carbonizado, Co-pirólise, Pinhas, Macroalgas, *Laminaria digitata*

Abstract

Currently, the various environmental problems associated with the use of fossil fuels have motivated the search for sustainable energy alternatives to mitigate climate change. Biomass has gained attention due to its potential as an alternative to fossil fuels. One of the main conversion processes is pyrolysis, which produces three different products - bio-oil, char and non-condensable gases - through the thermochemical decomposition of organic materials at temperatures above 300 °C in the absence of oxygen. However, the liquid phase produced has some limitations regarding its direct use as a fuel, which can be overcome by various technologies such as co-pyrolysis. This process promotes the simultaneous pyrolysis of two or more raw materials in different proportions, allowing the production of a bio-oil with improved properties.

In this work, samples of pine cones and macroalgae *Laminaria digitata* were used and the characterisation of these raw materials was first carried out. The influence of temperature on the products obtained from the pyrolysis of pine cones was studied at four different set-point temperatures (450, 550, 650 and 750 °C), in order to determine the temperature that allows the production of the maximum liquid yield. The bio-oil yield reached its highest value (39.91 %) at the set-point temperature of 650 °C, so the following co-pyrolysis study was carried out under these temperature conditions. The bio-oils presented pH values between 3.03 and 3.44 and the HHV determination showed that these products exhibited values between 10.36 and 15.86 MJ/kg. The chars presented results of HHV comprised in a range between 28.83 and 31.66 MJ/kg. The analysis of the non-condensable gases showed an increase in the amount of each gas produced (CO₂, CO, H₂ and CH₄) with the increase in temperature. Finally, the co-pyrolysis process of pine cones with macroalgae *Laminaria digitata* was investigated, varying the content of macroalgae in the mixture between 10 % and 50 %, as well as the pyrolysis of macroalgae alone. These co-pyrolysis tests were carried out at a set-point temperature of 650 °C and revealed that the yield of the gaseous (37.27 – 38.87 %) and solid (31.55-32.32 %) phases increased slightly with increasing macroalgae content, whereas the yield of the liquid phase decreased (31.18 - 28.81 %). After analysing the products obtained, it was concluded that the co-pyrolysis of *Laminaria digitata* with pine cones allowed the production of bio-oils with higher pH (3.15 - 4.65) compared to the liquid phases from pine cone pyrolysis. However, the HHV of these bio-oils decreased when more macroalgae were added to the mixture. The chars may have the potential to be used in soil remediation, although this possibility needs to be further investigated after a detailed analysis of their properties.

Keywords: Pyrolysis, Biomass, Bio-oil, Char, Co-pyrolysis, Pine cones, Macroalgae, *Laminaria digitata*

Índice geral

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Enquadramento - Situação energética atual	1
1.2. Temas e objetivos do projeto	2
1.3. Organização da dissertação	3
Capítulo 2 - Biomassa	5
2.1. Definição e tipos de biomassa	5
2.2. Caracterização da biomassa	7
2.3. Biomassas em estudo: pinhas e macroalgas	8
2.4. Processos de conversão da biomassa	11
Capítulo 3 - Pirólise	13
3.1. Produtos da pirólise	13
3.2. Tipos de pirólise	15
3.3. Parâmetros que influenciam a pirólise	16
3.4. Tipos de reatores de pirólise	21
3.5. Estudos de pirólise usando a pinha como biomassa	22
Capítulo 4 - Co-pirólise	25
4.1. Mecanismo de co-pirólise	25
4.2. Co-pirólise de pinhas com outras matérias-primas	27
4.3. Co-pirólise de algas com outras matérias-primas	27
Capítulo 5 - Metodologia Experimental	29
5.1. Preparação da amostra	29
5.2. Caracterização das amostras	30
5.3. Descrição da instalação e procedimento experimental	31
5.3.1. Condições de operação durante os ensaios de pirólise	35
5.4. Caracterização dos produtos obtidos no processo de pirólise	35
Capítulo 6 - Resultados e Discussão	37
6.1. Caracterização das amostras	37
6.1.1. Análises próxima e última e PCS	37
6.1.2. Análise termogravimétrica	40
6.2. Pirólise de pinhas. Estudo da influência da temperatura nos produtos da pirólise	42
6.2.1. Avaliação da influência da temperatura no rendimento dos produtos obtidos no processo de pirólise	43

6.2.2	Análise dos produtos da pirólise de pinhas: carbonizado, bio-óleo e gases não condensáveis.....	45
6.3	Co-pirólise de pinhas e macroalgas	51
6.3.1	Avaliação da influência da adição de macroalgas no rendimento dos produtos obtidos no processo de co-pirólise	51
6.3.2	Análise dos produtos resultantes da co-pirólise de pinhas e de macroalgas: carbonizado, bio-óleo e gases não condensáveis	55
Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro.....		65
Referências bibliográficas.....		67
Anexos.....		77
Anexo A – Análise Próxima		77
A.1	Determinação do teor de humidade	77
A.2	Determinação do teor de cinzas	78
A.3	Determinação do teor de voláteis.....	79
Anexo B – Determinação do Poder Calorífico Superior		83
Anexo C – Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF).....		85
C.1	Método e Principais Conceitos Teóricos.....	85
C.2	Espectros de Fluorescência	85
Anexo D – Determinação do pH do bio-óleo		89

Índice de figuras

Figura 2.1 - Esquema representativo dos diferentes tipos de biomassa. Adaptado de [12].	6
Figura 2.2 - a) Imagem ilustrativa de uma pinha; b) esquema representativo das partes constituintes de uma pinha. Adaptado de [25].	9
Figura 2.3 Macroalgas Laminaria Digitata [29].	10
Figura 2.4 - Principais processos de conversão de biomassa.	11
Figura 3.1 - Representação gráfica ilustrativa do efeito do caudal do gás de arraste nos rendimentos dos produtos da pirólise. Adaptado de [50].	18
Figura 4.1 - Esquema representativo do processo de co-pirólise da biomassa [3].	26
Figura 5.1 - a) Mistura de pinhas (amostra); b) Fração da mistura de pinhas trituradas com tamanho de partícula entre 1 e 4 mm.	29
Figura 5.2 - Esquema da instalação experimental de pirólise e respetiva legenda.	32
Figura 5.3 - Variação da temperatura de set-point (Tset) e da temperatura no interior do reator (Ti) ao longo do tempo de um dos ensaios realizados.	33
Figura 6.1 - Perfis das curvas de DTG e de TG a) Pinhas; b) Macroalgas.	41
Figura 6.2 - Produtos obtidos através do processo de pirólise: a) Carbonizado (fase sólida); b) Bio-óleo (fase líquida).	43
Figura 6.3 - Rendimentos dos produtos obtidos em função da temperatura final no interior do reator.	44
Figura 6.4 - Gás produzido e PCS do gás produzido em função da temperatura final no interior do reator.	48
Figura 6.5 - Variação do volume de cada um dos principais gases analisados (H ₂ , CO ₂ , CO e CH ₄) em função do tempo para cada temperatura no interior do reator.	50
Figura 6.6 - Rendimentos dos produtos obtidos (fase líquida, sólida e gasosa) em função do teor de macroalga na mistura.	52
Figura 6.7 - Espetros de fluorescência da amostra de carbonizado correspondentes à co-pirólise de pinhas/macroalgas na proporção de 50/50 pelos perfis PW1 (azul) e PW3 (vermelho).	58
Figura 6.8 - Gás produzido e PCS do gás produzido em função do teor de macroalgas na mistura.	62
Figura B.1 - Equipamento para determinação do poder calorífico superior.	84

Figura C.1 -Espetros de fluorescência da amostra de carbonizado correspondentes à pirólise de pinhas (100%) pelos perfis PW1 (azul) e PW3 (vermelho)..... 86

Figura C.2 - Espetros de fluorescência da amostra de carbonizado correspondentes à pirólise de macroalgas (100%) pelos perfis PW1 (azul) e PW3 (vermelho)..... 87

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Valores da análise próxima, do PCS e da análise última correspondentes à mistura das partes constituintes da pinha. Adaptado de [25].	10
Tabela 3.1 - Resumo das principais condições de operação para os processos de pirólise flash, rápida e lenta. Adaptado de [42].	15
Tabela 6.1 - Resultados das análises próxima e última e do PCS do presente trabalho assim como os valores determinados por Boutaieb et al.[25] e por Wu et al.[66].	38
Tabela 6.2 - Resultados das análises próxima e última e do PCS do presente trabalho. Apresentam-se também resultados obtidos por Yanik et al. [70].	39
Tabela 6.3 - Resultados da análise próxima e do poder calorífico superior do carbonizado obtido para cada ensaio de pirólise de pinhas realizado a diferentes temperaturas.	46
Tabela 6.4 - Resultados do pH, do poder calorífico superior e da massa volúmica do bio-óleo obtido para cada temperatura	47
Tabela 6.5 - Valores relativos aos rendimentos dos produtos resultantes dos ensaios realizados no presente estudo e respetivos rendimentos teóricos para cada teor de macroalga presente na mistura.	53
Tabela 6.6 - Resultados da análise próxima e do poder calorífico superior do carbonizado obtido para cada ensaio com incorporação de diferentes teores de macroalgas.	56
Tabela 6.7 - Resultados do pH, do poder calorífico superior e da massa volúmica das amostras de bio-óleo obtido para cada ensaio com incorporação de diferentes teores de macroalgas.	60

Nomenclatura

Lista de siglas e acrónimos

CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

HHV – *High Heating Value*

IFN6 – 6º Inventário Florestal Nacional

ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

LABORIS – Núcleo de Investigação em Sistemas de Teste

NBIN - Núcleo de Biomateriais e Nanotecnologia

NEPA - Núcleo de Energia, Processos e Ambiente

PCS – Poder Calorífico Superior

PCS_{CH_4} – Valor de PCS relativo ao gás CH_4

PCS_{CO} - Valor de PCS relativo ao gás CO

PCS_{H_2} - Valor de PCS relativo ao gás H_2

TG - Análise termogravimétrica

TG-MS - Análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massa

WEO - *World Energy Outlook*

XRF – Fluorescência de raios-X

Lista de símbolos

dp – Dimensões partículas

T_i - Temperatura final no interior do reator

T_{set} - Temperatura correspondentes ao *set-point* do controlador

w_i – Percentagem mássica da biomassa na mistura

x_{CO} , x_{H_2} , x_{CH_4} – frações volúmicas relativas aos gases presentes na mistura: CO , H_2 e CH_4 , respetivamente

x_i – Rendimento do produto da pirólise da biomassa em separado

y – Rendimento teórico

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Enquadramento - Situação energética atual

Atualmente, os diversos problemas ambientais associados à utilização de combustíveis fósseis têm motivado a procura por alternativas sustentáveis e eficientes de energia. O relatório *World Energy Outlook* (WEO) emitido em 2019 revelou que a procura de energia deverá aumentar, anualmente, 1,3 % até 2040, caso as tendências energéticas, a nível mundial, se mantenham [1]. No mesmo ano em que se emitiu esse relatório, estimou-se que a utilização de combustíveis fósseis resultou na emissão de 34,169 biliões de toneladas de dióxido de carbono [2], o que contribuiu para o agravamento das alterações climáticas assim como para a destruição da camada de ozono [3]. Por esta razão, é imperativo agir no sentido de minimizar a pegada de carbono gerada pelo Ser Humano, em particular, através da implementação de energias renováveis.

A transição energética é um tema muito atual e pertinente, tendo em conta a urgência para reduzir as emissões de gases poluentes e, consequentemente, mitigar as alterações climáticas. Este tema consiste na substituição das atuais fontes energéticas por fontes mais sustentáveis, tendo sido registados, na atualidade, alguns avanços positivos neste sentido: em 2018, a produção de biocombustíveis aumentou para 154 biliões de litros e, aproximadamente, 1/10 do fornecimento de energia primária mundial proveio da bioenergia [1]. A bioenergia corresponde aos tipos de energia resultantes da conversão de biomassa disponível de forma renovável, sendo de notar que a matéria orgânica proveniente, por exemplo, de culturas agrícolas, de resíduos urbanos, de estrume e de algas apresenta um potencial energético significativo, pelo que constitui uma fonte de biomassa para a produção de combustíveis. A bioenergia permite o fornecimento de eletricidade, pode ser utilizada em processos de aquecimento e de arrefecimento e, tal como anteriormente mencionado, possibilita a produção de biocombustíveis [4]. Os biocombustíveis constituem uma alternativa aos combustíveis fósseis e contribuem para a melhoria da qualidade do ar, minimizam a emissão de gases de efeito de estufa assim como possibilitam o alcance de segurança e independência energética [5].

A nível mundial, o setor dos *pellets* de madeira constitui uma das áreas de bioenergia com um crescimento mais significativo, tendo sido registado um total de produção global correspondente a 40,5 milhões de toneladas no ano de 2019. À semelhança dos *pellets*, o carvão vegetal também apresenta valores de produção global consideráveis, que rondam os 53,6 milhões de toneladas [6][7]. Por sua vez, a agricultura desempenha também um importante

papel no ramo da bioenergia, tendo em conta que contribuirá para o aumento da sua aplicação futura, a biomassa tem conquistado notoriedade graças ao potencial que apresenta, particularmente, para produção de eletricidade, de biocombustíveis para abastecimento de veículos e de produtos bioquímicos de valor acrescentado [2]. Nos últimos anos, tem-se registado um número significativo de pesquisas no âmbito da energia de biomassa, o que se poderá dever ao facto da biomassa constituir, a nível mundial, uma das maiores fontes energéticas [3].

1.2. Temas e objetivos do projeto

O trabalho desenvolvido na presente dissertação de mestrado decorreu no CIETI (Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial), mais especificamente no grupo NEPA (Núcleo de Energia, Processos e Ambiente), ao longo do ano letivo 2022/2023. O CIETI é um grupo de investigação do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) e tem como principal objetivo a realização de projetos de investigação que promovam a inovação na indústria, possibilitando a integração dos alunos do ISEP nesses trabalhos. Atualmente, existem três grupos de trabalho: o NEPA associado aos temas de energia, processos e ambiente, o NBIN cujo foco são os biomateriais e as nanotecnologias e, por fim, o LABORIS no âmbito dos laboratórios remotos e sistemas de teste e depuração.

No presente trabalho, efetuaram-se ensaios de pirólise de uma mistura de pinhas (mistura constituída por pinhas provenientes de Pinheiro Bravo e de Pinheiro Manso na proporção de 50/50) com o intuito de estudar a influência da temperatura no rendimento e nas propriedades dos produtos obtidos, nomeadamente do bio-óleo, do carbonizado e dos gases não condensáveis. Assim, realizaram-se ensaios a quatro temperaturas de *set-point* distintas (450, 550, 650 e 750 °C), de modo a aferir as condições de temperatura que possibilitam a produção do rendimento máximo da fase líquida resultante do processo de pirólise.

Seguidamente, investigou-se o processo de co-pirólise das pinhas com adição de diferentes teores de macroalga *Laminaria digitata* (teores de macroalgas entre os 10 % e os 50 %) e estudou-se também a pirólise apenas de macroalgas. Estes ensaios de co-pirólise foram conduzidos à temperatura que possibilitou o rendimento mais elevado da fase líquida no estudo da influência da temperatura.

Previamente à realização dos ensaios de pirólise, procedeu-se à caracterização das biomassas (pinhas e macroalgas) através da realização da análise próxima e da análise última. Determinou-se o poder calorífico superior (PCS) e efetuou-se também uma análise termogravimétrica às biomassas em estudo.

1.3. Organização da dissertação

No presente trabalho, o processo de pirólise é aplicado com o intuito de valorizar biomassa lenhocelulósica e macroalgas. A dissertação encontra-se dividida em capítulos, perfazendo um total de 7 capítulos.

No **Capítulo 1**, apresenta-se uma breve contextualização do trabalho tendo em conta a situação energética atual, os temas e os objetivos do projeto.

Seguidamente, no **Capítulo 2**, abordam-se conceitos gerais sobre biomassa, apresenta-se uma breve abordagem das principais ocupações florestais em Portugal, explica-se a constituição das pinhas, no que concerne ao teor de celulose, hemicelulose e lenhina, e referem-se ainda os resultados relativos à análise próxima, à análise última e ao poder calorífico superior desta biomassa. Assim, é possível compreender a potencialidade da pinha enquanto matéria-prima em processos de pirólise. Neste capítulo, explicam-se ainda, de forma sucinta, os principais processos de conversão térmica.

Por sua vez, no **Capítulo 3**, o processo de pirólise é introduzido através da explicação dos principais conceitos associados ao tema, nomeadamente os produtos resultantes do processo, os principais tipos de pirólise e de reatores pirolíticos. Neste capítulo, os parâmetros que influenciam esta tecnologia de conversão apresentam particular destaque e faz-se ainda uma breve revisão bibliográfica de estudos desenvolvidos no âmbito da pirólise.

Os principais objetivos do processo de co-pirólise são apresentados no **Capítulo 4**. Abordam-se também alguns trabalhos desenvolvidos no âmbito deste processo de conversão.

No **Capítulo 5**, descreve-se a metodologia experimental do trabalho, no que concerne à caracterização e preparação das amostras e ao procedimento experimental adotado nos ensaios de pirólise. Especifica-se ainda a caracterização efetuada aos produtos resultantes do processo de pirólise.

No **Capítulo 6**, apresenta-se a discussão dos valores resultantes das análises de caracterização das amostras. Seguidamente, discutem-se os resultados obtidos no estudo da influência da

temperatura no processo de pirólise de pinhas e nos ensaios de co-pirólise de pinhas e macroalgas.

Por fim, o **Capítulo 7**, é dedicado às principais conclusões do trabalho desenvolvido e à apresentação de sugestões para trabalho futuro.

Capítulo 2 - Biomassa

2.1. Definição e tipos de biomassa

A biomassa é uma das fontes de energia mais antigas utilizada pelo ser humano, sendo definida como matéria orgânica de origem biológica, não fóssil e renovável, que pode ser utilizada como matéria-prima em diversas indústrias, nomeadamente no setor alimentar, farmacêutico e químico [8]. A biomassa constitui uma alternativa aos combustíveis fósseis, podendo ser sujeita a um processo de conversão para a geração de energia ou empregue na produção de biocombustíveis. Contudo, a produção de energia a partir de biomassa é um tema que gera alguma controvérsia, tendo em conta que as opiniões divergem no que diz respeito a ocupação de terrenos férteis para desenvolvimento de culturas energéticas, ao invés, do uso desses terrenos para produção de bens alimentares [9], por esta razão os biocombustíveis de segunda geração estão a adquirir maior destaque [10].

Os aspetos positivos da biomassa residem no facto de apresentar eficiência energética significativa, baixo custo de aquisição, constituir uma forma de aproveitamento sustentável de resíduos que, de outro modo, seriam apenas descartados, além de consistir numa interessante fonte de energia renovável [11] e poder ser convertida em diferentes tipos de combustíveis ao contrário do que acontece com as restantes energias sustentáveis [3]. Contudo, a energia de biomassa apresenta também alguns aspetos negativos, nomeadamente o facto de, durante o processo de combustão, ocorrer libertação de dióxido de carbono e também devido à sua disponibilidade limitada em algumas circunstâncias. Além disso, a biomassa degrada-se facilmente, possui um teor de humidade significativo e exhibe baixa densidade energética [9].

Os diferentes tipos de biomassa podem ser classificados em dois grupos principais: um dos grupos abrange a biomassa proveniente de plantas e de animais e o outro grupo engloba a biomassa proveniente de resíduos, designando-se, cada grupo, por biomassa primária e por biomassa residual, respetivamente [12]. Na Figura 2.1, apresentam-se, de forma sucinta, os principais tipos de biomassa agrupados de acordo com a classificação anteriormente mencionada.

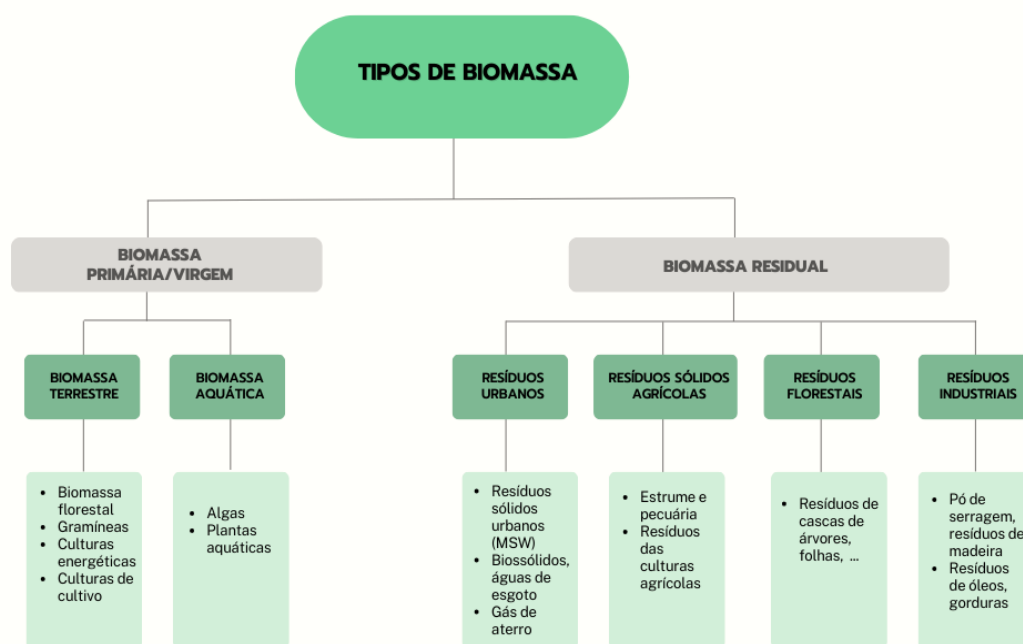


Figura 2.1 - Esquema representativo dos diferentes tipos de biomassa. Adaptado de [12].

Estima-se que, no ano de 2050, a biomassa lenhocelulósica seja uma fonte energética com utilização considerável, tendo em conta que este tipo de biomassa constitui uma opção atrativa para a produção eficiente de biocombustíveis [13]. De acordo com os processos aplicados, as finalidades requeridas e as variedades de matérias-primas utilizadas, a conversão de biomassa resulta na produção de combustíveis líquidos, gasosos ou apresentados sob a forma de carbonizados [1].

Biomassa florestal

A biomassa florestal representa um recurso renovável que permite reduzir a utilização de combustíveis fósseis e, tal como a sua designação sugere, diz respeito a matéria orgânica proveniente de zonas florestais, cuja utilização deverá ser controlada de forma a não constituir uma ameaça ao ecossistema. Este tipo de biomassa, além de possibilitar a produção de energia, apoiando a transição energética, auxilia o setor económico das zonas rurais e contribui para a redução da ocorrência de incêndios nas áreas florestais [14] [15].

De forma a minimizar a ocorrência de incêndios em Portugal durante os períodos mais secos e quentes do ano, em particular na altura do verão, procede-se à colheita da biomassa residual florestal aquando da limpeza desses locais. Na produção de materiais à base de madeira, os resíduos florestais não são aproveitados devido ao reduzido valor que apresentam, pelo que a

não remoção desses componentes, poderá favorecer a ocorrência de incêndios com consequências negativas a diversos níveis, em particular para a população residente no local, para o ambiente e ainda terão um elevado impacto económico [16]. A utilização de biomassa florestal em processos termoquímicos e em bioquímicos atribui uma finalidade aos resíduos e, em simultâneo, auxilia na manutenção e limpeza das zonas florestais, que a nível nacional representam uma área significativa do território e cuja preservação deve ser assegurada.

2.2.Caraterização da biomassa

A biomassa lenhocelulósica engloba biomassa florestal, colheitas energéticas assim como resíduos de culturas agrícolas, sendo que, a nível bioquímico, apresenta hemicelulose, celulose e lenhina na sua composição, registando valores correspondentes a 20-40 % m/m, 35-55 % m/m e 10-25 % m/m, respetivamente [13]. É importante salientar que, tal como espectável, a composição química varia consoante o tipo de biomassa e influencia o comportamento revelado aquando da pirólise [17]. De acordo com um estudo desenvolvido por Yang et al. focado na pirólise de biomassa, a hemicelulose decompõe-se em primeiro lugar, numa gama de temperaturas correspondente a 220-315 °C, seguidamente, a celulose inicia a sua decomposição numa faixa entre os 315 °C e os 400 °C. Por sua vez, a lenhina degrada-se, de forma lenta [18], a partir de temperaturas de cerca de 100 °C até 900 °C.

Tripathi et al. constataram que, embora a lenhina e a celulose contribuam para a produção de carbonizado, a formação deste produto sólido da pirólise é favorecida quando se utiliza biomassa com teor de lenhina superior ao de celulose [19]. A mesma conclusão foi expressa por Demirbas et al., no seu trabalho publicado no âmbito da pirólise de resíduos agrícolas, onde observou que a biomassa com um conteúdo mais elevado em lenhina do que em celulose origina num maior rendimento de carbonizado, comparativamente à matéria-prima cujo teor em lenhina é mais reduzido do que a quantidade presente de celulose [20]. No entanto, a lenhina revela um processo complexo no que concerne à degradação térmica, decompondo-se numa faixa de temperatura considerável resultante das diferentes estabilidades térmicas dos seus grupos funcionais de oxigénio, tal como referido por Brebu et al., que explicaram também que a qualidade e o rendimento dos produtos obtidos no processo de pirólise são influenciados pela degradação térmica da lenhina que varia de acordo com fatores como a temperatura de reação e o teor de humidade, por exemplo [21]. O teor de humidade presente na composição da

biomassa variará de acordo com o tipo de matéria-prima, a título de exemplo, a casca de arroz apresenta, habitualmente, um teor entre os 7 e os 10 % de humidade, valores consideravelmente superiores são apresentados pelo Jacinto-de-água, cuja humidade pode atingir um teor superior a 90 % [12].

A determinação do teor de humidade, de cinzas, de material volátil e de carbono fixo da biomassa é realizada através da análise próxima. Por sua vez, os elementos carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N) e enxofre (S) presentes na amostra podem ser quantificados através da realização da análise última. Além disso, a biomassa também pode ser caracterizada através da determinação do poder calorífico, que corresponde à quantidade de calor libertado por unidade de massa ou por unidade de volume de combustível aquando da sua combustão.

2.3 Biomassas em estudo: pinhas e macroalgas

Pinhas

O mais recente Inventário Florestal Nacional (IFN6 – 6º Inventário Florestal Nacional) realizado em 2015 concluiu que os espaços florestais cobrem 6,1 milhões de hectares do território de Portugal continental e que se registou um aumento da área florestal de 59 mil hectares em comparação com a data da última avaliação. A principal ocupação florestal é constituída por árvores cuja função é produzir cortiça, nomeadamente os sobreirais e os azinhais, sendo que este conjunto de árvores representa 1/3 da floresta. Por sua vez, os pinhais constituem a segunda maior ocupação florestal apresentando uma área que ultrapassa os 900 mil hectares. Este inventário florestal revelou que a área de pinheiro manso aumentou em Portugal, ao contrário da diminuição registada pelo pinheiro-bravo, e divulgou também um aumento dos valores de biomassa lenhosa e de carbono armazenado em espécies vivas em espaços florestais, devido maioritariamente à modificação da composição específica da floresta [22]. É importante salientar que o Inventário Florestal Nacional é realizado a partir de uma recolha de dados, realizada a cada 10 anos, através de medições da vegetação e da captação de imagens aéreas, o que permite produzir estatísticas sobre o estado e a condição dos recursos florestais em Portugal assim como possibilita a monitorização dos espaços [23].

No presente trabalho, a pinha constitui a biomassa em estudo que será utilizada como principal matéria-prima nos processos de pirólise realizados, as suas partes constituintes e o seu aspeto encontram-se representados na Figura 2.2. Durante o outono, uma grande quantidade de pinhas cai dos pinheiros, sendo que as suas sementes (pinhões) são libertadas durante períodos secos e quentes, condições que propiciam a abertura das pinhas, convém referir que esta matéria-prima é, tradicionalmente, utilizada, em decorações e em lareiras [13].

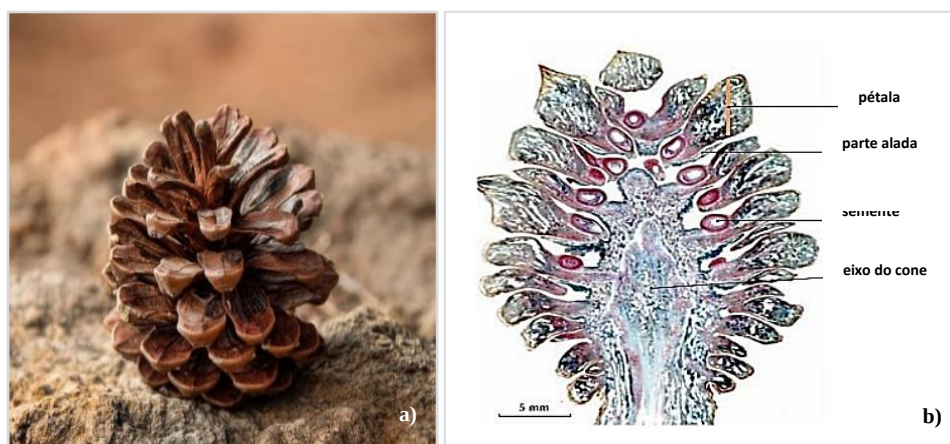


Figura 2.2 - a) Imagem ilustrativa de uma pinha; b) esquema representativo das partes constituintes de uma pinha. Adaptado de [25].

As pinhas correspondem a biomassa lenhocelulósica florestal constituída, maioritariamente, por hemicelulose, celulose e lenhina em valores compreendidos entre 35-38 %, 33-37 % e 23-25 % (m/m base seca), respetivamente [24], revelando potencial para serem aplicadas em *pellets* ou convertidas em biocombustíveis como bio-óleo e gás de síntese [13][25]. No que concerne ao teor de humidade e ao de cinzas, a pinha regista valores de 9,3 % e de 0,87 % (base seca), respetivamente. Por sua vez, um trabalho de investigação realizado por Brebu et al. aferiu que o conteúdo de carbono e de matéria volátil presente nesta matéria-prima regista valores de 42,62 %m/m (base seca) e 77,8 %m/m (tal qual recebido), respetivamente [26].

Num estudo conduzido por Boutaieb et al. foi possível concluir que a pinha revela potencial para ser empregue em processos de pirólise, uma vez que regista um poder calorífico superior (PCS) e um teor de voláteis elevados. Contrariamente, o conteúdo de cinzas foi baixo. Os valores das análises próxima e última e do PCS da pinha encontram-se na Tabela 2.1 [25].

Tabela 2.1 - Valores da análise próxima, do PCS e da análise última correspondentes à mistura das partes constituintes da pinha. Adaptado de [25].

Análise Próxima (% m/m)				PCS (MJ/kg)	Análise Última (% m/m)				
Humidade	Cinzas	Voláteis	Carbono Fixo		C	H	N	S	O
8,00	0,40	80,96	10,64	18,1	52,00	5,95	0,19	0,00	41,85

Macroalgas

As algas marinhas constituem uma interessante matéria-prima para a produção de energia, tendo em conta as características atraentes que apresentam, nomeadamente, uma eficiência fotossintética significativa, taxa rápida de reprodução/crescimento, a sua elevada capacidade de adaptação, facilidade de cultivo, disponibilidade, entre outros. Embora esta biomassa apresente uma composição distinta da biomassa lenhocelulósica existente na zona terrestre, as macroalgas apresentam também

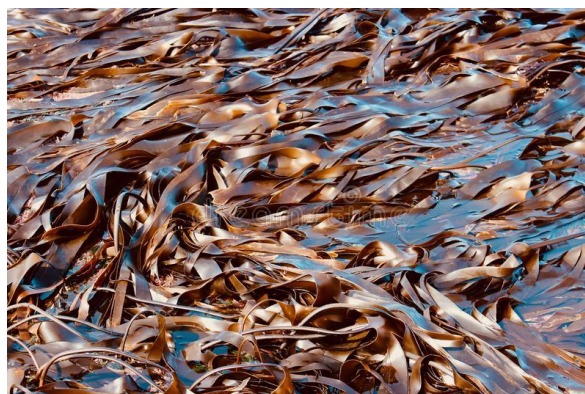


Figura 2.3 Macroalgas *Laminaria Digitata* [29].

caraterísticas que as tornam adequadas para utilização no processo de pirólise [10][27]. A sua composição inclui proteínas, polissacarídeos solúveis e compostos gordos. As algas marinhas revelam potencial para serem aplicadas em biocombustíveis de terceira geração [28]. Na Figura 2.3, apresenta-se uma imagem das macroalgas em estudo na presente dissertação: *Laminaria digitata* [29]. Esta macroalga castanha apresenta manitol, laminarina, fucoidano e ácido algínico como componentes estruturais maioritários, este último constitui o maior polissacarídeo presente [30].

Comparativamente à biomassa terrestre, as algas conseguem produzir biomassa (por hectare) em maior quantidade [31], no entanto, o teor elevado de cinzas constitui uma limitação à utilização desta biomassa na produção de biocombustíveis e de químicos, tendo em conta os problemas de incrustações que podem surgir [10]. O teor significativo de humidade inerente à proveniência do cultivo destas algas no meio aquático, traduz-se num maior consumo de energia na secagem e em bio-óleo com conteúdo aquoso considerável, além disso a biomassa de macroalgas revela um PCS inferior ao apresentado pela biomassa lenhocelulósica. No que

concerne à composição bioquímica, estas algas apresentam, maioritariamente proteínas, lípidos e carboidratos [32]. As macroalgas são utilizadas, por exemplo, em processos de tratamento de água residuais, em produtos farmacêuticos e químicos, além de serem aplicadas em bens alimentares [33], constituindo uma fonte renovável bastante apelativa para a produção de combustíveis.

Apesar das vantagens das algas marinhas serem diversas, existem também algumas limitações a ter em consideração: a utilização destas algas requer um cultivo intensivo, o que pode resultar em consequências severas ao nível dos ecossistemas marinhos, nomeadamente uma diminuição da biodiversidade existente, modificação dos *habitats* e alterações ao nível da hidrologia e da qualidade da água [5].

2.4. Processos de conversão da biomassa

Os processos termoquímicos e bioquímicos, que permitem a conversão da biomassa em biocombustíveis, estão representados na Figura 2.4. Os processos bioquímicos utilizam bactérias, microrganismos e enzimas para produzir combustíveis líquidos ou gasosos a partir da biomassa como, por exemplo, o bioetanol e o biogás. Por sua vez, os processos termoquímicos incluem as tecnologias de torrefação, combustão, liquefação, gasificação e pirólise.

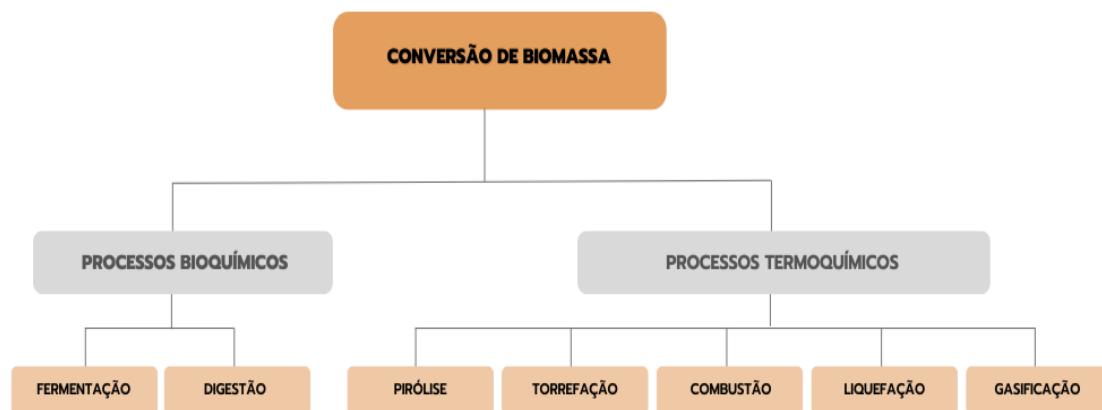


Figura 2.4 - Principais processos de conversão de biomassa.

A torrefação é um processo de tratamento térmico, onde a biomassa é aquecida a temperaturas entre os 200 °C e os 300 °C numa atmosfera inerte, resultando na produção de

sólido torreficado com propriedades hidrofóbicas. Este processo decorre a uma taxa de aquecimento reduzida e permite melhorar as propriedades físicas da biomassa, nomeadamente a minimização da degradação biológica desta matéria-prima, visto que há uma redução do teor de humidade. Na torrefação, produz-se, para além da fase sólida, uma fase líquida e uma gasosa [9][34].

A gasificação envolve a oxidação parcial de biomassa na presença de um agente gasificante, mas em quantidade inferior à estequiometricamente necessária numa combustão. Formam-se três fases, o gás produzido, uma fase líquida e uma sólida. Parâmetros, como a composição química do gás produzido e a eficiência do processo, são influenciados pela escolha e quantidade do agente gasificante [35][36]. Neste processo, utiliza-se uma gama de temperaturas entre os 700 °C e os 900 °C [37].

A liquefação hidrotérmica é um processo de despolimerização térmica que ocorre em condições de temperatura e pressão entre 200-370 °C e entre 50-250 bar, respetivamente, em meio aquoso subcrítico ou supercrítico. Este processo converte biomassa em produtos químicos e biocombustíveis, sendo o bio-óleo o principal produto [38].

A combustão de biomassa ocorre em condições de temperatura entre os 800 °C e os 1000 °C e o teor de humidade na matéria-prima deve ser inferior a 50 %, sendo, frequentemente, necessário realizar um pré-tratamento da biomassa de forma a melhorar a eficiência do processo. Na combustão, obtém-se, sob a forma de calor, a energia química armazenada na biomassa através da queima direta na presença de oxigénio [19].

A pirólise é um processo de decomposição termoquímica da biomassa realizado numa atmosfera isenta de oxigénio e em condições de temperatura, habitualmente, entre os 350 °C e os 700 °C [39], resultando três produtos: bio-óleo, carbonizado e gases não condensáveis. Apesar dos diferentes processos de conversão termoquímica de biomassa existentes, a pirólise tem-se destacado devido ao elevado conteúdo energético apresentado pelo carbonizado e pelo bio-óleo [2]. Este processo será abordado com maior detalhe no **Capítulo 3**.

Capítulo 3 - Pirólise

A pirólise, tal como anteriormente descrito, é um processo de decomposição termoquímica de matérias orgânicas realizado na ausência de oxigénio a temperaturas superiores a 300-400 °C, possibilitando a produção de biocombustíveis com elevada densidade energética a partir da conversão de materiais com baixa densidade [1]. Convém salientar que a atmosfera isenta de oxigénio assegura que não ocorrerá combustão durante o aquecimento da biomassa no processo [19]. Neste processo de conversão, geram-se três produtos distintos: bio-óleo (vapores condensáveis que constituem a fase líquida), carbonizado (fase sólida) e gases não condensáveis (fase gasosa), a partir da decomposição de cadeias poliméricas existentes na biomassa, sendo que a percentagem de cada um destes produtos depende das condições de operação em que se realizam os ensaios [2][25].

A tecnologia de pirólise compreende, inicialmente, uma etapa de remoção da humidade através do aquecimento da biomassa (cerca de 100 °C), o calor fornecido no processo é transferido para o interior das partículas de biomassa. Seguidamente, verifica-se uma libertação de água e de gases com baixa massa molar associada à ocorrência de uma fase de desidratação exotérmica da biomassa em condições de temperatura entre os 100 e os 300 °C. Na etapa seguinte, há a decomposição de moléculas de cadeia longa da biomassa em carbonizado e em gases condensáveis e não condensáveis, nesta fase decorre a pirólise primária (200 – 600 °C). Posteriormente, ocorre a formação de carbonizado e de gases não condensáveis a partir da quebra secundária dos voláteis, podendo haver produção adicional de gases e de carbonizado, no caso de as moléculas de cadeia longa dos gases não condensáveis sofrerem craqueamento resultante de tempos de residência consideráveis [12][19].

3.1. Produtos da pirólise

No processo de pirólise, tal como previamente referido, obtêm-se três produtos diferenciados: bio-óleo, carbonizado e uma fase gasosa. O bio-óleo, correspondente à fase líquida produzida através da pirólise da biomassa, constitui uma mistura de compostos químicos resultantes, maioritariamente, da decomposição da hemicelulose, celulose e lenhina, este produto apresenta uma tonalidade castanha e um odor intenso a fumo [40]. O bio-óleo proveniente de biomassa lenhocelulósica, pode ser usado como fonte de extração de produtos químicos ou como fonte de energia. No entanto, devido ao elevado teor de oxigénio e de

humidade, o bio-óleo não pode ser aplicado de forma direta como combustível, necessitando de tratamento prévio, como por exemplo, hidrodessoxigenação, co-pirólise e craqueamento catalítico [1][3].

No que concerne à fase sólida obtida no processo de pirólise, os carbonizados são formados quando a biomassa é sujeita a temperaturas superiores a 400 °C [12]. Tripathi et al. referiram que o carbonizado apresenta capacidade para ser aplicado no tratamento de solos e de águas contaminadas [19]. Numa investigação desenvolvida no âmbito da co-pirólise de biomassa com polímeros sintéticos, Brebu et al. referiram também que os carbonizados produzidos podem ser empregues, por exemplo, como combustíveis sólidos ou aplicados na produção de carvão ativado, tendo em conta os valores de poder calorífico elevados que apresentam, contrariamente, ao teor de cinzas que é reduzido [26].

Por fim, a fase gasosa produzida na pirólise relaciona-se com a mistura de gases não condensáveis e cuja composição inclui componentes com baixa massa molar, como por exemplo, o dióxido de carbono, o metano, o hidrogénio e o monóxido de carbono [12]. Verma et al. investigaram a produção de biocombustíveis a partir de biomassa e aferiram que os gases não condensáveis obtidos na pirólise, embora constituam um produto pouco atrativo, podem ser aplicados em processos de pré-aquecimento da biomassa. Estes autores referiram ainda que a fase gasosa da pirólise é constituída, maioritariamente, por CO e CO₂ [40]. Fakayode et al. também mencionaram a aplicação do gás produzido como fonte de eletricidade ou de aquecimento [32].

Os rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa resultam do quociente entre a massa de produto obtido correspondente a essa fase e a massa inicial de biomassa utilizada no ensaio de pirólise. As relações matemáticas que permitem calcular os rendimentos dos produtos resultantes da pirólise encontram-se expressas nas Eq. (3.1) a (3.3).

$$\text{Rendimento do Carbonizado (\%)} = \frac{\text{massa do produto sólido obtido}}{\text{massa amostra (biomassa)}} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

$$\text{Rendimento do Bio – óleo (\%)} = \frac{\text{massa do produto líquido obtido}}{\text{massa amostra (biomassa)}} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

$$\text{Rendimento do Gás produzido (\%)} = \frac{\text{massa do produto gasoso obtido}}{\text{massa amostra (biomassa)}} \quad \text{Eq. (3.3)}$$

3.2. Tipos de pirólise

A pirólise pode ser considerada como lenta ou rápida - em inglês *slow pyrolysis* ou *fast pyrolysis*, respetivamente – e pode ainda ser do tipo *flash*. A pirólise lenta corresponde a condições de operação que compreendem tempos de residência elevados, na ordem dos minutos ou superior, e taxas de aquecimento reduzidas com valores compreendidos entre os 0,1 e os 10 °C/s. O carbonizado constitui o principal produto resultante deste tipo de pirólise. Por sua vez, a pirólise rápida é caracterizada por apresentar tempos de residência reduzidos compreendidos entre os 0,5 e os 10 s e taxas de aquecimento que apresentam valores elevados entre os 10 e os 200 °C/s, gerando-se maioritariamente o bio-óleo. Por fim, a pirólise *flash* apresenta tempos de residência de vapor inferiores a 0,5 s, ao contrário das taxas de aquecimento que são significativamente elevadas exibindo valores superiores a 1000 °C/s, o que propicia a formação de compostos voláteis que podem ser recuperados, por exemplo, como bio-óleo. Assim, neste processo atingem-se temperaturas elevadas em períodos reduzidos [2][12] [41][42].

Na Tabela 3.1, apresentam-se, de forma sucinta, as principais condições de operação dos tipos de pirólise anteriormente enumerados.

Tabela 3.1 - Resumo das principais condições de operação para os processos de pirólise flash, rápida e lenta. Adaptado de [42].

Condições de Operação		Pirólise <i>flash</i>	Pirólise rápida	Pirólise lenta
Temperatura (°C)		600-1200	450-850	400-900
Taxa de aquecimento (°C/s)		> 1000	10-200	0,1-10
Tempo médio de residência do vapor (s)		< 0,5	0,5-10	-
Rendimento (% m/m)	Bio-óleo	25-40	60-75	20-40
	Carbonizado	5-15	15-25	25-50
	Gás produzido	50-60	10-20	10-25

Surgiram também tecnologias inovadoras como a pirólise assistida por energia solar e a pirólise assistida por microondas [2].

3.3. Parâmetros que influenciam a pirólise

É fundamental conhecer os parâmetros de operação no processo de pirólise, de forma a operar nas condições mais vantajosas para obtenção dos produtos com a qualidade desejada. A temperatura, a taxa de aquecimento, o caudal do gás de arraste, o teor de humidade assim como as dimensões das partículas da matéria-prima são alguns dos fatores a ter em consideração no processo de pirólise tendo em conta que influenciam o rendimento e as propriedades dos produtos obtidos.

▪ Temperatura

A temperatura a que decorre o processo desempenha um papel importante na tecnologia de pirólise [26], tendo em conta que este parâmetro influencia a taxa de decomposição da matéria-prima, o que se repercute ao nível dos produtos resultantes: os maiores rendimentos da fase líquida e de gás são obtidos quando os processos de pirólise decorrem a temperaturas significativas com valores compreendidos entre os 450 e os 600 °C, tal como referido por Wan Mahari et al. num estudo sobre a valorização de resíduos urbanos [43].

Um processo de pirólise de pinhas realizado a diferentes temperaturas (500 - 800 °C) num reator de leito fixo foi investigado por Boutaieb et al. Estes autores constataram que o aumento da temperatura origina um aumento do rendimento da fase gasosa, contrariamente, o rendimento do carbonizado diminui, sendo de destacar que, em condições de temperatura de 600 °C, o bio-óleo atingiu um valor de rendimento máximo, 37,6 %, e o carbonizado revelou o maior poder calorífico superior [25]. Lam et al. conduziram um estudo sobre a recuperação de resíduos de fruta através de pirólise e concluíram que uma eficiente conversão dos voláteis para produção de bio-óleo é atingida quando se realizam ensaios de pirólise a temperaturas iguais ou superiores a 400 °C [44], o que está coerente com a investigação realizada por Wiggers et al. sobre a influência da temperatura (gama de temperatura entre 450 °C e 600 °C) num processo de pirólise rápida de óleo de soja, onde foi possível aferir que os ensaios deveriam ser realizados a 525 °C, de forma a maximizar a produção da fase líquida [45]. Sirijanusorn et al. também estudaram o efeito da temperatura na pirólise de biomassa, tendo constatado que o rendimento máximo de bio-óleo foi obtido a 555 °C, sendo que a partir desse valor de temperatura e até 700 °C foi notório um decréscimo do rendimento da fase líquida, contrariamente ao rendimento da fase gasosa que sofreu um aumento. Este comportamento poderá ser explicado tendo em conta o craqueamento térmico do vapor de pirólise [46].

▪ **Tempo de residência**

O tempo de residência também é um parâmetro a ter em conta no processo de pirólise, estando habitualmente associado à temperatura a que ocorre o processo. Durak et al. referiram que a utilização de um processo de pirólise *flash* possibilita a maximização do rendimento do bio-óleo, pelo que é necessário operar em tempos de residência curtos com taxas de aquecimento significativas [47]. Um estudo conduzido por Liaw et al. relatou que um aumento do tempo de residência do vapor associado ao aumento de temperatura, traduz-se, por um lado, num decréscimo do rendimento do bio-óleo produzido e, por outro, no aumento de gás produzido [48]. Tripathi et al. estudaram o efeito do tempo de residência e referiram que tempos de residência extensos do vapor aliados à realização de ensaios em condições de temperaturas reduzidas, permitem a formação de carbonizado em quantidade significativa [19].

▪ **Caudal do gás de arraste**

A pirólise realiza-se numa atmosfera isenta de oxigénio, o que é conseguido através da introdução de correntes de gases inertes, nomeadamente de árgon ou de azoto. Os caudais de gás inerte influenciam os produtos obtidos ao nível das suas propriedades e dos respetivos rendimentos, tal como divulgado por Wan Mahari et al., uma vez que estes gases afetam o tempo de residência dos voláteis obtidos, não interferindo, no entanto, nas reações durante o processo de pirólise [43]. Brassard et al. analisaram a pirólise para produção de bio-óleo e carbonizado, tendo aferido que o caudal de gás de arraste apresenta valores, habitualmente, entre 0,19 e 20 L/min, influenciando o tempo de residência do vapor [39]. Um trabalho focado no processo de otimização de um reator de pirólise de parafuso, desenvolvido por Brown et al., constatou que um caudal de azoto de 3,5 L/min permite maximizar o rendimento de bio-óleo, minimizando o rendimento da fase sólida produzida [49]. Conclusões similares foram apresentadas por Sirijanusorn et al. que, num trabalho sobre pirólise de raiz de mandioca, verificaram que 4 L/min seria o caudal mais adequado de azoto no processo de forma a maximizar a produção de bio-óleo, sendo de notar que o aumento desse caudal para 10 L/min traduziu-se numa diminuição do rendimento da fase líquida [46].

Por sua vez, Pütün analisou a influência do caudal de gás de arraste e apurou que o rendimento máximo de bio-óleo foi obtido nas condições em que o caudal de gás de arraste foi de 200 mL/min. Além disso, verificou que este aumento se traduziu numa diminuição do tempo de residência e na remoção rápida dos produtos da pirólise. Consequentemente, registou-se um aumento do rendimento da fase gasosa assim como da fase líquida e a formação de carbonizado foi minimizada, tal como é possível observar na Figura 3.1 [50]. Convém realçar que um aumento significativo do caudal de azoto é prejudicial ao rendimento do bio-óleo, tendo em conta que, quando essa taxa ultrapassa os 200 mL.min⁻¹, os vapores produzidos no processo de pirólise não residem tempo suficiente no sistema de refrigeração e, por isso, a sua condensação revela-se insuficiente, tal como explicado por Mohamed et al. [51].

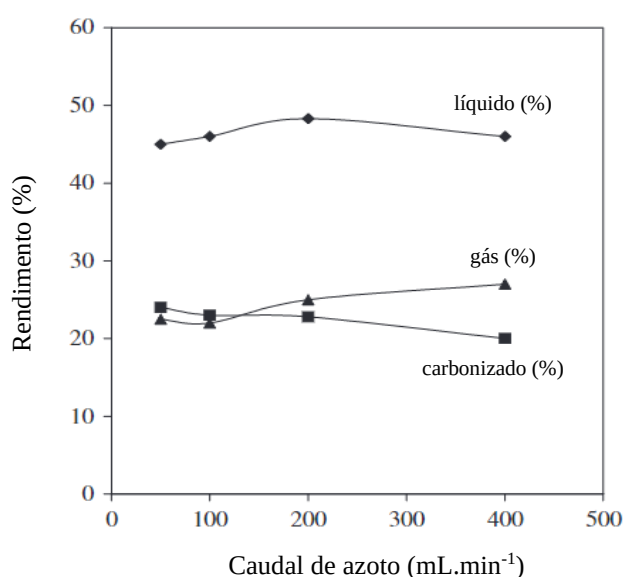


Figura 3.1 - Representação gráfica ilustrativa do efeito do caudal do gás de arraste nos rendimentos dos produtos da pirólise. Adaptado de [50].

▪ Taxa de aquecimento

Por sua vez, a taxa de aquecimento é outro fator importante na tecnologia de pirólise, relacionando-se, evidentemente, com a temperatura a que decorre o processo. As reações de pirólise secundárias são minimizadas quando se utilizam taxas de aquecimento baixas e não há craqueamento térmico da biomassa, o que se traduz numa maior produção de carbonizado. Consequentemente, taxas de aquecimento significativas favorecem as reações de pirólise secundárias e a formação da fase gasosa [19].

Num estudo no âmbito da pirólise de resíduos de biomassa lenhocelulósica, Adrados et al. verificaram que o rendimento do bio-óleo aumenta quando se altera a taxa de aquecimento de 3 °C/min para 20 °C/min, contrariamente, o rendimento de carbonizado diminui nestas condições. A utilização de uma taxa de aquecimento mais elevada (20 °C/min) traduziu-se em rendimentos das fases líquida, sólida e gasosa correspondentes a 33,8 %, 21,3 % e 44,9 % [52]. Aysu et al. também estudaram o efeito da taxa de aquecimento num processo de pirólise de biomassa num reator de leito fixo (taxas de aquecimento em análise: 15, 30 e 50 °C/min) e concluíram que o maior rendimento de bio-óleo foi obtido quando o ensaio decorreu à taxa de 50 °C/min e a 500 °C [53]. Ateş et al. investigaram também o efeito da taxa de aquecimento (valores entre 100 e 700 °C/min), desta vez num processo de pirólise rápida, e constataram que a fase líquida apresentou o maior rendimento nas condições de temperatura de 550 °C e com uma taxa de aquecimento de 500 °C/min [54].

▪ Teor de humidade

O teor de humidade é outro parâmetro em análise e, à semelhança dos anteriores, revela também importância significativa, tendo em conta a influência que a presença de água apresenta nos produtos obtidos na pirólise. Assim, Wang et al. analisaram alguns dos estudos focados nos avanços da pirólise de biomassa, tendo observado que o elevado teor de humidade, proveniente da matéria-prima assim como da água produzida durante o processo de pirólise, origina uma redução do poder calorífico do bio-óleo e resulta na existência de duas fases distintas no líquido produzido (uma fase orgânica e uma fase aquosa), consequentemente, a qualidade do bio-óleo obtido será reduzida [2]. Tripathi et al. estudaram o efeito de alguns parâmetros no processo de pirólise e referiram que a biomassa com teor de humidade significativo constitui uma limitação ao processo, tendo em conta que, nestas condições, há uma redução da taxa de aquecimento e a temperatura de pirólise demora mais tempo a ser atingida. Isto deve-se ao facto de parte da energia térmica concedida ao processo ser empregue na remoção do teor de humidade existente na biomassa, consequentemente, apenas a fração de energia restante poderá ser utilizada para aumentar a temperatura durante o processo [19]. Um estudo sobre o efeito do teor de humidade inicial no rendimento dos produtos da pirólise desenvolvido por Demirbas, concluiu que, quando os teores de humidade inicial são mais significativos, os rendimentos de bio-óleo mais elevados (base seca) registam-se em condições de temperaturas menores (gama de temperatura

entre os 415 °C e os 430 °C). Além disso, este autor observou que, no caso da madeira, a qualidade do bio-óleo produzido é influenciada pela presença de água [55].

Akhtar et al. investigaram os parâmetros que influenciam o rendimento do bio-óleo resultante da pirólise de biomassa e mencionaram que, quando se utiliza biomassa seca e taxas de aquecimento reduzidas, o bio-óleo apresenta uma qualidade superior, comparativamente à utilização de matéria-prima com teor de humidade inicial [56]. Conclusões idênticas foram apresentadas por Vuppaladadiyam et al. que analisaram a conversão de biomassa através de pirólise e referiram que um teor significativo de humidade na biomassa traduz-se na presença elevada de água no bio-óleo, assim como resulta numa diminuição do poder calorífico [57].

▪ **Dimensões das partículas**

Por fim, as dimensões das partículas constituem o último parâmetro em análise: Sirijanusorn et al. concluíram que o rendimento máximo de bio-óleo na pirólise é obtido quando as partículas de biomassa em estudo apresentam dimensões compreendidas entre os 0,250-0,425 mm [46]. De forma oposta, num trabalho desenvolvido por Ateş et al., sobre pirólise rápida, os autores verificaram que a gama de tamanhos de partícula em estudo (partículas com dimensões entre 0,224 e 1,8 mm de diâmetro) não influenciou significativamente os rendimentos de bio-óleo obtidos [54]. Aysu et al., no seu estudo dos efeitos dos parâmetros da pirólise, também constataram que as diferentes dimensões das partículas (gama de tamanhos: 0,150 e 0,85 mm) não interferiram consideravelmente nos rendimentos dos produtos da pirólise. Estes autores referiram ainda que tamanhos de partícula inferiores a 5 mm não influenciam, de forma significativa, a taxa de aquecimento, sendo, por essa razão, possível atingir um aquecimento uniforme com a utilização de amostras com tamanhos de partícula reduzidos [53].

Demirbas investigou o efeito do tamanho das partículas no rendimento do carbonizado e observou que a taxa de aquecimento é mais elevada em partículas de dimensões reduzidas [20]. Aguiar et al. estudaram a influência da temperatura e do tamanho de partícula ($d_p < 300 \mu\text{m}$, $d_p > 800 \mu\text{m}$) num processo de pirólise em leito fixo, tendo constatado que, no que concerne à composição da fase gasosa, apenas o teor de hidrogénio é afetado por ambos os parâmetros em estudo [58].

3.4. Tipos de reatores de pirólise

Os reatores de pirólise apresentam diferentes características que variam de acordo com as configurações do equipamento, possibilitando a obtenção de diferentes rendimentos dos produtos. De seguida, apresentam-se, de forma sucinta, alguns dos principais tipos de reatores de pirólise (reator de leito fluidizado do tipo circulante e do tipo borbulhante, reator de leito fixo e reator de parafuso), sendo de notar que cada tipo de equipamento apresenta vantagens e limitações associadas.

▪ Reator de Leito Fluidizado

O reator de leito fluidizado apresenta características como rápida transferência de calor, transporte térmico considerável no sistema e possibilita um controlo acessível da reação de pirólise, nomeadamente uma facilidade no controlo da temperatura [59]. Os reatores de leito fluidizado possibilitam a reutilização de catalisadores, constituindo, por essa razão, a principal tecnologia para processos de pirólise catalítica de biomassa residual [60]. Frequentemente, este tipo de reatores é utilizado em processos de pirólise rápida ou *flash* podendo ser do tipo borbulhante ou circulante: os reatores de leito fluidizado borbulhante originam rendimentos significativos de bio-óleo e as partículas utilizadas apresentam dimensões entre os 0,5 e os 2 mm. Por sua vez, os reatores do tipo circulante possibilitam um melhor contacto entre o sólido e o gás, graças à mistura resultante das velocidades elevadas do fluido. Porém, os reatores de leito fluidizado circulante são equipamentos mais dispendiosos do que os do tipo borbulhante [57].

▪ Reator de Leito Fixo

Relativamente ao reator de leito fixo, este é consideravelmente simples e corresponde a uma instalação associada a uma fonte de calor que fornece energia para a decomposição da biomassa, que é inserida no interior do reator. Usualmente, circula um gás de arraste inerte que visa fornecer uma atmosfera isenta de oxigénio durante o ensaio, além de contribuir para a remoção dos vapores, o carbonizado mantém-se no reator. Este tipo de instalação apresenta, habitualmente, taxas de aquecimento lentas e tempos de residência do produto consideráveis [12].

Embora o reator de leito fixo seja adequado para estudos experimentais dos parâmetros da pirólise assim como os respetivos produtos, esta configuração apresenta algumas limitações,

nomeadamente a reduzida taxa de aquecimento e a dificuldade de aquecimento uniforme aquando da utilização de quantidades significativas de biomassa, devido ao facto da matéria-prima estar fixa durante o processo [61].

▪ Reator de Parafuso

Por sua vez, o reator de parafuso consiste num equipamento onde há uma alimentação contínua de biomassa ao parafuso, cuja rotação permite o deslocamento dessa biomassa ao longo da zona axial. As resistências presentes na instalação possibilitam o aquecimento da amostra durante o processo. Seguidamente, ocorre a decomposição da biomassa e o carbonizado é recolhido na parte inferior do reator. Convém referir que a velocidade de rotação do parafuso permite controlar o tempo de residência da biomassa na zona de aquecimento [39]. O reator de parafuso apresenta uma construção simples aliada a uma fácil operação do processo [62], no entanto, os custos de manutenção associados à instalação são elevados e o rendimento de bio-óleo produzido é inferior ao obtido em reatores de leito fluidizado [63].

Existem também outras tecnologias aplicadas em processos de pirólise, nomeadamente o reator de cone rotativo, o reator de vácuo, o reator ultra-rápido, o reator ablativo, entre outros.

3.5. Estudos de pirólise usando a pinha como biomassa

A pinha é a biomassa que será utilizada nos processos de pirólise em estudo, porém verificou-se que existe um número reduzido de publicações científicas disponíveis no âmbito do processo de pirólise desta biomassa. Um trabalho desenvolvido nesta área foi realizado por Boutaieb et al. com o intuito de estudar a pirólise de pinhas a diferentes temperaturas (500-800 °C) num reator de leito fixo. Os autores concluíram que a temperatura influencia significativamente a distribuição das fases obtidas no processo: com o aumento da temperatura o rendimento do carbonizado diminuiu de 29,4 % para 20,4 % e o da fase gasosa aumentou de 34,4 % para 44,4 %. O bio-óleo apresentou um rendimento máximo de 37,6 % a 600 °C [25]. Resultados distintos foram obtidos por Brebu et al. que, no ensaio de pirólise de pinha que realizaram a 500 °C, obtiveram um rendimento da fase líquida correspondente a 47,5 % e, ao nível dos rendimentos do carbonizado assim como da fase gasosa, registaram valores de 36,6 % e 15,9 %, respetivamente [26].

A pirólise de pinhas também foi abordada, embora de uma forma distinta dos trabalhos anteriormente referidos, num estudo desenvolvido por Font et al., cujo objetivo era apresentar

modelos cinéticos válidos para o processo de pirólise e de combustão, em diferentes condições de operação: estes autores usaram análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massa (TG-MS). Através da criação destes modelos pretende-se obter uma melhor compreensão do comportamento dos materiais aquando da sua aplicação, por exemplo, em reatores a diferentes temperaturas [64]. Um estudo focado no comportamento da pinha no processo de pirólise, nomeadamente a influência da presença de substâncias não estruturais no processo de pirólise e nos respetivos produtos, foi realizado por Chen et al. Nesta investigação, os autores usaram análise termogravimétrica combinada com a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier [65]. Por sua vez, Wu et al. conduziram ensaios de pirólise de pinha a temperaturas entre 400 e 700 °C, cujo objetivo foi analisar as características de migração de elementos assim como as propriedades dos produtos durante o processo [66].

Capítulo 4 - Co-pirólise

A co-pirólise é uma tecnologia que possibilita a pirólise, em simultâneo, de duas ou mais matérias-primas em proporções diversas realizada em condições inertes, o que poderá viabilizar a melhoria dos produtos obtidos, no que concerne ao seu rendimento e às suas propriedades [1][67]. De acordo com Fakayode et al., a co-pirólise pode ser considerada como um método de melhoramento do bio-óleo, no que se refere à sua viscosidade, índice de acidez, entre outros [32]. Segundo um estudo realizado, onde se analisou a influência da adição de plástico na co-pirólise de biomassa lenhosa, Abnisa et al. constataram que, comparativamente à pirólise apenas dessa biomassa, o poder calorífico do bio-óleo e o rendimento aumentaram [3]. No processo de co-pirólise, juntamente com a biomassa, pode ser empregue uma diversidade de materiais ricos em hidrogénio, nomeadamente plásticos/polímeros sintéticos e pneus [2][28]. Convém referir que o processo de co-pirólise é semelhante ao de pirólise, no que concerne à tecnologia requerida, a classificação de acordo com as condições de operação é também aplicada, o que resulta nas designações de co-pirólise rápida ou lenta [32]. A similaridade entre os processos permite a realização da co-pirólise em instalações de pirólise de biomassa previamente existentes.

Esta tecnologia tem como principais objetivos reduzir os teores de água e de oxigénio, mitigando os problemas de corrosão inerentes à utilização do bio-óleo de forma direta em caldeiras, veículos de transporte e turbinas [32]. A co-pirólise é um processo relativamente simples e económico comparativamente a processos como o hidrotratamento e o craqueamento catalítico, que também possibilitam a melhoria da fase líquida resultante. A co-pirólise revela vantagens consideráveis no que concerne ao aumento do rendimento e das propriedades do bio-óleo, além de possibilitar melhorias na qualidade do carbonizado [1].

4.1. Mecanismo de co-pirólise

O mecanismo de co-pirólise compreende as três etapas ilustradas na Figura 4.1: inicialmente, efetua-se uma preparação das amostras, que são sujeitas a uma trituração/moagem e secagem. Seguidamente, ocorre a fase de co-pirólise que se processa em condições de temperatura, habitualmente, entre os 400 °C e os 600 °C, sendo que a temperatura ótima para obtenção do melhor rendimento de bio-óleo dependerá das características da matéria-prima em análise. Por fim, realiza-se a etapa de condensação para obtenção do bio-óleo [3].

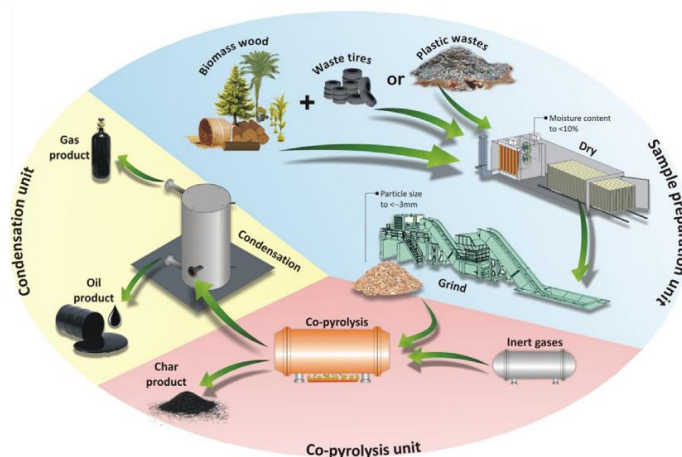


Figura 4.1 - Esquema representativo do processo de co-pirólise da biomassa [3].

À semelhança do processo de pirólise, a co-pirólise é também influenciada, de forma similar, por parâmetros como a temperatura, a taxa de aquecimento, a dimensão das partículas, entre outros.

Os rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa resultam do quociente entre a massa de produto obtido correspondente a essa fase e a massa inicial de biomassa utilizada no ensaio, tal como no processo de pirólise. As expressões matemáticas que possibilitam o cálculo dos rendimentos dos produtos resultantes da co-pirólise encontram-se expressas nas Eq. (3.1) a (3.3) presentes no **Capítulo 3**.

Além dos rendimentos experimentais, é também possível calcular os rendimentos teóricos de cada um dos produtos resultantes do processo de co-pirólise, onde se assume que exista um efeito sinérgico entre as matérias-primas. A relação matemática que expressa o cálculo dos rendimentos teóricos está presente na Eq. (4.1) [28][68].

$$y = \sum_{i=1}^n x_i w_i \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Sendo

- y – Rendimento teórico
- x_i – Rendimento do produto da pirólise de cada biomassa em separado
- w_i – Percentagem mássica da biomassa na mistura
- n – Número de biomassas envolvidas no processo de co-pirólise

Os rendimentos de cada fase têm de ser obtidos nas mesmas condições de operação.

4.2.Co-pirólise de pinhas com outras matérias-primas

À semelhança do que se verificou relativamente ao número de artigos científicos publicados no âmbito do processo de pirólise de pinha, as publicações existentes relativamente à co-pirólise desta biomassa são também escassas. Assim, Brebu et al. investigaram a co-pirólise de pinhas com polímeros sintéticos (polietileno de baixa densidade, polipropileno e poliestireno) a 500 °C. Os autores concluíram que o carbonizado obtido revela potencial para ser utilizado como combustível sólido, devido ao poder calorífico significativo e ao reduzido teor de cinzas que apresenta, e constataram também que o tipo de polímero utilizado na mistura influencia a composição do bio-óleo. Adicionalmente, verificaram que a adição dos polímeros resultou num aumento dos rendimentos das fases líquida e gasosa [26].

4.3.Co-pirólise de algas com outras matérias-primas

Um estudo conduzido por Hua et al. focado nas características da co-pirólise de bagaço de cana-de-açúcar com a alga verde *Enteromorpha prolifera* foi realizado num reator de leito-fixo. Os autores constataram que, comparativamente à pirólise de apenas o bagaço, a massa volúmica e o índice de acidez do bio-óleo resultante diminuíram, ao contrário do poder calorífico que aumentou. O rendimento da fase líquida atingiu o valor máximo (56,12 %m/m) quando os dois componentes foram aplicados na proporção de 50/50. Nestas condições, o PCS, o índice de acidez e a massa volúmica do bio-óleo apresentaram os valores de 26,4 MJ/kg, 51,62 mgKOH/g e 1,1185 g/cm³, respetivamente [68]. Uzoejinwa et al. investigaram a co-pirólise de macroalgas *Enteromorpha prolifera* com biomassa lenhocelulósica (casca de arroz) num reator de leito fixo e observaram que a realização dos ensaios a 455 °C e 20 °C/min, utilizando uma mistura constituída por 80 % de biomassa lenhocelulósica, possibilitou a produção da quantidade máxima de bio-óleo [28]. Fakayode et al. publicaram também um artigo de revisão sobre a co-pirólise de biomassa lenhocelulósica e de macroalgas, onde concluíram que o bio-óleo produzido, em comparação com a pirólise da biomassa individualmente, apresentava características melhoradas. No entanto, verificaram a presença significativa de compostos oxigenados devido à degradação térmica. Observaram ainda que, comparativamente à fase líquida proveniente da pirólise de biomassa lenhosa, o bio-óleo das macroalgas requer condições de temperatura mais reduzidas e apresenta um rendimento mais elevado (utilizando a mesma taxa de aquecimento) [32].

Capítulo 5 - Metodologia Experimental

No **Capítulo 5**, descreve-se a parte experimental do trabalho desenvolvido, no que concerne à preparação e caracterização das amostras (mistura de pinhas provenientes do Pinheiro Bravo e do Pinheiro Manso e macroalgas *Laminaria Digitata*), assim como o procedimento experimental seguido nos ensaios de pirólise. Aborda-se ainda a caracterização efetuada aos produtos resultantes da pirólise, nomeadamente ao bio-óleo, ao carbonizado e à fase gasosa.

5.1.Preparação da amostra

A mistura de pinhas é constituída por pinhas provenientes de duas espécies de pinheiros – Pinheiro Bravo e Pinheiro Manso – que foram recolhidas na zona litoral do Norte de Portugal. Inicialmente, separou-se manualmente as escamas do eixo central de cada pinha e, seguidamente, procedeu-se à sua trituração num moinho de facas. Após essa etapa, o material resultante foi peneirado. A fração correspondente às partículas com tamanho entre 1 e 4 mm foi a selecionada para ser utilizada nos ensaios de pirólise. Na Figura 5.1 a), mostram-se as pinhas inteiras e na Figura 5.1 b) apresentam-se as pinhas já trituradas, com tamanho de partícula entre 1 e 4 mm.

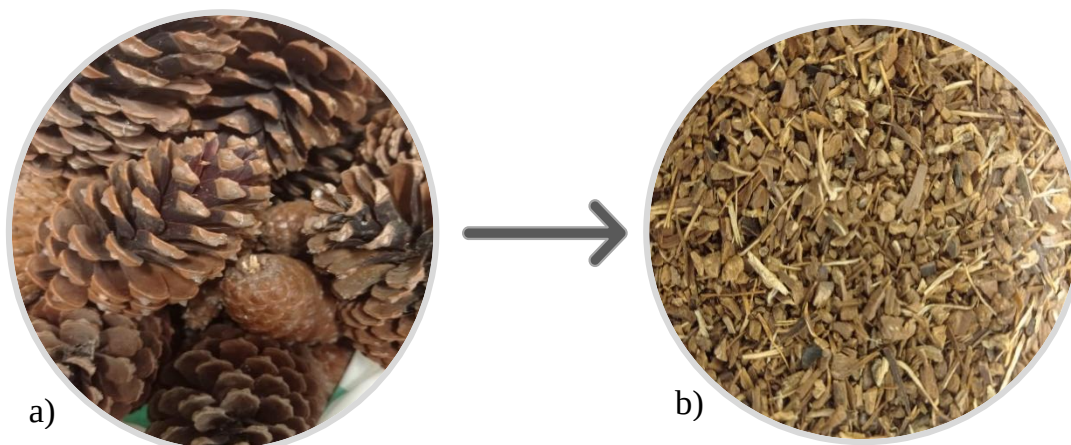


Figura 5.1 - a) Mistura de pinhas (amostra); b) Fração da mistura de pinhas trituradas com tamanho de partícula entre 1 e 4 mm.

Nos ensaios de co-pirólise desenvolvidos no presente estudo, utilizaram-se macroalgas *Laminaria digitata* recolhidas no Norte de Portugal. Estas macroalgas foram previamente

lavadas com água fria, de forma a remover areia, impurezas e o sal presentes, devido à sua proveniência de ambiente marinho. Seguidamente, as macroalgas foram secas em estufa a 105 °C e, posteriormente, foram fragmentadas de forma manual, em porções reduzidas. Por fim, procedeu-se à peneiração da amostra de forma a diferenciar as frações de dimensões distintas, a fração correspondente às partículas de 1 a 4 mm também foi a selecionada para o estudo de co-pirólise.

Convém referir que nos ensaios realizados no âmbito da caracterização da mistura das pinhas e das macroalgas (ensaio correspondentes à análise próxima, análise última e poder calorífico superior), utilizou-se a fração correspondente às partículas de dimensões compreendidas entre 0,5 e 1 mm.

5.2. Caracterização das amostras

Procedeu-se à realização da análise próxima (teor de humidade, de cinzas, de materiais voláteis e de carbono fixo) e da análise última (carbono, azoto, hidrogénio, enxofre e oxigénio) das biomassas em estudo, nomeadamente das pinhas e das macroalgas. O teor de humidade foi determinado de acordo com a Norma CEN/TS 14774-3:2009, o teor de cinzas realizou-se conforme indicado na Norma CEN/TS 14775:2009 e, por sua vez, a Norma CEN/TS 15148:2009 foi utilizada para análise do teor de voláteis, sendo que se determinou o teor de carbono fixo por diferença (ver Eq. (A.4) no **Anexo A**). Os procedimentos experimentais e as equações matemáticas utilizados na análise próxima encontram-se descritos no **Anexo A**. A análise última foi realizada por um laboratório de análises externo (Laboratório de Análises - Departamento de Química - FCT Nova). As análises foram efetuadas em duplicado e as amostras de pinhas e de macroalgas foram sujeitas, durante 24 horas, a uma secagem prévia em estufa a 105 °C e a 60 °C, respetivamente.

Posteriormente, efetuou-se a análise do poder calorífico superior das biomassas num Calorímetro Parr 6772, cujo procedimento experimental e a equação matemática utilizados nessa determinação encontram-se descritos no **Anexo B**.

Realizou-se ainda uma análise termogravimétrica (TG) a cada uma das amostras em estudo (pinhas e macroalgas). Esta análise foi efetuada sob uma atmosfera inerte num analisador térmico Netzsch STA 449 F3 Jupiter e, com o auxílio do *software* Proteus, os dados obtidos foram recolhidos, armazenados e analisados. Ao longo dos ensaios, circulou um caudal de

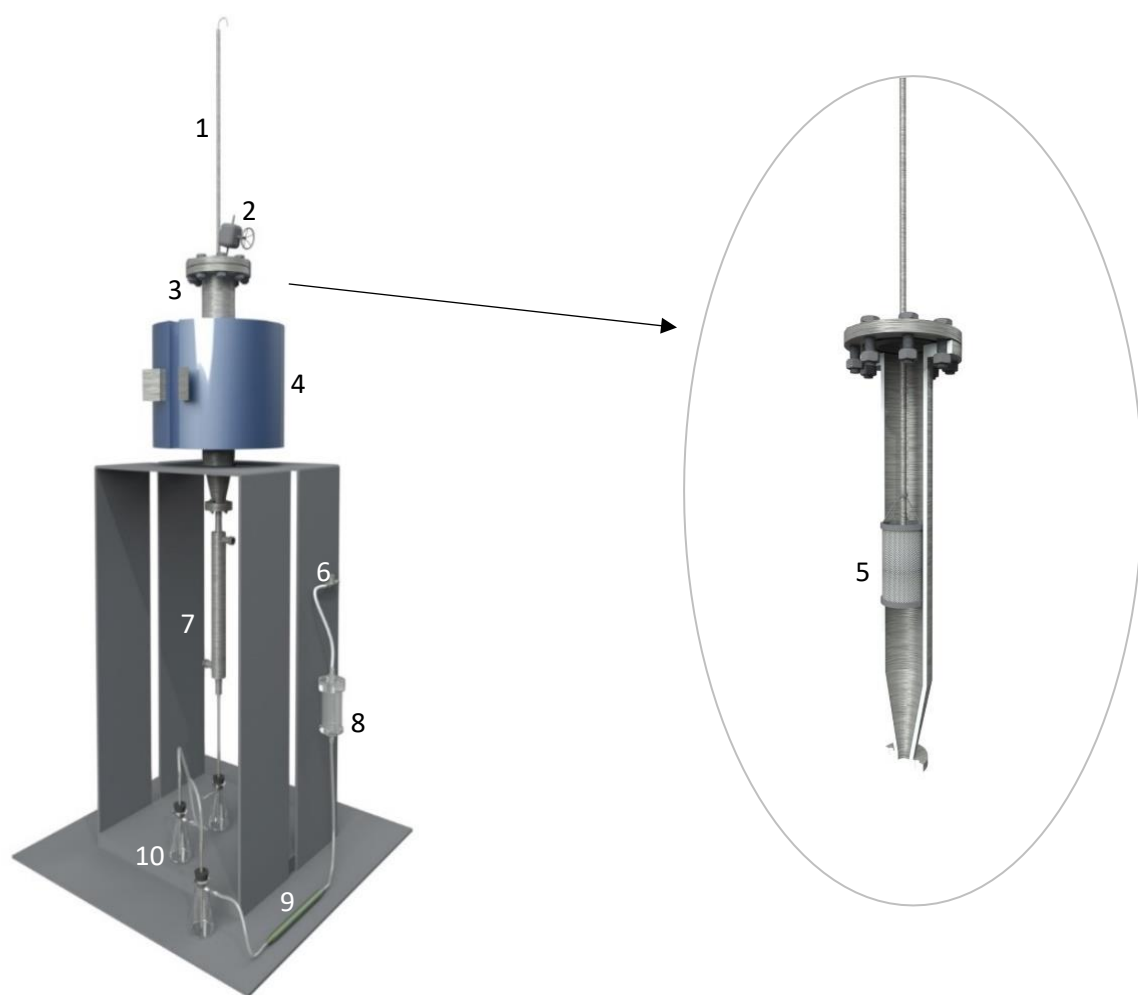
azoto de 50 mL/min no equipamento e a massa inicial de amostra utilizada variou entre 9 e 10 mg. A temperatura foi programada do seguinte modo: aquecimento desde a temperatura ambiente até 900 °C com rampa de aquecimento de 20 °C/min, seguido de um patamar a temperatura constante (900 °C) durante 20 min.

5.3.Descrição da instalação e procedimento experimental

Os ensaios de pirólise desenvolvidos no âmbito do presente trabalho decorreram num reator de leito fixo *semi-batch* vertical de aço refratário, cujo diâmetro interno e altura apresentam as dimensões de 9,7 cm e de 78 cm, respetivamente. Na Figura 5.2, apresenta-se o esquema da instalação experimental onde decorreram os ensaios desenvolvidos no presente trabalho através de um processo de pirólise lenta.

Inicialmente, pesou-se o cesto de malha metálica vazio, de seguida, adicionou-se a quantidade de amostra pretendida para o ensaio e inseriu-se o cesto (contendo a amostra) no interior do reator, mais especificamente na zona de aquecimento. Depois de a amostra ser introduzida no reator, o equipamento é devidamente fechado e, posteriormente, inicia-se a circulação do caudal de azoto pela instalação com o intuito de garantir uma atmosfera inerte no interior do reator, o valor do caudal alimentado foi de $2,93 \times 10^{-5}$ kg/s.

O reator é aquecido através de um forno, tal como representado na Figura 5.2, e o controlador presente na instalação é programado de acordo com a temperatura que se pretende atingir no processo e com uma rampa de aquecimento de 20 °C/min, iniciando-se assim o ensaio de pirólise. Convém referir que o controlador permite monitorizar a temperatura através de dois termopares que se encontram associados ao mesmo, um dos termopares possibilita a medição da temperatura no interior do reator (dentro do leito da biomassa) e o outro funciona como controlo de *set-point*, sendo que este segundo se encontra instalado junto às resistências elétricas do forno. As temperaturas programadas no controlador (temperaturas correspondentes ao *set-point* do controlador, T_{set}) para cada ensaio compreenderam valores entre os 450 °C e os 750 °C, correspondentes a uma gama de temperaturas finais no interior do reator (T_i) que variou entre os 408 °C e os 661 °C.



Legenda

- | | |
|--|---|
| 1 - Sensor de temperatura (termopar) | 7 - Condensador |
| 2 - Entrada da corrente de azoto | 8 - Recipiente contendo sílica |
| 3 - Reator | 9 - Tubo contendo carvão ativado |
| 4 - Forno | 10 - Matraz para recolha da fase líquida (bio-óleo) |
| 5 - Cesta de malha metálica | |
| 6 - Local de recolha da amostra da fase gasosa | |

Figura 5.2 - Esquema da instalação experimental de pirólise e respetiva legenda.

Na Figura 5.3, apresentam-se os perfis das curvas que ilustram o comportamento da temperatura de *set-point* a 650 °C e da temperatura no interior do reator ao longo do tempo. Os ensaios desenvolvidos no presente trabalho realizaram-se a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e, após ser atingida a temperatura definida no controlador (temperatura de *set-point*), o

ensaio decorreu por mais 40 minutos. Neste caso, a temperatura final no interior do reator foi de 562 °C.

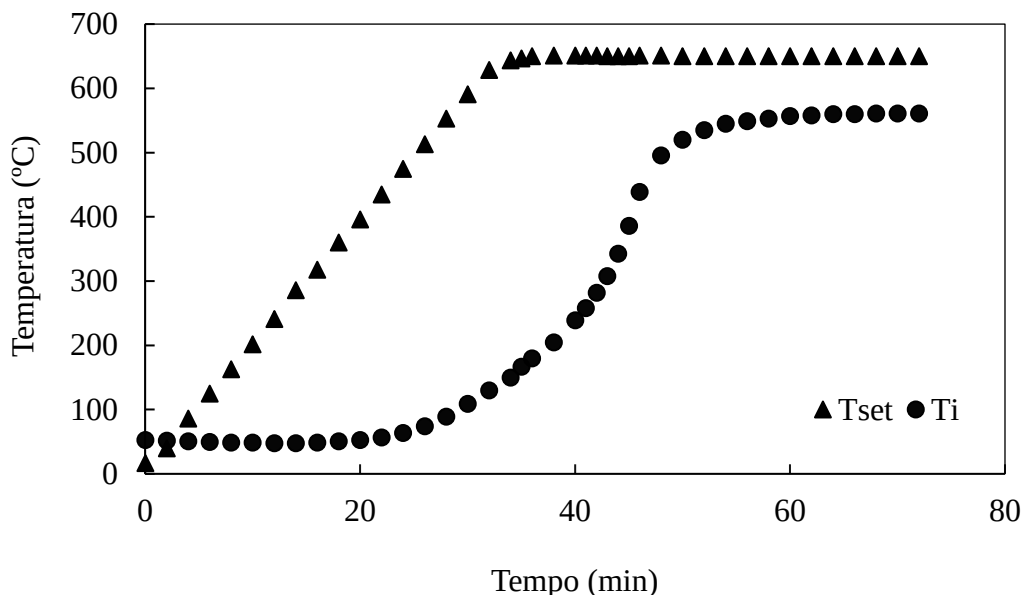


Figura 5.3 - Variação da temperatura de set-point (T_{set}) e da temperatura no interior do reator (T_i) ao longo do tempo de um dos ensaios realizados.

De acordo com o perfil apresentado pela curva correspondente à temperatura de *set-point* presente na Figura 5.3, nota-se, inicialmente, uma variação linear da temperatura ao longo do tempo, de acordo com a taxa de aquecimento pretendida de 20 °C/min. Porém, a curva relativa à temperatura no interior do leito de biomassa apresenta um comportamento distinto: na parte inicial da representação gráfica, constata-se que a temperatura se mantém, aproximadamente, constante durante os 24 minutos iniciais do ensaio. A partir desse momento, observa-se um aumento significativo da temperatura ao longo do tempo. A taxa de aquecimento regista variações dependendo do tipo de matéria-prima, da granulometria e das condições da amostra (por exemplo, teor de humidade) e será também afetada por eventuais perdas de calor ao nível do isolamento do reator.

A instalação de pirólise apresenta um sistema de condensação constituído por um permutador de calor de duplo tubo onde circula água de arrefecimento e por um conjunto de três matrizes imersos num banho de gelo (o banho de gelo não se encontra representado na Figura 5.2). Este sistema promove a condensação dos voláteis condensáveis resultantes do processo de pirólise e que constituem o bio-óleo obtido no processo, a fase líquida fica

armazenada nos referidos matrizes. Após o sistema de condensação, a fase gasosa passa por um leito de carvão ativado, cuja finalidade é filtrar eventuais impurezas presentes no gás produzido na pirólise. Seguidamente, atravessa um leito de sílica, o que possibilita a remoção da humidade presente. Por fim, existe um ponto de recolha da fase gasosa, local onde as seringas são injetadas para posterior análise dos gases no cromatógrafo gasoso. A parte final da tubagem encontra-se ligada a um sistema de exaustão, de forma a assegurar que os gases produzidos na pirólise não são libertados para o ar ambiente do laboratório.

Tal como anteriormente mencionado, amostras da fase gasosa foram recolhidas através da utilização de seringas ao longo do ensaio e, seguidamente, foram analisadas num cromatógrafo gasoso Dani 1000 DPC equipado com um detetor de condutividade térmica. De referir que se recolhem, de uma forma geral, um total de nove seringas ao longo de cada ensaio e que os gases analisados correspondem a H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 e CO_2 . A massa de gás produzido em cada ensaio foi determinada por um balanço de massa global.

A partir das frações volúmicas dos gases presentes na fase gasosa (CO , CH_4 e H_2) e dos valores do poder calorífico de cada gás [12], calculou-se o poder calorífico superior do gás produzido, $PCS_{Gás}$, através da Eq. (5.1):

$$PCS_{Gás}(kJ/Nm^3) = x_{CO} PCS_{CO} + x_{H_2} PCS_{H_2} + x_{CH_4} PCS_{CH_4} \quad \text{Eq. (5.1)}$$

x_{CO} , x_{H_2} , x_{CH_4} – frações volúmicas relativas aos gases presentes na mistura: CO , H_2 e CH_4 , respetivamente

PCS_{CO} , PCS_{H_2} , PCS_{CH_4} – Valores de PCS relativos aos gases presentes na mistura: CO , H_2 e CH_4 , respetivamente

Após a finalização de cada ensaio, o sistema de aquecimento é desligado e aguarda-se que o reator arrefeça para que seja possível a sua abertura e, assim, retirar o cesto contendo o carbonizado. Determina-se, de imediato, a massa de carbonizado e armazena-se num recipiente de vidro fechado devidamente identificado. De seguida, determina-se também a massa dos matrizes contendo bio-óleo (resultante da condensação dos voláteis) e a dos respetivos tubos de ligação. O bio-óleo é armazenado em recipientes de vidro devidamente identificados. Por fim, procede-se à limpeza da instalação, de forma a evitar contaminações no ensaio seguinte.

É importante salientar que as correntes de azoto e de água de arrefecimento apenas são desligadas, aproximadamente, 4 horas após o final do ensaio, de forma a possibilitar o

arrefecimento da instalação durante esse período. Os rendimentos correspondentes ao bio-óleo e ao carbonizado são calculados a partir dos valores de massa determinados após o ensaio e o rendimento da fase gasosa é calculado por diferença.

5.3.1. Condições de operação durante os ensaios de pirólise

Inicialmente, efetuaram-se ensaios de pirólise com o intuito de analisar a influência da variação de temperatura no rendimento e nas propriedades dos produtos obtidos, nomeadamente do bio-óleo, do carbonizado e dos gases não condensáveis. Assim, realizaram-se ensaios com as pinhas a diferentes temperaturas. As temperaturas programadas no controlador (temperaturas correspondentes ao *set point* do controlador, T_{set}) para cada ensaio compreenderam valores entre os 450 °C e os 750 °C, o que se traduziu numa gama de temperaturas finais no interior do reator (T_i) com valores entre os 408 °C e os 661°C. As amostras foram previamente secas em estufa a 105 °C durante 24 horas e utilizaram-se 200 g da mistura de pinhas que compreende partículas com dimensões de 1 a 4 mm.

Seguidamente, investigou-se o processo de co-pirólise de pinhas com macroalgas *Laminaria digitata*. Nestes ensaios, variou-se a massa de algas na mistura nas proporções de 10 %, 30 % e 50 %, estudou-se também a pirólise apenas de macroalgas. Estes ensaios de co-pirólise foram efetuados à temperatura que possibilitou o rendimento mais elevado da fase líquida no estudo da influência da temperatura no processo de pirólise ($T_{set} = 650$ °C). As amostras em estudo (pinhas e macroalgas) foram também previamente secas em estufa a 105 °C durante 24 horas e utilizaram-se 150 g da mistura das duas biomassas em cada ensaio, cujas partículas apresentavam dimensões entre 1 e 4 mm.

Convém ainda referir que todos os ensaios foram realizados em duplicado, de forma a assegurar a reprodutibilidade dos resultados experimentais.

5.4. Caraterização dos produtos obtidos no processo de pirólise

À semelhança da caraterização efetuada para as biomassas, procedeu-se também à realização da análise próxima (teor de humidade, de cinzas, de materiais voláteis e de carbono fixo) do carbonizado, produto resultante do processo de pirólise. Os procedimentos usados são os que já foram indicados na **secção 5.2**.

Os carbonizados resultantes dos ensaios de pirólise realizados no presente estudo foram analisados por fluorescência de raios-X (XRF) e o software do equipamento possibilitou a identificação de certos elementos presentes na amostra. A análise por fluorescência de raios-X é um método analítico não-destrutivo que possibilita aferir a composição elementar de uma determinada amostra [69]. O procedimento experimental e uma breve abordagem dos principais conceitos teóricos associados ao método XRF são apresentados no **Anexo C**.

As fases líquidas provenientes dos ensaios de pirólise foram analisadas através de um densímetro Anton Paar DMA™ 4500 M com o intuito de determinar a massa volúmica das amostras de bio-óleo, esta análise foi realizada por um laboratório de análises externo (FCUP/DQB- Lab&Services).

Num calorímetro Parr 6772, determinou-se o poder calorífico superior dos produtos, nomeadamente do bio-óleo e do carbonizado obtidos em cada ensaio de pirólise. Adicionalmente, aferiu-se o pH de cada amostra de bio-óleo, para o efeito utilizou-se um medidor de pH (691 pH Meter – Metrohm). Os procedimentos experimentais e as expressões matemáticas utilizadas na determinação do poder calorífico superior e na aferição do pH encontram-se descritos no **Anexo B**, e no **Anexo D**, respetivamente.

A fase gasosa correspondente aos gases não condensáveis do processo de pirólise é recolhida e analisada num Cromatógrafo Gasoso Dani 1000 DPC, tal como anteriormente referido, os gases analisados correspondem ao H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 e CO_2 .

Capítulo 6 - Resultados e Discussão

No **Capítulo 6**, apresenta-se a discussão dos valores resultantes das análises de caracterização das amostras (pinhas e macroalgas) estudadas no presente trabalho, nomeadamente análise próxima, análise última, determinação do poder calorífico superior e análise termogravimétrica. Seguidamente, expõem-se e discutem-se os resultados obtidos no estudo da influência da temperatura nos produtos resultantes da pirólise das pinhas, nomeadamente no rendimento e nas propriedades desses produtos. Por fim, analisam-se os resultados dos ensaios de co-pirólise das pinhas com macroalgas *Laminaria digitata*, avaliando-se a influência da adição desta biomassa.

As fases líquidas obtidas em cada ensaio foram avaliadas em termos de valores de massa volúmica, de pH e de PCS. Por sua vez, os gases não condensáveis foram analisados por cromatografia gasosa. Os carbonizados foram investigados por fluorescência de raios-X (XRF), determinou-se o valor de poder calorífico superior e realizou-se ainda uma análise próxima às amostras.

6.1. Caracterização das amostras

Inicialmente, procedeu-se à caracterização das amostras através da realização da análise próxima (teor de humidade, de cinzas, de materiais voláteis e de carbono fixo) e da análise última (carbono, azoto, hidrogénio, enxofre e oxigénio) das biomassas utilizadas no presente estudo, nomeadamente das pinhas e das macroalgas. Determinaram-se ainda os poderes caloríficos superiores destas amostras e efetuou-se uma análise termogravimétrica às biomassas em estudo.

6.1.1. Análises próxima e última e PCS

Na Tabela 6.1, apresentam-se os resultados obtidos relativos às pinhas do presente estudo e os valores determinados por Boutaieb et al.[25] e por Wu et al.[66].

Tabela 6.1 - Resultados das análises próxima e última e do PCS do presente trabalho assim como os valores determinados por Boutaieb et al.[25] e por Wu et al.[66].

	Humidade (% m/m)	PCS (MJ/kg)	Análise Próxima (% m/m, base seca)			Análise Última (% m/m, base seca)				
			Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas	C	H	N	S	O
Presente estudo	9,14	19,90	74,64	24,65	0,71	50,00	6,03	0,24	-	43,02
Boutaieb et al. [25]	8,00	18,06	88,00	11,57	0,43	51,77	5,92	0,20	-	41,57
Wu et al. [66]	-	17,86	73,98	23,41	2,61	43,99	3,65	1,67	0,51	47,57

A partir da análise dos valores presentes na Tabela 6.1, verifica-se que os resultados da análise última do presente trabalho são idênticos aos valores determinados por Boutaieb et al. Estas semelhanças ao nível da análise elementar eram espectáveis, tendo em conta que ambas as amostras de pinhas são provenientes de zonas mediterrânicas: as pinhas usadas no trabalho desenvolvido por Boutaieb et al. foram colhidas no sul da Tunísia e as do presente estudo são originárias da zona litoral norte de Portugal [25]. O teor de voláteis determinado apresentou o valor de 74,64 % e o conteúdo de carbono fixo registou um valor de 24,65 %. Wu et al. no estudo que conduziu obteve resultados semelhantes, visto que o conteúdo de voláteis e de carbono fixo foram de 73,98 % e 23,41 %, respetivamente [66]. No que concerne ao poder calorífico superior, notou-se que o valor determinado no presente estudo, 19,90 MJ/kg, é ligeiramente superior aos valores obtidos nos outros trabalhos que registaram resultados compreendidos entre os 17,86 MJ/kg e os 18,06 MJ/kg.

Assim, concluiu-se que as pinhas apresentam potencial para serem aplicadas em processos de conversão termoquímica, nomeadamente no processo de pirólise, tendo em conta os resultados elevados relativos ao PCS e ao teor de voláteis assim como ao conteúdo reduzido de cinzas registado. A conversão termoquímica desta matéria-prima pode possibilitar, por exemplo, a produção de biocombustíveis como carbonizado, bio-óleo ou gás produzido [13].

Na Tabela 6.2, apresentam-se os resultados da análise próxima e da análise última das macroalgas assim como do PCS. Apresentam-se também resultados obtidos por Yanik et al. [70].

Tabela 6.2 - Resultados das análises próxima e última e do PCS do presente trabalho. Apresentam-se também resultados obtidos por Yanik et al. [70].

	Humidade (% m/m)	PCS (MJ/kg)	Análise Próxima (% m/m, base seca)			Análise Última (% m/m, base seca)				
			Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas	C	H	N	S	O
Presente estudo	11,64	13,24	67,33	17,34	15,33	39,16	5,20	3,04	0,90	36,37
Yanik et al.[70]	5,30	11,33	64,73	7,29	27,98	33,50	4,40	0,87	0,73	32,52

A partir da comparação dos resultados apresentados na Tabela 6.1 e na Tabela 6.2, verifica-se que as macroalgas apresentam um PCS mais reduzido do que o apresentado pelas pinhas, cujos valores são 13,24 MJ/kg e 19,90 MJ/kg, respetivamente. Ao nível da análise próxima, destaca-se o teor de cinzas das macroalgas (15,33 %) que é consideravelmente superior ao apresentado pelas pinhas (0,71 %). Esta situação já era espectável tendo em conta as composições habitualmente apresentadas por esta biomassa marinha. Conclusões idênticas foram referidas por Fakayode et al. que, num trabalho focado na co-pirólise de macroalgas com biomassa lenhocelulósica, observaram que as macroalgas apresentam um teor de cinzas elevado, o que se traduz numa diminuição do valor do PCS dessa biomassa comparativamente a biomassas lenhocelulósicas. Estes autores também explicaram que a biomassa lenhocelulósica apresenta uma composição distinta das macroalgas, tendo em conta que estas últimas são maioritariamente constituídas por carboidratos, lípidos e proteínas, ao contrário da biomassa lenhocelulósica que apresenta celulose, hemicelulose e lenhina como principais componentes [71]. No entanto, convém salientar que a composição química das macroalgas varia devido à influência de fatores como, por exemplo, as condições ambientais, os métodos de cultivo e as fases do ciclo de crescimento da própria alga [32][27].

No que concerne à análise última, observa-se que, de acordo com a Tabela 6.2, o teor de azoto apresentado pelas macroalgas (3,04 %) é significativamente superior ao conteúdo presente na composição das pinhas (0,24 %) exibido na Tabela 6.1, contrariamente, a percentagem de carbono nas macroalgas (39,16 %) é inferior ao valor apresentado na análise última das pinhas (50,00 %).

De acordo com a Tabela 6.2, verifica-se que Yanik et al., no trabalho que conduziram no âmbito da pirólise de biomassa de algas, obtiveram um valor de PCS da *Laminaria digitata* (11,33 MJ/kg) relativamente inferior ao determinado no presente trabalho (13,24 MJ/kg). Porém, no presente estudo, o teor de cinzas (15,33 %), embora significativo, foi

consideravelmente inferior ao valor apresentado por Yanik et al. (27,98 %). O teor de carbono fixo também diferiu, os valores obtidos foram 17,34 % e 7,29 % para o presente estudo e para o trabalho de Yanik et al. [70], respetivamente.

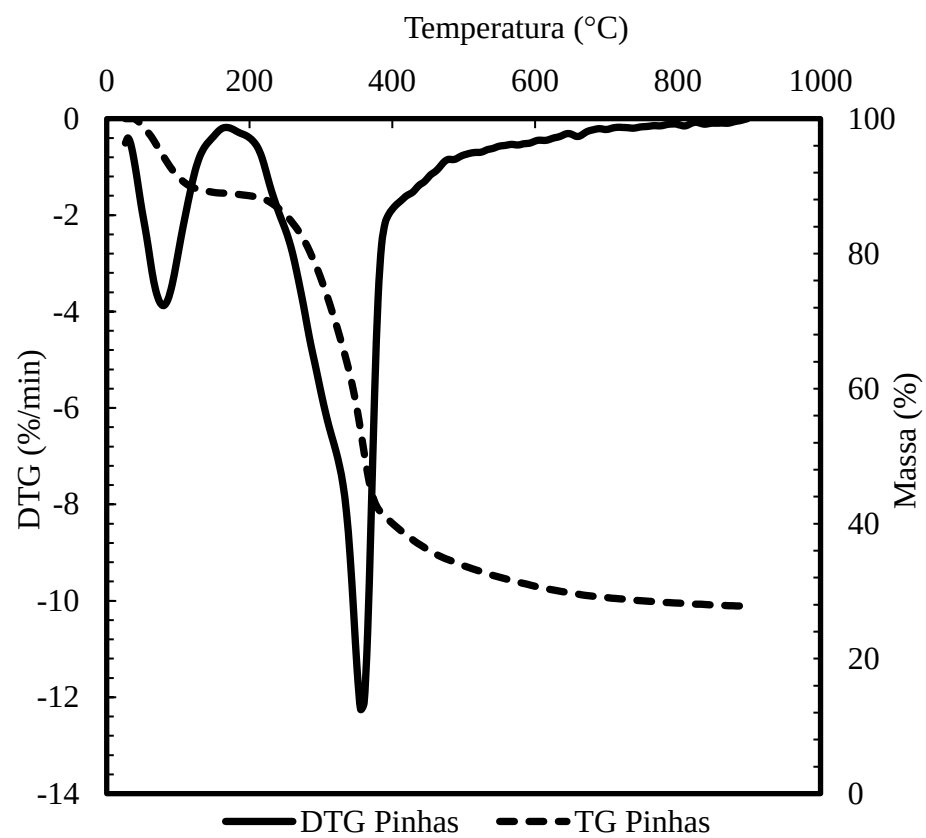
6.1.2. Análise termogravimétrica

Na Figura 6.1, apresentam-se os perfis das curvas DTG e TG (linha a tracejado) relativos às biomassas em estudo, nomeadamente das pinhas e das macroalgas.

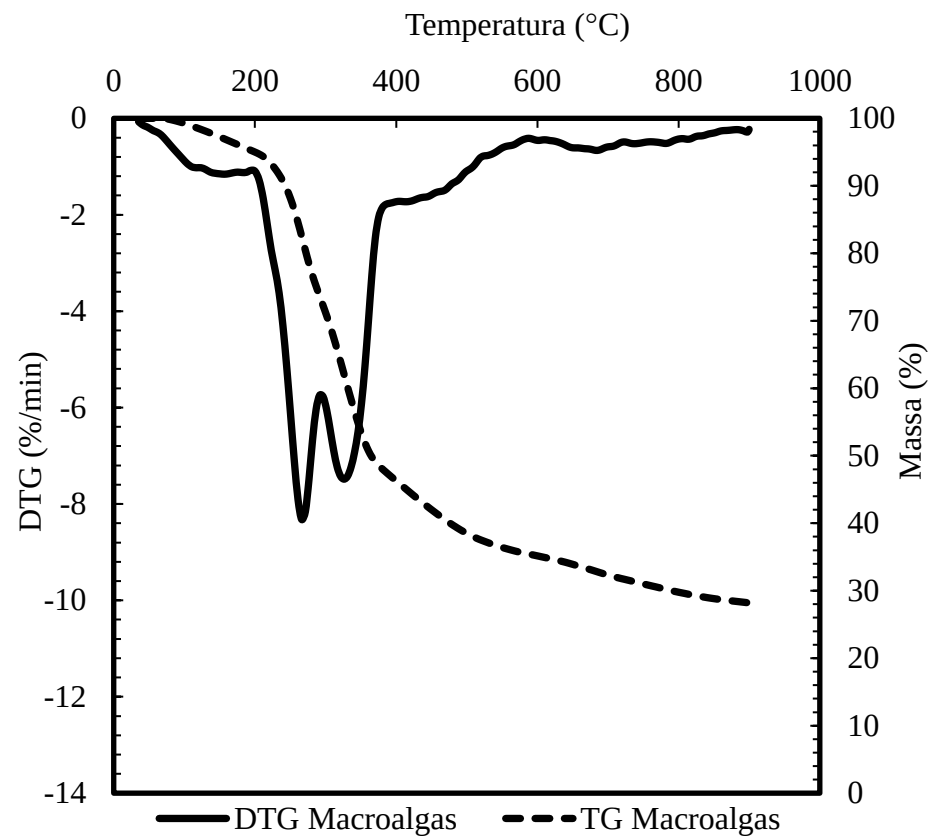
Pinhas

As pinhas correspondem a biomassa lenhocelulósica, pelo que apresentam na sua composição, maioritariamente, celulose (33 a 37 %), hemicelulose (35 a 38 %) e lenhina (23 a 25 %) [13]. Conforme é possível observar na Figura 6.1 a), verifica-se que a representação gráfica sugere a presença de três zonas distintas correspondentes a diferentes etapas da decomposição térmica das pinhas: a primeira zona compreende valores desde a temperatura ambiente até, aproximadamente, os 175 °C, com um pico a 80 °C, e está associada à perda de humidade da amostra e de compostos voláteis com baixo ponto de ebulição. Verifica-se também a presença de uma segunda zona desde os 175 °C até, aproximadamente, os 550 °C, com um pico a 356 °C. Nesta fase deverá ocorrer, principalmente, a degradação da hemicelulose e da celulose, mas a lenhina também sofre decomposição. De acordo com Yang et al., a hemicelulose degrada-se numa faixa de temperaturas entre os 220 °C e os 315 °C, registando o valor máximo da curva DTG aos 268 °C, e a celulose degrada-se em condições de temperatura entre os 315 °C e os 400 °C, sendo que o máximo da curva DTG ocorre em torno dos 355 °C. A terceira zona, compreendida entre os 550 a 900 °C, deverá corresponder à continuação da degradação da lenhina. Segundo Yang et al., a decomposição da lenhina acontece ao longo de uma gama alargada de temperaturas, cujos valores vão desde a temperatura ambiente até 900 °C [74].

Às temperaturas de 80, 356 e a 900 °C registaram-se valores de perdas de massa de 5,6 %, 46, 2 % e 72,3 %, respetivamente. Wu et al. observaram uma percentagem de massa residual, cerca de 26 %, na investigação que conduziram no âmbito da pirólise de pinhas [67], valor semelhante foi obtido no presente estudo (28,0 %).



a)



b)

Figura 6.1 - Perfis das curvas de DTG e de TG a) Pinhas; b) Macroalgas.

Macroalgas

De acordo com a curva de DTG da Figura 6.1 b), verifica-se a existência de uma etapa inicial que compreende valores desde a temperatura ambiente até, aproximadamente, aos 200 °C, esta zona deverá corresponder à evaporação da humidade associada à amostra e de alguns compostos voláteis com baixo ponto de ebulição. Verifica-se também uma segunda zona compreendida entre os 200 °C e, aproximadamente, os 600 °C. Acima dos 600 °C continua a decomposição da amostra até aos 900 °C. A segunda zona de decomposição contém dois picos, um a 266 °C e outro a 326 °C, e um *shoulder*, correspondente à degradação dos vários componentes da alga, nomeadamente, proteínas, lípidos e hidratos de carbono. Anastasakis et al. referiram que, num estudo focado na pirólise de macroalgas, as faixas de temperatura em que ocorre a decomposição térmica dos principais hidratos de carbono presentes na composição das macroalgas castanhas: o ácido algínico e o fucoidano decompõem-se na faixa entre os 200 e os 300 °C, enquanto a laminarina e o manitol sofrem decomposição térmica entre os 300 e os 400 °C, poderá também estar presente celulose que, nesse caso, decompõe-se na gama entre os 175 e os 400 °C [30]. Para as temperaturas de 266, 326 e 900 °C, registaram-se perdas de massa de 17,5 %, 38,0 % e 72,0 %, respetivamente.

6.2 Pirólise de pinhas. Estudo da influência da temperatura nos produtos da pirólise

Na parte inicial do trabalho, realizaram-se ensaios de pirólise de pinhas com o intuito de analisar a influência da variação da temperatura nos produtos resultantes do processo, correspondentes à fase líquida, gasosa e sólida. Assim, analisaram-se as propriedades e o rendimento desses produtos, de forma a determinar a temperatura que possibilita a produção do rendimento máximo de bio-óleo. As temperaturas programadas no controlador (temperaturas correspondentes ao *set point* do controlador, T_{set}) para cada ensaio compreenderam valores entre os 450 °C e os 750 °C, correspondentes a uma gama de temperaturas finais no interior do reator (T_i) com valores entre os 408 °C e os 661 °C.

6.2.1 Avaliação da influência da temperatura no rendimento dos produtos obtidos no processo de pirólise

Neste processo, tal como anteriormente explicado, obtêm-se três produtos distintos: gases não condensáveis, carbonizado e bio-óleo (Figura 6.2), sendo que a condição de temperatura que possibilite a obtenção do rendimento mais elevado da fase líquida será a selecionada para os ensaios desenvolvidos na etapa seguinte da investigação, que corresponderá ao processo de co-pirólise. O rendimento da fase sólida assim como o rendimento da fase líquida são calculados através do quociente entre a massa de produto obtido correspondente a essa fase e a massa inicial de biomassa utilizada no ensaio de pirólise. O rendimento da fase gasosa é determinado por balanço de massa.

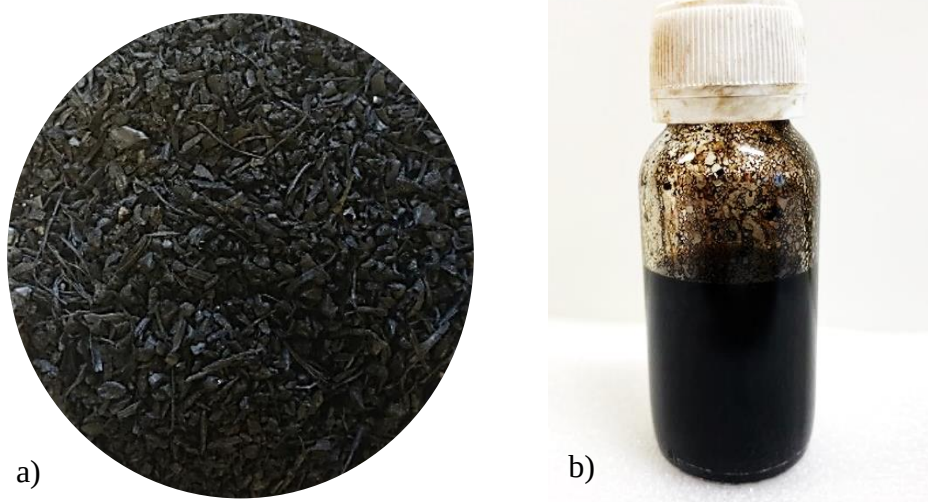


Figura 6.2 - Produtos obtidos através do processo de pirólise: a) Carbonizado (fase sólida); b) Bio-óleo (fase líquida).

Na Figura 6.3, apresenta-se a representação gráfica que exprime a variação do rendimento de cada um dos produtos resultantes do processo de pirólise em função da temperatura final no interior do reator.

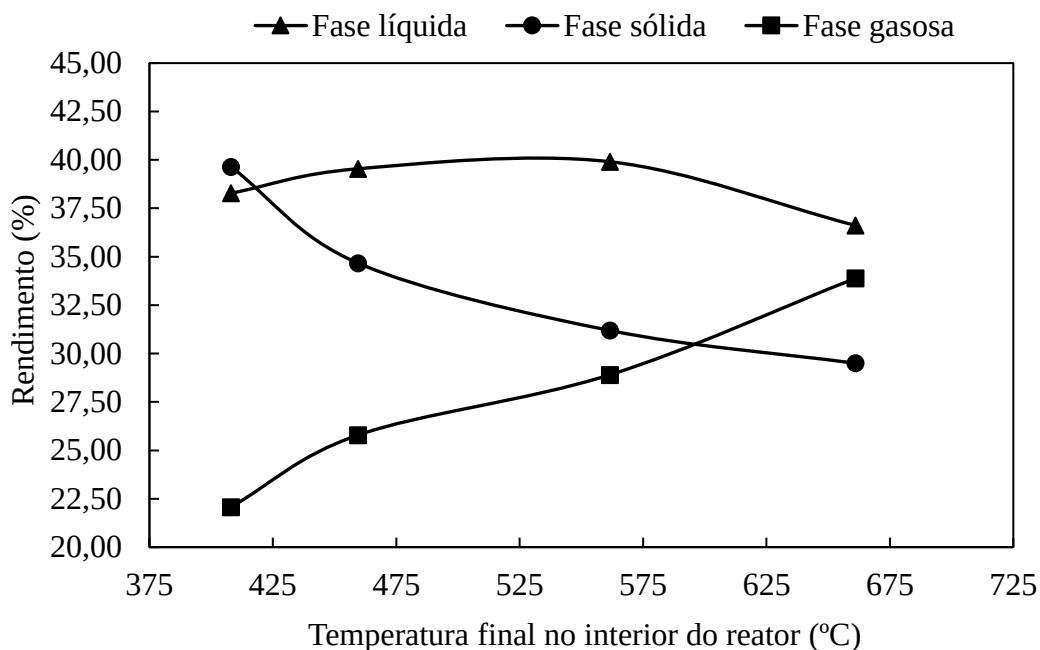


Figura 6.3 - Rendimentos dos produtos obtidos em função da temperatura final no interior do reator.

Através da observação da Figura 6.3, constata-se que o rendimento da fase gasosa apresenta valores compreendidos entre os 22,07 % e os 33,88 %, verificando-se um aumento à medida que a temperatura final no interior do reator atinge valores mais elevados, sendo de notar que o rendimento do gás produzido alcança o resultado máximo aos 661 °C (33,88 %), temperatura mais elevada em análise. Contrariamente, o rendimento do carbonizado decresce aquando do aumento da temperatura no interior do reator, variando entre os 39,65 % e os 29,50 %. Assim, o ensaio que decorreu a 408 °C, valor de temperatura mais baixo em estudo, apresentou o rendimento da fase sólida mais elevado (39,65 %). Por sua vez, constata-se que o rendimento do bio-óleo sofre um aumento desde a temperatura de 408 °C até atingir o seu valor mais elevado aos 562 °C, deste modo, o rendimento varia desde os 38,21 % até aos 39,91 %. No entanto, a partir dos 562 °C, observa-se uma diminuição da fase líquida, registando um resultado de 36,62 % a 661 °C.

Resultados semelhantes foram apresentados por Boutaieb et al., estes autores conduziram um estudo de pirólise de pinhas onde observaram um decréscimo do rendimento do carbonizado e um aumento do rendimento da fase gasosa, à medida que a temperatura aumentava. Os autores também constataram que o rendimento da fase líquida apresentou uma diminuição, após registar o valor máximo de rendimento de 37,6 % à

temperatura de 600 °C [25]. Encinar et al. verificaram igualmente uma diminuição do rendimento do carbonizado e um acréscimo do rendimento da fase gasosa no trabalho que desenvolveram no âmbito da pirólise de um resíduo de plantas de tomate [74], conclusão semelhante foi apresentada por Durak relativamente à pirólise de *Phellinus pomaceus* (fungo). Além disso, este autor explicou que o decréscimo do rendimento do bio-óleo, a partir de um valor significativo de temperatura (no caso do estudo que conduziram, o rendimento sofreu uma diminuição a partir dos 600 °C), resulta do facto de os vapores provenientes do processo de pirólise, em condições de temperatura elevadas, ficarem sujeitos a reações secundárias de craqueamento, originando um aumento do rendimento de gás produzido [75]. Num estudo de pirólise utilizando rizoma de mandioca como biomassa, Sirijanusorn et al. concluíram que o rendimento do bio-óleo registou o seu valor máximo aos 550 °C e, a partir desse valor, o aumento das condições de temperatura traduziu-se numa diminuição do rendimento da fase líquida acompanhada de uma subida do rendimento da fase gasosa, possivelmente resultante do significativo craqueamento térmico dos vapores do processo [46]. Perante um aumento do teor de voláteis produzido, consequentemente, os rendimentos das fases líquida e gasosa serão favorecidos, uma vez que as reações de pirólise secundárias ocorrem com maior frequência em condições de temperatura mais significativas, o que resultará numa diminuição do rendimento da fase sólida [43].

Após a conclusão do estudo da influência da variação da temperatura, concluiu-se que o ensaio que decorreu à temperatura no interior de reator de 562 °C (valor correspondente à temperatura de *set-point* de 650 °C) apresentou o melhor desempenho, tendo em conta que o valor máximo de rendimento de fase líquida foi obtido nessas condições de temperatura.

6.2.2 Análise dos produtos da pirólise de pinhas: carbonizado, bio-óleo e gases não condensáveis

Carbonizado

Os produtos correspondentes à fase sólida da pirólise foram avaliados através da realização da análise próxima e da determinação do poder calorífico superior (PCS). Assim, os carbonizados foram analisados para cada ensaio de pirólise de pinhas efetuado às diferentes temperaturas em estudo e, tendo em conta que, para cada temperatura de *set-*

point, os ensaios foram realizados em duplicado, calculou-se um valor médio. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Resultados da análise próxima e do poder calorífico superior do carbonizado obtido para cada ensaio de pirólise de pinhas realizado a diferentes temperaturas.

T _i (°C)	T _{set} (°C)	Humidade (% m/m)	PCS (MJ/kg)	Análise Próxima (% m/m, base seca)		
				Cinzas	Voláteis	Carbono Fixo
408	450	2,84	28,83	1,78	22,99	75,23
460	550	1,80	30,32	2,06	15,39	82,55
562	650	2,20	31,66	2,20	8,08	89,72
661	750	2,58	30,40	1,38	3,90	94,72

Através da observação da Tabela 6.3, constata-se que o acréscimo da temperatura resulta num aumento do teor de carbono fixo e numa diminuição do conteúdo de voláteis presentes nos carbonizados. Este comportamento foi também verificado por Boutaieb et al. num estudo conduzido no âmbito do processo de pirólise de pinhas e é espektável, tendo em conta que o aumento da temperatura promove a desvolatilização dos carbonizados e a produção de compostos estáveis assim como aumento do teor de carbono fixo [25]. A determinação do poder calorífico superior revelou que os carbonizados apresentaram resultados compreendidos numa gama entre os 28,83 e os 31,66 MJ/kg, sendo de notar que este intervalo de valores é significativamente superior ao valor de PCS correspondente às pinhas (19,90 MJ/kg). Além disso, convém ainda realçar que o carbonizado resultante do ensaio realizado à temperatura no interior do reator correspondente a 562 °C revelou o PCS mais elevado. De forma semelhante, os autores Wu et al. verificaram que os carbonizados resultantes do seu estudo de pirólise de pinhas apresentavam valores idênticos aos do presente trabalho, compreendidos entre os 28,92 e os 30,31 MJ/kg, o valor de PCS mais elevado foi observado no ensaio que decorreu a 700 °C. Adicionalmente, estes autores também constataram a relação entre o efeito do aumento da temperatura no teor de voláteis e no de carbono fixo que sofreram um decréscimo e um aumento, respetivamente [66]. Uma das principais finalidades dos carbonizados consiste na sua aplicação na produção de carvão ativado [26], como fonte de energia ou na remediação de solos.

Bio-óleo

À semelhança dos carbonizados, analisou-se também o bio-óleo obtido em cada ensaio de pirólise das pinhas. Assim, na Tabela 6.4, apresentam-se os valores de pH, de poder calorífico superior e da massa volúmica do bio-óleo obtido para cada temperatura.

Tabela 6.4 - Resultados do pH, do poder calorífico superior e da massa volúmica do bio-óleo obtido para cada temperatura

T_i (°C)	T_{set} (°C)	pH	PCS (MJ/kg)	Massa volúmica (g/cm ³)
408	450	3,03	10,36	1,079
460	550	3,30	15,86	1,075
562	650	3,23	15,15	1,073
661	750	3,44	14,24	1,070

Analizando os resultados exibidos na Tabela 6.4, é possível notar que os produtos da fase líquida apresentam valores de pH entre os 3,03 e os 3,44, sendo que o resultado de pH mais elevado foi obtido no ensaio que decorreu à T_i de 661 °C. Contudo, o valor de PCS mais elevado correspondeu ao ensaio realizado à T_i de 460 °C e apresentou o resultado de 15,86 MJ/kg. Através da observação do bio-óleo obtido em cada ensaio, verificou-se que o produto apresentava um aspeto fluido, indicativo da presença de uma fase aquosa considerável. Assim, os valores baixos de PCS obtidos poder-se-ão dever à presença de um teor de água significativo na composição de cada bio-óleo, por essa razão este produto deverá sofrer um tratamento prévio à sua aplicação enquanto combustível. Num estudo de pirólise de pinhas realizado a temperaturas entre os 400 e os 700 °C, Wu et al. divulgaram que a fase líquida produzida apresentava valores de PCS compreendidos entre os 7,89 e os 10,40 MJ/kg e valores de pH registados entre os 3,25 e os 4,42 [66].

Na Tabela 6.4, apresentam-se ainda os resultados da análise de determinação da massa volúmica efetuada às amostras de bio-óleo e constata-se que não há uma variação significativa dessa propriedade à medida que aumenta a temperatura do processo de pirólise, os valores obtidos variam entre 1,070 e 1,079 g/cm³. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores típicos de massa volúmica apresentados pelas fases líquidas provenientes de biomassa lenhocelulósica: 1,050 a 1,300 g/cm³ [76].

Gases Não Condensáveis

Por fim, analisaram-se os gases não condensáveis recolhidos a diferentes temperaturas ao longo de cada ensaio, esta análise foi efetuada num cromatógrafo gasoso. Assim, na Figura 6.4, apresentam-se os principais gases produzidos (H_2 , CO , CO_2 e CH_4) para cada temperatura final no interior do reator em estudo. A Figura 6.4 também inclui a variação do PCS do gás produzido (calculada a partir da Eq. (5.1)).

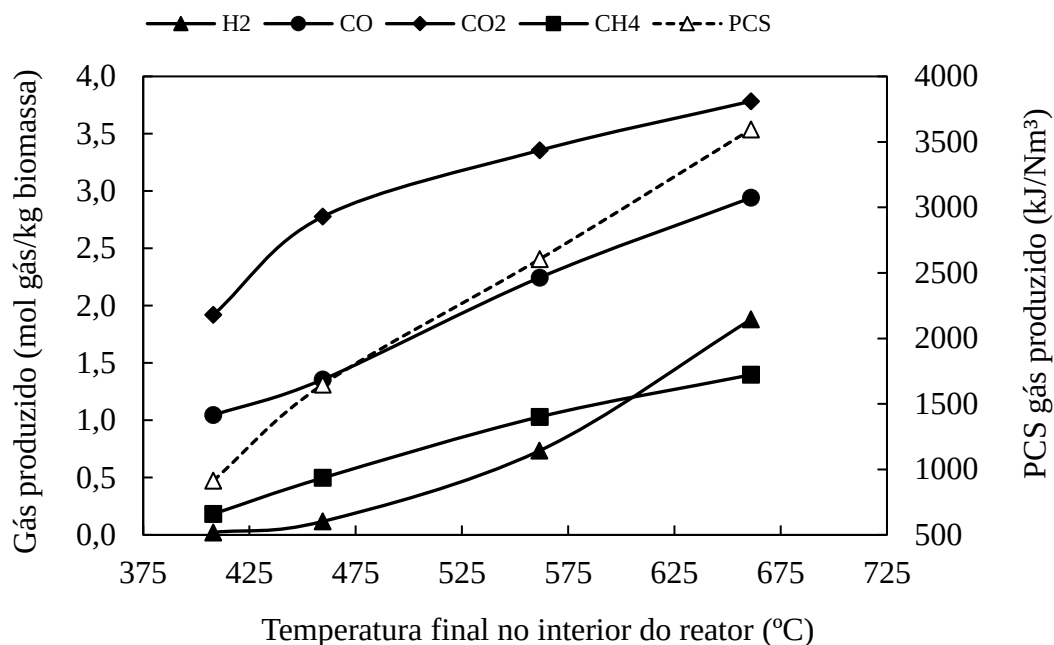


Figura 6.4 - Gás produzido e PCS do gás produzido em função da temperatura final no interior do reator.

A partir da análise da Figura 6.4, é possível observar que, à medida que aumenta a temperatura no interior do reator, a quantidade de cada gás produzido também aumenta, verifica-se ainda que o PCS do gás produzido apresenta igual tendência. É de notar que o CO_2 e o CO são os gases produzidos em maior quantidade, apresentando valores compreendidos nas gamas de 1,92 a 3,78 mol CO_2 /kg biomassa e de 1,05 a 2,94 mol CO /kg biomassa, respetivamente. Park et al. também concluíram que o CO_2 e o CO foram os gases presentes em maior percentagem nos ensaios de pirólise que realizaram utilizando junco selvagem (*wild reed*), além disso os autores referiram que a produção de CO_2 resulta do craqueamento e reformação dos grupos funcionais carboxilo e carbonilo [77]. Krishna et al. apresentaram conclusões equivalentes, visto que observaram que a maioria dos gases não condensáveis eram constituídos por CO e por CO_2 . No estudo de pirólise de resíduos de algodão, estes autores explicaram ainda que as reações de

descarboxilação durante o processo poderão justificar a presença maioritária dos dois gases mencionados [78]. González et al., num estudo de pirólise de caroços de cereja, verificaram que o aumento da temperatura se traduzia num aumento da produção dos principais gases presentes na fase gasosa, nomeadamente CO₂, CO, CH₄ e H₂ [79]. Por sua vez, o PCS atinge o valor mais elevado na temperatura correspondente a 661 °C, registando um poder calorífico superior de 3596 kJ/Nm³.

O gás do processo de pirólise poderá ser usado no aquecimento da própria instalação de pirólise.

Na Figura 6.5, apresentam-se as representações gráficas que ilustram a variação do volume de cada um dos principais gases em análise (H₂, CO₂, CO e CH₄) em função do tempo do ensaio para cada temperatura no interior do reator.

Através da observação da Figura 6.5, é possível constatar que os gases CO, H₂, CO₂ e CH₄, de um modo geral, revelam um aumento do seu volume percentual à medida que a temperatura a que decorrem os ensaios aumenta, sendo de destacar um acréscimo significativo no volume do H₂ nas condições de temperatura de 661 °C comparativamente ao valor percentual registado nas restantes temperaturas. É possível também reparar que, na generalidade, estes quatro gases atingem o seu volume máximo num período entre os 1500 e os 3000 segundos, com exceção do CO₂, CO e CH₄ que, nas condições de temperatura no interior do reator correspondentes a 408 °C, registaram um volume máximo no intervalo entre os 3000 e os 3700 segundos. De acordo com a Figura 6.5, CO₂ e CO são os gases predominantes, apresentando, na temperatura de 661 °C, um volume máximo de 24,41 % e 20,46 %, respetivamente. O H₂ apresentou um volume mais elevado em temperaturas mais significativas, sendo que o valor máximo ocorreu também aos 661 °C e correspondeu a 15,33 %. Por fim, o CH₄ atingiu o volume máximo de 12,05 % à temperatura de 661 °C, tendo sido o gás produzido em menor quantidade.

González et al., num trabalho de pirólise de caroços de cerejas, referiram que o craqueamento de voláteis origina hidrogénio, o que está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, tendo em conta que, tal como anteriormente mencionado, notou-se um aumento do volume de H₂ nos ensaios conduzidos a temperaturas mais elevadas. Os autores explicaram também que o CO e o CO₂ resultam de reações de despolimerização e de descarboxilação [79].

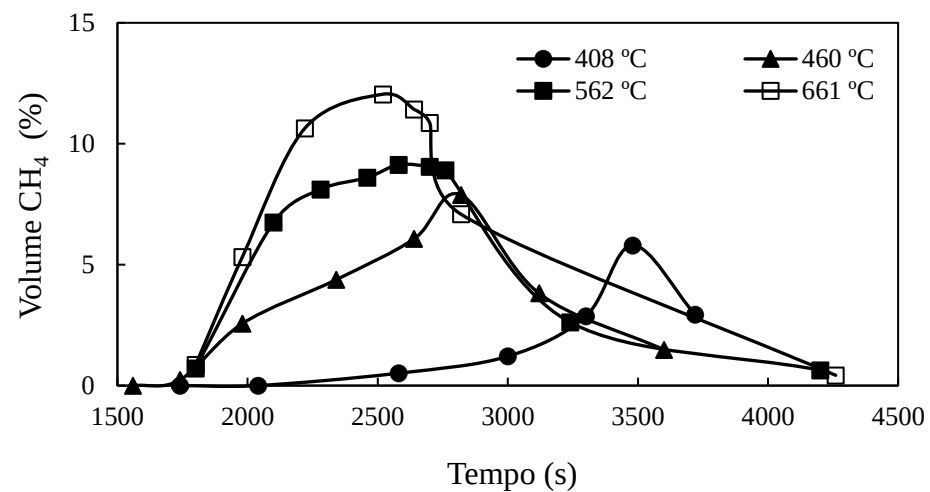
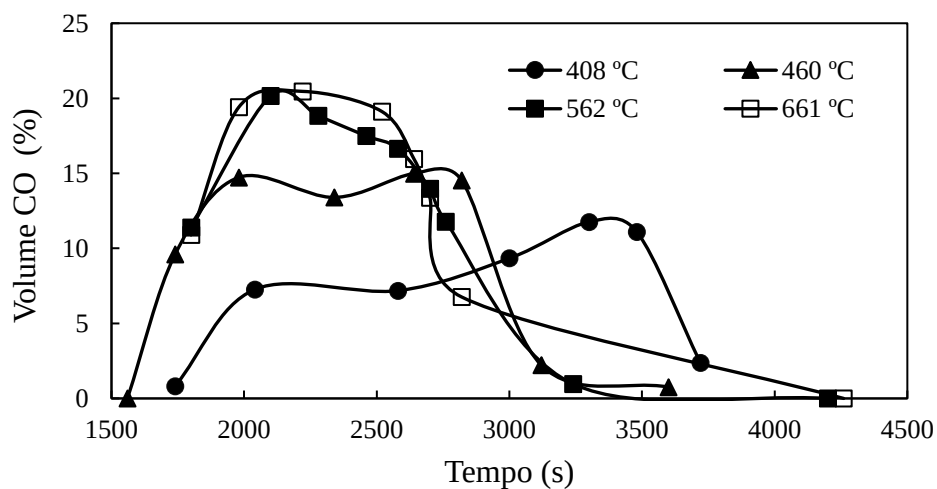
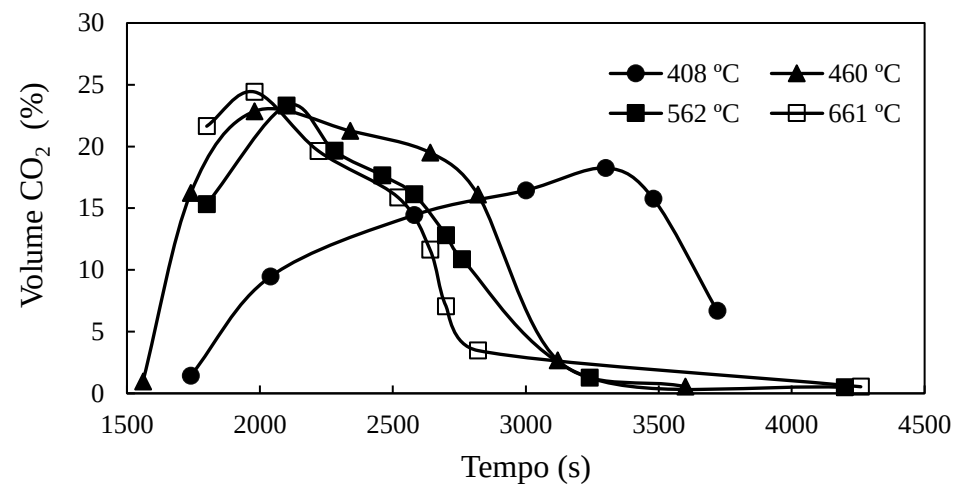
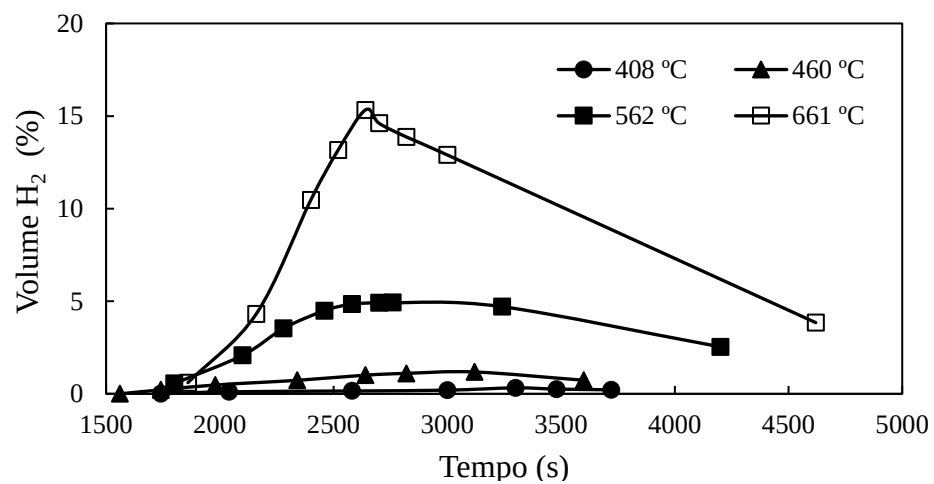


Figura 6.5 - Variação do volume de cada um dos principais gases analisados (H_2 , CO_2 , CO e CH_4) em função do tempo para cada temperatura no interior do reator.

Becidan et al. concluíram, de forma semelhante, que o CO e o CO₂ são os principais gases resultantes do processo de pirólise e que, perante condições de temperatura elevadas, o CO₂ tende a estabilizar ou, até mesmo, a diminuir [81]. Um estudo conduzido por Encinar et al. no âmbito da pirólise de resíduos da planta de tomate também verificou que a concentração máxima dos principais gases (H₂, CO, CH₄ e CO₂) presentes na fase gasosa ocorre à temperatura mais significativa e que o metano assim como o hidrogénio resultam das reações de despolimerização e do craqueamento dos voláteis [74]. Conclusão semelhante foi apresentada por Wu et al. num estudo de pirólise de pinhas, os autores constataram que a fase gasosa era constituída, maioritariamente, por CH₄, H₂, CO e CO₂, sendo estes dois últimos, os gases presentes em maior quantidade. Estes autores referiram que o aumento da decomposição da lenhina, à medida que a temperatura atinge valores mais elevados, traduz-se numa maior produção de metano, tendo em conta que este gás resulta da pirólise de compostos presentes na lenhina, como o metil e o metileno [66].

6.3 Co-pirólise de pinhas e macroalgas

Após a conclusão do estudo da influência da variação da temperatura na pirólise de pinhas (**secção 6.2.1**), concluiu-se que o ensaio que decorreu à temperatura no interior de reator de 562 °C (valor correspondente à temperatura de *set-point* de 650 °C) apresentou o melhor desempenho, em termos de rendimento da fase líquida. Assim, na etapa seguinte do presente trabalho, os ensaios foram realizados à temperatura de *set-point* de 650 °C, nomeadamente os ensaios relativos ao processo de co-pirólise de pinhas com a adição de macroalgas.

Os resultados dos ensaios de co-pirólise das pinhas com adição de diferentes teores de macroalgas (teores de macroalgas entre os 10 % e os 50 %) foram avaliados, ao nível do rendimento e das propriedades dos produtos obtidos. A pirólise apenas de macroalgas foi também analisada.

6.3.1 Avaliação da influência da adição de macroalgas no rendimento dos produtos obtidos no processo de co-pirólise

Na Figura 6.6, apresenta-se a representação gráfica que exprime a variação do rendimento de cada um dos produtos resultantes do processo de co-pirólise em função do

teor de macroalga adicionado em cada ensaio. Exibe-se também o rendimento dos produtos obtidos através da pirólise apenas de macroalgas e da pirólise apenas de pinhas.

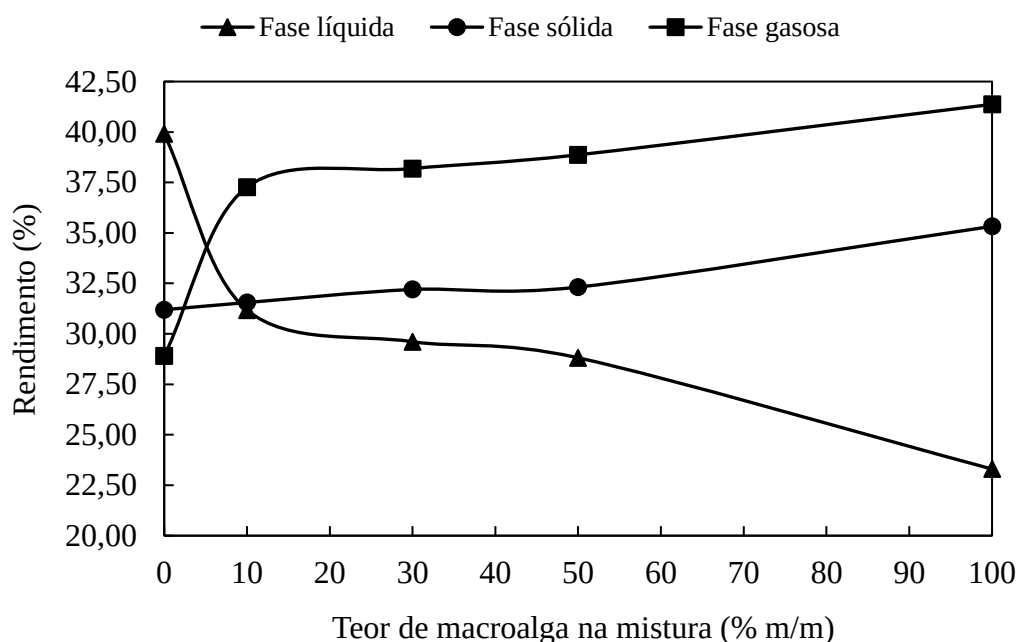


Figura 6.6 - Rendimentos dos produtos obtidos (fase líquida, sólida e gasosa) em função do teor de macroalga na mistura.

Através da observação da Figura 6.6, constata-se que, de um modo geral, tanto o rendimento da fase gasosa como o do carbonizado aumentam à medida que o teor de macroalgas adicionado na mistura também aumenta. Os valores de rendimento máximo destas duas fases são registados para a pirólise de 100 % de macroalgas apresentando valores correspondentes a 41,37 % e de 35,33 % relativos à fase gasosa e ao carbonizado, respetivamente. Convém ainda referir que a pirólise apenas de pinhas apresenta os rendimentos mais baixos tanto ao nível da fase sólida, 31,19 %, como da fase gasosa, 28,90 %.

Por sua vez, o rendimento da fase líquida, tal como é possível verificar na Figura 6.6, decresce com o aumento do teor de macroalgas adicionado à mistura, sendo de notar que, na pirólise apenas de macroalgas, o rendimento atinge o menor resultado, 23,30 %. O rendimento do bio-óleo resultante da pirólise apenas de pinhas apresenta o resultado mais elevado, 39,91 %. Assim, a adição desta biomassa resultou num decréscimo do valor de rendimento obtido, o que poder-se-á dever ao facto de as pinhas apresentarem um maior teor de voláteis em comparação com as macroalgas, tal como é possível constatar através

dos valores apresentados anteriormente na Tabela 6.1 e na Tabela 6.2. Convém ainda referir que o teor de cinzas mais elevado nas macroalgas poderá justificar a obtenção de um rendimento de carbonizado mais significativo na pirólise apenas desta biomassa comparativamente ao resultado obtido na pirólise apenas de pinhas [28].

Na Tabela 6.5, apresentam-se os rendimentos dos produtos resultantes do processo de co-pirólise de pinhas com a adição de diferentes teores de macroalgas (rendimentos experimentais) e os respetivos rendimentos teóricos calculados através da Eq. (4.1) presente no **Capítulo 4**.

Tabela 6.5 - Valores relativos aos rendimentos dos produtos resultantes dos ensaios realizados no presente estudo e respetivos rendimentos teóricos para cada teor de macroalga presente na mistura.

Teor de macroalga na mistura (% m/m)	Rendimentos (%)					
	Experimental			Teórico		
	Fase Líquida	Fase Sólida	Fase Gasosa	Fase Líquida	Fase Sólida	Fase Gasosa
0	39,91	31,19	28,90	-	-	-
10	31,18	31,55	37,27	38,25	31,61	30,15
30	29,61	32,20	38,19	34,93	32,43	32,64
50	28,81	32,32	38,87	31,60	33,26	35,14
100	23,30	35,33	41,37	-	-	-

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6.5, é possível constatar que, à semelhança dos rendimentos obtidos experimentalmente, os rendimentos teóricos da fase líquida diminuem à medida que o teor de macroalgas adicionado à mistura aumenta, enquanto os rendimentos teóricos das fases gasosa e sólida registam um aumento com esse acréscimo na adição de macroalgas. Através da observação da Tabela 6.5, verifica-se que a fase sólida resultante dos ensaios experimentais de co-pirólise apresenta resultados compreendidos entre os 31,55 % e os 32,32 %, o que está de acordo com os valores calculados para o rendimento teórico do carbonizado, cujos resultados variam entre os 31,61 % e os 33,26 %. No entanto, os rendimentos da fase líquida experimental são significativamente inferiores aos valores teóricos expectáveis, consequentemente, os rendimentos experimentais da fase gasosa são consideravelmente superiores aos resultados teóricos calculados para essa fase. Em comparação com os valores obtidos na

pirólise de pinhas à mesma T_{set} , conclui-se que a adição de macroalgas se traduziu num maior rendimento das fases sólida e gasosa produzidas.

Uzoejinwa et al. estudaram a co-pirólise de macroalgas (*Enteromorpha prolifera*) com biomassa lenhocelulósica (casca de arroz) a 500 °C e revelaram que, à semelhança dos resultados de co-pirólise de pinhas e macroalgas do presente estudo, os rendimentos experimentais de bio-óleo diminuíram com o aumento da adição do teor de macroalgas e os rendimentos de carbonizado assim como os da fase gasosa sofreram um aumento com a incorporação de maior percentagem de macroalgas na mistura. No entanto, verificaram que os rendimentos de bio-óleo obtidos experimentalmente foram superiores aos resultados teóricos, o que sugere a existência de um efeito sinérgico entre as biomassas investigadas por estes autores e uma consequente melhoria nas características dos produtos obtidos [28]. Fakayode et al. desenvolveram um artigo de revisão onde explicaram que o efeito sinérgico consiste na combinação de, pelo menos, duas matérias-primas que interagem positivamente no processo de co-pirólise, possibilitando a obtenção de melhores resultados comparativamente aos valores resultantes das matérias-primas aplicadas de forma individual, especialmente ao nível do rendimento e das características do bio-óleo. A constatação de que os resultados experimentais obtidos num determinado estudo são superiores aos valores teóricos calculados sugere a existência de um efeito sinérgico entre as matérias-primas, sendo que o tipo de biomassas, o contacto entre as matérias-primas e a temperatura dos ensaios de pirólise são alguns dos parâmetros que poderão influenciar a ocorrência deste efeito [32]. No presente trabalho de co-pirólise de pinhas com a adição de macroalgas não foi possível observar um efeito sinérgico entre a biomassa lenhocelulósica e as macroalgas, tendo em conta os resultados ao nível dos rendimentos teóricos e experimentais relativos à fase líquida obtida. Tal como anteriormente mencionado, a temperatura de pirólise é um dos fatores que condiciona o efeito sinérgico, pelo que a realização dos ensaios de co-pirólise das duas matérias-primas em estudo utilizando condições de temperatura diferentes da aplicada ($T_{set} = 650$ °C) poderá originar resultados distintos, revelando um eventual efeito sinérgico entre as biomassas.

Hua et al. conduziram ensaios de co-pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e *Enteromorpha prolifera* a 550 °C e observaram que os rendimentos teóricos correspondentes à fase gasosa apresentaram resultados mais elevados do que os

experimentais, pelo contrário, os rendimentos da fase líquida obtidos experimentalmente foram superiores aos valores teóricos, sendo de destacar que a adição das matérias-primas na proporção de 50/50 possibilitou a obtenção do rendimento experimental máximo de bio-óleo e do rendimento mais reduzido da fase gasosa, cujos valores foram 56,12 % e 8,37 %, respetivamente. À semelhança do estudo desenvolvido na presente dissertação, Hua et al. também verificaram que o rendimento do bio-óleo da pirólise apenas de biomassa lenhocelulósica é superior ao da pirólise apenas de macroalgas, o rendimento do carbonizado registou a tendência contrária. O significativo teor alcalino presente nas cinzas é uma das explicações apontadas para o facto de o rendimento da fase sólida resultante das macroalgas ser mais elevado [68]. Conclusões semelhantes foram apresentadas por Yanik et al. num trabalho focado na pirólise de biomassa de algas, onde os autores observaram que o rendimento do bio-óleo proveniente da pirólise das macroalgas era consideravelmente inferior ao rendimento da fase líquida de biomassa lenhocelulósica, de forma oposta, o carbonizado resultante da pirólise de macroalgas apresentou um rendimento mais elevado do que o da biomassa lenhocelulósica [70].

6.3.2 Análise dos produtos resultantes da co-pirólise de pinhas e de macroalgas: carbonizado, bio-óleo e gases não condensáveis

Carbonizado

Os produtos correspondentes à fase sólida dos ensaios de co-pirólise foram avaliados através da realização da análise próxima, da determinação do poder calorífico superior e foram ainda analisados por fluorescência de raios-X.

Na Tabela 6.6, apresentam-se os resultados da análise próxima e o valor do poder calorífico superior do carbonizado obtido para cada ensaio com adição de diferentes teores de macroalgas na mistura assim como para os ensaios de pirólise de pinhas (teor de macroalgas de 0 % na mistura) e de macroalgas (teor de macroalgas de 100 % na mistura).

Tabela 6.6 - Resultados da análise próxima e do poder calorífico superior do carbonizado obtido para cada ensaio com incorporação de diferentes teores de macroalgas.

Teor de macroalgas na mistura (% m/m)	Humidade (% m/m)	PCS (MJ/kg)	Análise Próxima (% m/m, base seca)		
			Cinzas	Voláteis	Carbono Fixo
0	2,20	31,66	2,20	8,08	89,72
10	3,70	30,25	4,75	7,52	87,73
30	4,48	28,70	10,41	8,96	80,63
50	4,61	27,01	15,78	13,32	70,90
100	2,75	18,61	31,42	10,61	57,97

Segundo os resultados apresentados na Tabela 6.6, verifica-se que o PCS dos carbonizados diminui à medida que aumenta o teor de macroalgas adicionado à mistura. Os carbonizados resultantes da co-pirólise de pinhas com adição de diferentes teores de macroalgas (teores de 10 % a 50 %) registaram valores de PCS compreendidos entre 27,01 e 30,25 MJ/kg, sendo de salientar que o carbonizado resultante da pirólise apenas de macroalgas registou um decréscimo acentuado do PCS (18,61 MJ/kg) comparativamente aos restantes carbonizados, o que sugere que a incorporação de teores significativos desta biomassa na co-pirólise prejudica o poder calorífico superior da fase sólida produzida. Resultados similares foram apresentados por Uzoejinwa et al. aquando da realização de ensaios de co-pirólise de macroalgas e biomassa lenhocelulósica nas proporções de 50/50 e de 25/75 (razão macroalgas/biomassa lenhocelulósica), tendo obtido resultados de PCS correspondentes a 29,825 e 28,683 MJ/kg, respetivamente [28]. Farobie et al. publicaram um artigo no âmbito da pirólise de macroalgas *Sargassum* e verificaram que os carbonizados obtidos em condições de temperatura de 500 °C e de 600 °C apresentaram valores de PCS significativos correspondentes a 24,12 e a 25,89 MJ/kg, respetivamente [82].

Porém, observou-se que o carbonizado proveniente da pirólise de 100 % de macroalgas exibiu um PCS superior ao apresentado pela biomassa inicial de macroalgas (13,24 MJ/kg). Os carbonizados da co-pirólise também revelaram valores de PCS mais elevados do que o das pinhas (19,90 MJ/kg) e o das macroalgas. À semelhança do estudo desenvolvido na presente dissertação, um trabalho conduzido por Hua et al. com o intuito de investigar a co-pirólise da macroalga *Enteromorpha prolifera* com biomassa lenhocelulósica também concluiu que o poder calorífico superior dos carbonizados

resultantes do processo de co-pirólise apresentaram valores superiores ao PCS obtido através da pirólise apenas das macroalgas. Isto sugere que a incorporação de macroalgas na mistura da co-pirólise contribui para a diminuição do PCS da fase sólida. Estes autores constataram que o PCS do carbonizado correspondente à co-pirólise com adição de 50 % de macroalgas foi 17,57 MJ/kg, enquanto, no caso do carbonizado da pirólise apenas de macroalgas, registou o valor de 12,74 MJ/kg [68].

De acordo com a Tabela 6.6, verifica-se também que o aumento do teor de macroalgas adicionado resultou numa diminuição do conteúdo de carbono fixo e num aumento significativo do teor de cinzas nos carbonizados em análise. Este aumento do conteúdo de cinzas era já esperado tendo em conta que as macroalgas, contrariamente às pinhas, apresentam um teor de cinzas significativo, cerca de 15 %, tal como mencionado na Tabela 6.2 presente no **Capítulo 6**. Tal como previamente referido, o considerável conteúdo de cinzas nas macroalgas resulta na produção de carbonizados com valores de PCS mais reduzidos comparativamente aos resultados das fases sólidas produzidas a partir de biomassa lenhocelulósica [70][71].

Os carbonizados resultantes dos ensaios de pirólise de pinhas e de macroalgas (pirólise de cada biomassa em separado) assim como dos ensaios de co-pirólise de pinhas com a adição de macroalgas na proporção de 50/50 (pinhas/macroalgas) foram também analisados por fluorescência de raios-X (XRF). Na Figura 6.7, apresentam-se os espetros de fluorescências da amostra de carbonizado correspondente à co-pirólise de pinhas/macroalgas na proporção de 50/50 para os perfis PW1 e PW3. Nestes espetros de fluorescência representa-se a forma de intensidade (cps, *counts per second*) em função da energia (keV). Através da consulta do **Anexo C**, é possível observar os espetros de fluorescência das amostras de carbonizado correspondentes à pirólise de pinhas (100 %) e à pirólise de macroalgas (100 %) presentes na Figura C.1 e na Figura C.2, respetivamente.

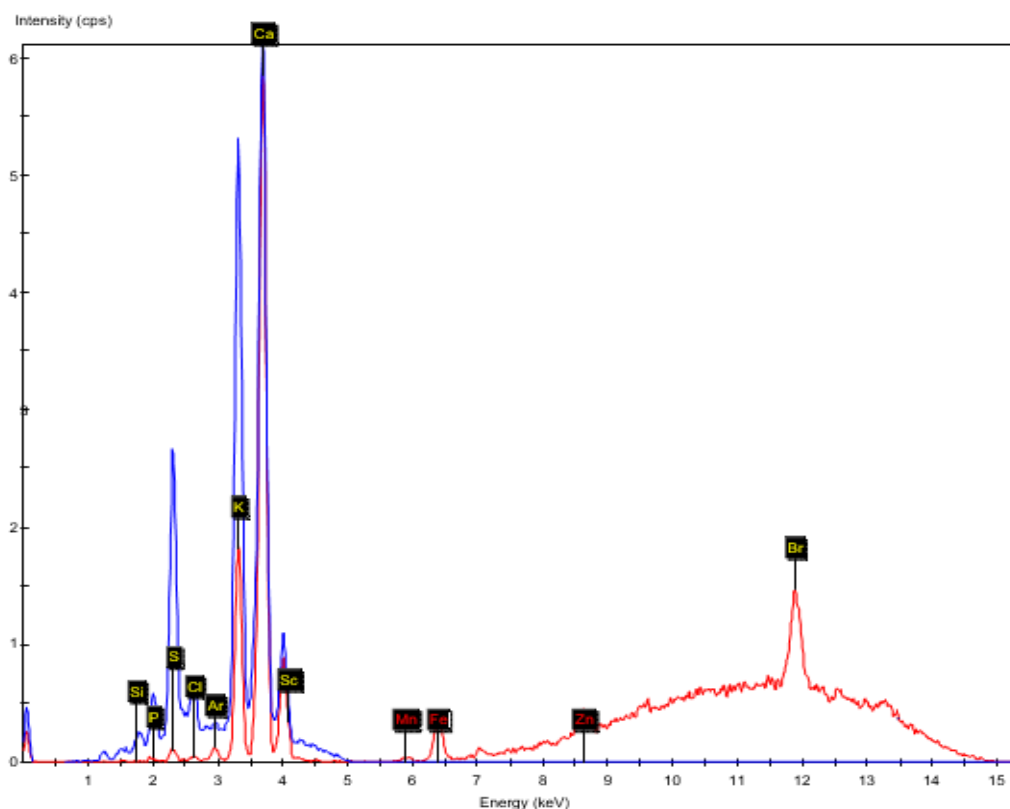


Figura 6.7 - Espectros de fluorescência da amostra de carbonizado correspondentes à co-pirólise de pinhas/macroalgas na proporção de 50/50 pelos perfis PW1 (azul) e PW3 (vermelho).

A análise de fluorescência de raios-X realizada no presente estudo apenas possibilitou a determinação qualitativa da composição das amostras de carbonizado. Através da observação da Figura 6.7, é possível verificar que, pelo perfil PW1 (azul), os picos predominantes correspondem ao cálcio, ao potássio e ao enxofre. Estes picos são significativamente mais pronunciados comparativamente aos picos correspondentes aos mesmos elementos no espectro de fluorescência do carbonizado da pirólise de pinhas, representado na Figura C.1 (presente no **Anexo C**), sendo de notar que a presença de enxofre na representação gráfica da Figura C.1 é quase inexistente. No entanto, no espectro do carbonizado da pirólise de macroalgas, Figura C.2, presente no **Anexo C**, os picos de cálcio, potássio e enxofre são também os mais pronunciados, revelando um aumento da concentração face aos resultados apresentados na Figura 6.7. Assim, é possível concluir que quanto maior for o teor de macroalga adicionado ao ensaio maior será a concentração de cálcio, potássio e enxofre no carbonizado obtido.

Por sua vez, o espectro de fluorescência resultante da análise com o perfil PW3 exibido na Figura 6.7 revela que o cálcio, o potássio e o bromo são os principais elementos presentes no carbonizado resultante da co-pirólise de pinhas com adição de 50 % de macroalgas, a adição do teor de macroalga à amostra resulta num aumento da concentração destes elementos no carbonizado, tal como é possível concluir ao comparar-se o espectro da Figura 6.7 com o apresentado na Figura C.2. Por sua vez, a amostra de carbonizado da pirólise de pinhas (Figura C.1) evidenciou que os principais picos correspondem aos elementos cálcio e potássio, embora presentes em concentrações consideravelmente inferiores face aos espectros presentes na Figura 6.7 e na Figura C.2, verificou-se ainda que o bromo não se encontra presente neste carbonizado, o que sugere que a presença deste elemento está associada à adição de macroalgas à mistura.

Os carbonizados obtidos poderão, eventualmente, ser aplicados em solos, após uma análise detalhada das propriedades mais benéficas para esta finalidade. Estes produtos melhoram, por exemplo, a fertilidade e a qualidade dos terrenos, imobilizam os contaminantes e contribuem para a retenção de água assim como possibilitam alterações ao nível do pH [87]. De acordo com a análise XRF realizada, os carbonizados produzidos neste estudo apresentam alguns nutrientes que poderão ser benéficos para os solos (Ca e P), pelo que a sua incorporação em terrenos agrícolas poderá minimizar o esgotamento de nutrientes, problema resultante das práticas de agricultura [88].

Bio-óleo

O bio-óleo resultante de cada ensaio com a adição de diferentes teores de macroalga foi avaliado através da aferição do pH, do poder calorífico superior e da massa volúmica. Na Tabela 6.7, apresentam-se os resultados do pH, do poder calorífico superior e da massa volúmica relativos às amostras de bio-óleo obtidas para cada ensaio, sendo importante referir que a massa volúmica apenas foi determinada para os ensaios de co-pirólise de pinhas com a adição de 50 % de teor de macroalgas na mistura e para os ensaios de pirólise de pinhas e de macroalgas.

Tabela 6.7 - Resultados do pH, do poder calorífico superior e da massa volúmica das amostras de bio-óleo obtido para cada ensaio com incorporação de diferentes teores de macroalgas.

Teor de macroalgas na mistura (% m/m)	pH	PCS (MJ/kg)	Massa volúmica (g/cm ³)
0	3,23	15,15	1,073
10	3,15	12,33	-
30	3,95	11,18	-
50	4,65	10,69	1,057
100	8,69	2,89	1,041

De acordo com a Tabela 6.7, concluiu-se que o aumento do teor de macroalgas adicionado à amostra resultou, de uma forma geral, num aumento dos valores de pH registados. Assim, as amostras de bio-óleo em análise correspondentes ao processo de co-pirólise apresentaram resultados de pH compreendidos entre os 3,15 e os 4,65. Adicionalmente, analisaram-se as fases líquidas obtidas no ensaio de pirólise de pinhas (à T_{set} de 650 °C) e no de pirólise de macroalgas (pirólise de cada biomassa em separado), registou-se um pH de 3,23 e de 8,69, respetivamente. Assim, foi possível concluir que a adição de macroalgas ao processo possibilita a produção de bio-óleo com um pH menos ácido, o que favorece as propriedades da fase líquida produzida, tendo em conta que, valores de pH baixos podem originar, por exemplo, problemas de corrosão ao nível de tubagens [83].

O bio-óleo resultante de cada ensaio de co-pirólise de pinhas com adição de macroalgas foi também analisado através da determinação do poder calorífico superior, tendo-se constatado que, à semelhança do que se verificou no caso do PCS do carbonizado, o poder calorífico diminuiu com o aumento do teor de macroalgas adicionado à mistura, tal como é possível verificar através da observação da Tabela 6.7. Os valores de PCS da fase líquida resultantes dos ensaios de co-pirólise em estudo variaram entre os 12,33 MJ/kg e os 10,69 MJ/kg, estes resultados são inferiores ao poder calorífico superior do bio-óleo da pirólise apenas de pinhas à mesma T_{set} , cujo valor foi 15,15 MJ/kg. Convém referir que a fase líquida obtida na pirólise apenas de macroalgas exibiu o resultado de PCS mais reduzido, cujo valor foi 2,89 MJ/kg.

Uzoejinwa et al. num trabalho que desenvolveram no âmbito da co-pirólise de macroalgas com biomassa lenhocelulósica referiram que os reduzidos valores de PCS

apresentado pelas fases líquidas obtidas poderão advir da presença de compostos oxigenados no bio-óleo, como por exemplo fenóis, cetonas, furanos, aldeídos e ácidos carboxílicos, conferindo instabilidade a esta fase produzida [28]. Hua et al, também estudaram o processo de co-pirólise de uma biomassa lenhocelulósica com *Enteromorpha prolifera*, macroalga distinta da analisada na presente dissertação, e verificaram que o poder calorífico aumentou face ao valor obtido na pirólise apenas da biomassa lenhocelulósica, o que sugere a existência de um efeito sinérgico entre as matérias-primas. Estes autores também mencionaram que o PCS da fase líquida resultante da pirólise apenas de macroalgas é significativamente superior ao PCS do bio-óleo obtido através da pirólise da biomassa lenhocelulósica, o que poderá justificar o aumento do PCS da fase líquida com o aumento da adição da macroalga na mistura da co-pirólise [68]. No entanto, Yanik et al. no estudo que realizaram no âmbito da pirólise de algas verificaram que o bio-óleo proveniente de biomassas terrestres apresenta um poder calorífico superior mais elevado comparativamente à fase líquida obtida a partir da macroalga *Laminaria digitata* [70].

Na Tabela 6.7, apresentam-se ainda os resultados da massa volúmica das amostras de bio-óleo analisadas e constata-se que o bio-óleo resultante da pirólise de macroalgas apresenta um valor de massa volúmica mais baixo face ao resultado da fase líquida proveniente da pirólise apenas de pinhas, cujos valores são 1,041 e 1,073 g/cm³, respetivamente. Por sua vez, a massa volúmica do bio-óleo resultante da co-pirólise de pinhas com macroalgas na proporção 50/50 apresenta um valor intermédio comparativamente às massas volúmicas apresentadas pelas amostras obtidas a partir da pirólise individual de cada uma das matérias-primas (1,057 g/cm³). Resultado semelhante foi divulgado por Hua et al. num estudo de co-pirólise de uma biomassa lenhocelulósica e macroalgas *Enteromorpha prolifera*, tendo em conta que a fase líquida resultante da co-pirólise das matérias-primas na proporção de 50/50 apresentou uma massa volúmica correspondente a 1,1185 g/cm³ [68].

O teor de água presente no bio-óleo influencia a massa volúmica e o PCS da amostra, tendo em conta que a presença de um significativo conteúdo de água resulta numa diminuição destas propriedades. Embora o conteúdo de água presente em cada amostra de bio-óleo não tenha sido determinado, foi possível observar que a fase líquida resultante da pirólise apenas de macroalgas e a de algumas das amostras de bio-óleo resultantes da

co-pirólise apresentavam um aspeto consideravelmente fluído, o que sugere a presença de uma fase aquosa considerável e em quantidade superior à fase orgânica presente. Assim, o teor de água, por exemplo, no bio-óleo de macroalgas 100 %, poderá influenciar a massa volúmica e o PCS registados comparativamente ao bio-óleo de pinhas 100 %, cujo conteúdo de água aparenta ser mais reduzido.

Gases Não Condensáveis

Por fim, analisaram-se os gases não condensáveis recolhidos ao longo de cada ensaio. Na Figura 6.8, apresenta-se a representação gráfica dos principais gases produzidos (H_2 , CO, CO_2 e CH_4) nos processos de co-pirólise/pirólise em função do teor de macroalga adicionado à mistura. Representaram-se também, na Figura 6.8, os valores calculados relativos ao poder calorífico superior do gás produzido para cada teor de macroalga em estudo.

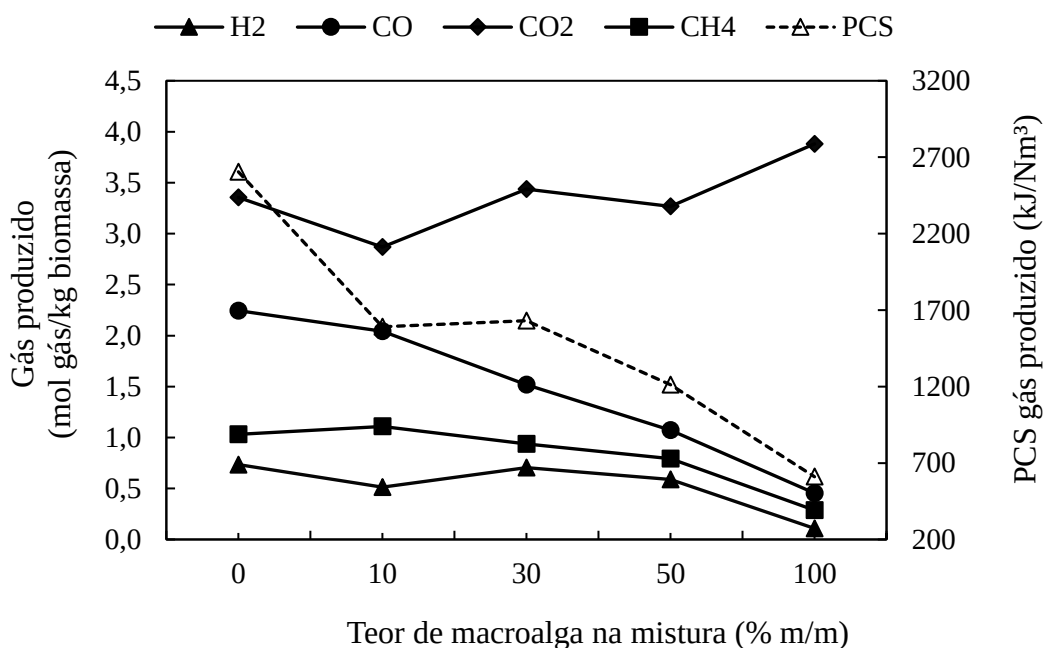


Figura 6.8 - Gás produzido e PCS do gás produzido em função do teor de macroalgas na mistura.

É possível concluir, através da observação da Figura 6.8, que a quantidade produzida de CO, de CH_4 e de H_2 diminui à medida que o teor de macroalgas na mistura aumenta. Por sua vez, o CO_2 constitui o gás produzido em maior quantidade, apresentando valores entre os 2,87 e os 3,88 mol CO_2 /kg biomassa e, contrariamente aos restantes gases analisados, a quantidade de dióxido de carbono produzida aumenta ligeiramente com o

aumento da adição de macroalgas, sendo que, quando o teor de macroalga é de 100 % (pirólise de macroalgas), este gás atinge o seu valor máximo (3,88 %). Além disso, verifica-se que o CO₂ também foi o gás produzido em maior quantidade na pirólise apenas de pinhas à mesma T_{set} (650 °C), 3,36 mol CO₂/kg biomassa.

De acordo com os resultados exibidos na Figura 6.8, observa-se que o poder calorífico superior do gás produzido, em geral, diminui com o aumento do teor de macroalga, variando entre 2604 e 610 kJ/Nm³.

Pourkarimi et al. publicaram um artigo de revisão sobre a produção de biocombustíveis através da pirólise de algas, onde referiram que a fase gasosa produzida é constituída, maioritariamente, por CO, CH₄, CO e H₂, tal como mencionado no presente estudo de co-pirólise de pinhas com adição de macroalgas. Estes autores explicaram ainda que a decomposição dos grupos funcionais carbonilo e carboxilo presentes nos constituintes da biomassa de algas, nomeadamente nos carboidratos e nas proteínas, resultam na produção dos gases CO e CO₂ [86]. Outro estudo no âmbito da pirólise de biomassa de algas foi conduzido por Yanik et al., estes autores observaram que o CO e o CO₂ foram os principais gases produzidos, o que contribuiu para o poder calorífico reduzido apresentado pela fase gasosa [70]. Bae et al. também investigaram a pirólise de macroalgas e explicaram que o CO₂ constitui o gás maioritário na fase gasosa, à semelhança do que se observou nos resultados da pirólise de macroalgas desenvolvida na presente dissertação [73].

Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Após a caracterização das biomassas em estudo, analisou-se a influência da variação da temperatura nos produtos resultantes do processo de pirólise de pinhas a quatro temperaturas de *set-point* distintas (450, 550, 650 e 750 °C) com o intuito de determinar a temperatura que possibilita a produção do rendimento máximo de bio-óleo. Verificou-se que o rendimento da fase gasosa apresentou valores compreendidos entre os 22,07 % e os 33,88 %, notando-se um aumento à medida que a temperatura final no interior do reator atingiu valores mais elevados. O rendimento do carbonizado decresceu aquando do aumento da temperatura no interior do reator, variando entre os 39,65 % e os 29,50 %. Por sua vez, constata-se que o rendimento do bio-óleo registou um aumento desde a temperatura de 408 °C até atingir o seu valor mais elevado aos 562 °C, deste modo, o rendimento variou desde os 38,21 % até aos 39,91 %, sendo que, a partir dos 562 °C, observou-se uma diminuição da fase líquida.

Os carbonizados da pirólise de pinhas foram avaliados através da realização da análise próxima e da determinação do PCS, que registou resultados compreendidos numa gama entre os 28,83 e os 31,66 MJ/kg. Analisou-se também o bio-óleo que apresentou valores de pH entre os 3,03 e os 3,44 e resultados de PCS entre os 10,36 e 15,86 MJ/kg. A determinação da massa volúmica das amostras de bio-óleo permitiu verificar que não há uma variação significativa dessa propriedade à medida que aumenta a temperatura do processo de pirólise, os valores obtidos variaram entre 1,070 e 1,079 g/cm³. Por fim, a análise aos gases não condensáveis revelou um aumento da quantidade de CO₂, CO, CH₄ e H₂ produzidos com o aumento da temperatura, sendo o CO₂ e o CO os gases presentes em maior quantidade. Igualmente, o PCS do gás variou entre 915 e 3596 kJ/Nm³.

O estudo da influência da variação da temperatura permitiu concluir que o ensaio que decorreu à temperatura de *set-point* de 650 °C possibilitou a produção da fase líquida com valor máximo de rendimento (39,91 %). Assim, na etapa seguinte, os ensaios de co-pirólise de pinhas com macroalgas foram realizados a esta temperatura. A análise dos rendimentos dos produtos obtidos através da co-pirólise revelou que, de uma forma geral, o rendimento da fase líquida diminuiu à medida que o teor de macroalgas (entre 10 e 50 %) adicionado à mistura aumentou, apresentando valores entre os 31,18 e 28,81 %. De forma oposta, os rendimentos das fases gasosa (37,27 – 38,87 %) e sólida (31,55 - 32,32%) registaram um aumento com esse acréscimo na adição de macroalgas. A pirólise

apenas de macroalgas foi também estudada a 650 °C: o rendimento do bio-óleo, do carbonizado e dos gases não condensáveis foi 23,30 %, 35,33 % e 41,37 %, respetivamente.

Ao nível da análise dos carbonizados resultantes dos ensaios de co-pirólise constatou-se que, à medida que aumentou o teor de macroalgas adicionado à mistura, o teor de cinzas aumentou, o que se traduziu numa diminuição do PCS que registou valores entre os 30,25 e os 27,01 MJ/kg. O carbonizado da pirólise apenas de macroalgas apresentou o valor de PCS mais baixo, 18,61 MJ/kg. Relativamente às amostras de bio-óleo, o aumento do teor de macroalgas adicionado à amostra resultou numa diminuição dos valores de PCS obtidos (12,33 - 10,69 MJ/kg), porém, os valores de pH sofreram um aumento (3,15 – 4,65). Convém destacar que o pH da fase líquida da pirólise apenas de macroalgas registou um pH alcalino de 8,69 e um PCS correspondente a 2,89 MJ/kg. Finalmente, os gases não condensáveis apresentaram uma diminuição da quantidade produzida de CO, de CH₄ e de H₂ à medida que o teor de macroalgas na mistura aumentou, mas o teor de CO₂ teve um ligeiro incremento. Verificou-se também que o CO₂ foi o gás produzido em maior quantidade.

A co-pirólise de pinhas e *Laminaria digitata* possibilitou a obtenção de bio-óleos com um pH mais elevado e rendimentos de carbonizado superiores aos observados na pirólise de pinhas, embora apresentem um PCS mais reduzido devido ao teor de cinzas presente. Através da análise dos carbonizados por fluorescência de raios-X, verificou-se a existência de cálcio, potássio, enxofre e brómio.

Em trabalhos futuros, além de uma possível aplicação dos carbonizados em solos, sugere-se a realização de ensaios de co-pirólise de pinhas e macroalgas em condições de temperatura diferentes da estudada, de forma avaliar a influência deste parâmetro numa gama mais ampla de valores. Por fim, sugere-se ainda o desenvolvimento de um trabalho de co-pirólise de pinhas com a adição de outros resíduos (plásticos, couro, etc.).

Referências bibliográficas

- [1] M. Singh, S. A. Salaudeen, B. H. Gilroyed, S. M. Al-Salem, and A. Dutta, “A review on co-pyrolysis of biomass with plastics and tires: recent progress, catalyst development, and scaling up potential,” *Biomass Convers Biorefin*, Aug. 2021, doi: 10.1007/s13399-021-01818-x.
- [2] G. Wang *et al.*, “A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis,” *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 12, pp. 15557–15578, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03107.
- [3] F. Abnisa and W. M. A. Wan Daud, “A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil,” *Energy Convers Manag*, vol. 87, pp. 71–85, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.07.007.
- [4] “Bioenergy - Bioenergy Europe.” <https://bioenergyeurope.org/about-bioenergy.html> (accessed Sep. 22, 2022).
- [5] N. Wei, J. Quarterman, and Y.-S. Jin, “Marine macroalgae: an untapped resource for producing fuels and chemicals,” *Trends Biotechnol*, vol. 31, no. 2, pp. 70–77, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.tibtech.2012.10.009.
- [6] M. Fernández, R. Tapias, V. Camacho, and J. Alaejos, “Quality of the Pellets Obtained with Wood and Cutting Residues of Stone Pine (*Pinus pinea* L.),” *Forests*, vol. 14, no. 5, p. 1011, May 2023, doi: 10.3390/f14051011.
- [7] A. U. Şen and H. Pereira, “State-of-the-Art Char Production with a Focus on Bark Feedstocks: Processes, Design, and Applications,” *Processes*, vol. 9, no. 1, p. 87, Jan. 2021, doi: 10.3390/pr9010087.
- [8] “Glossary:Biomass - Statistics Explained.” <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Glossary:Biomass> (accessed Sep. 22, 2022).
- [9] M. Wilk, A. Magdziarz, M. Gajek, M. Zajemska, K. Jayaraman, and I. Gokalp, “Combustion and kinetic parameters estimation of torrefied pine, acacia and *Miscanthus giganteus* using experimental and modelling techniques,” *Bioresour Technol*, vol. 243, pp. 304–314, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.116.
- [10] A. B. Ross, K. Anastasakis, M. Kubacki, and J. M. Jones, “Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 3–10, May 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.004.

- [11] “O que é a energia da biomassa | Glossario | Goldenergy.”
<https://goldenergy.pt/glossario/energia-biomassa/> (accessed Sep. 22, 2022).
- [12] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, Second Edition. Elsevier Inc., 2013. doi: 10.1016/C2011-0-07564-6.
- [13] S. Nanda, M. Gong, H. N. Hunter, A. K. Dalai, I. Gökalp, and J. A. Kozinski, “An assessment of pinecone gasification in subcritical, near-critical and supercritical water,” *Fuel Processing Technology*, vol. 168, pp. 84–96, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2017.08.017.
- [14] “Biomassa florestal sustentável para produzir energia - Florestas.pt.”
<https://florestas.pt/valorizar/ha-em-portugal-biomassa-florestal-residual-para-produzir-energia/> (accessed Sep. 30, 2022).
- [15] “O que é a Biomassa florestal | Glossário | Goldenergy.”
<https://goldenergy.pt/glossario/biomassa-florestal/> (accessed Sep. 30, 2022).
- [16] B. Rijo, A. P. Soares Dias, M. Ramos, and M. Ameixa, “Valorization of forest waste biomass by catalyzed pyrolysis,” *Energy*, vol. 243, p. 122766, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.122766.
- [17] M. Sajdak and R. Muzyka, “Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass. Part I: The effect of the addition of plastic waste on the process and products,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 107, pp. 267–275, May 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.03.011.
- [18] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D. H. Lee, and D. T. Liang, “In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin,” *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 388–393, Jan. 2006, doi: 10.1021/ef0580117.
- [19] M. Tripathi, J. N. Sahu, and P. Ganesan, “Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 467–481, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.122.
- [20] A. Demirbas, “Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 72, no. 2, pp. 243–248, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2004.07.003.
- [21] M. Brebu and C. Vasile, “Thermal degradation of lignin – A Review,” *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 44, pp. 353–363, Feb. 2010.

- [22] “ICNF - Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas.”
<https://www.icnf.pt/noticias/inventarioflorestalnacional> (accessed Oct. 14, 2022).
- [23] “ICNF - Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas.”
<https://www.icnf.pt/florestas/flestudosdocumentosestatisticasindicadores> (accessed Oct. 14, 2022).
- [24] T. Karayıldırım, A. Sınağ, and A. Kruse, “Char and Coke Formation as Unwanted Side Reaction of the Hydrothermal Biomass Gasification,” *Chem Eng Technol*, vol. 31, no. 11, pp. 1561–1568, Nov. 2008, doi: 10.1002/ceat.200800278.
- [25] M. Boutaieb, M. Guiza, S. Román, S. Nogales, B. Ledesma, and A. Ouederni, “Pine cone pyrolysis: Optimization of temperature for energy recovery,” *Environ Prog Sustain Energy*, vol. 39, no. 1, p. 13272, Jan. 2020, doi: 10.1002/ep.13272.
- [26] M. Brebu, S. Ucar, C. Vasile, and J. Yanik, “Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers,” *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 1911–1918, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.01.029.
- [27] A. ROSS, J. JONES, M. KUBACKI, and T. BRIDGEMAN, “Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour,” *Bioresour Technol*, vol. 99, no. 14, pp. 6494–6504, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.036.
- [28] B. B. Uzoejinwa *et al.*, “Co-pyrolysis of macroalgae and lignocellulosic biomass,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 136, no. 5, pp. 2001–2016, Jun. 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7834-2.
- [29] “Imagem ilustrativa de macroalgas Laminaria Digitata.”
<https://thumbs.dreamstime.com/b/algas-de-brown-oarweed-ou-digitata-do-laminaria-da-alga-fora-costa-em-staithes-yorkshire-127627443.jpg> (accessed Feb. 14, 2023).
- [30] K. Anastasakis, A. B. Ross, and J. M. Jones, “Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macro-algae,” *Fuel*, vol. 90, no. 2, pp. 598–607, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.09.023.
- [31] J. Singh and S. Gu, “Commercialization potential of microalgae for biofuels production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 9, pp. 2596–2610, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.rser.2010.06.014.
- [32] O. A. Fakayode, H. Wahia, L. Zhang, C. Zhou, and H. Ma, “State-of-the-art co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomass feedstocks for improved bio-oil production- A review,” *Fuel*, vol. 332, p. 126071, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.126071.

- [33] K. Gao and K. R. McKinley, "Use of macroalgae for marine biomass production and CO₂ remediation: a review," *J Appl Phycol*, vol. 6, no. 1, pp. 45–60, Feb. 1994, doi: 10.1007/BF02185904.
- [34] M. Wilk and A. Magdziarz, "Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*," *Energy*, vol. 140, pp. 1292–1304, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.03.031.
- [35] P. Mondal, G. S. Dang, and M. O. Garg, "Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 8, pp. 1395–1410, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.03.021.
- [36] I. Ahmed and A. K. Gupta, "Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper," *Appl Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 1813–1821, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.01.025.
- [37] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, and A. Gómez-Barea, "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 37, no. 5, pp. 611–630, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.pecs.2011.01.001.
- [38] D. Lee *et al.*, "Recent progress in the catalytic thermochemical conversion process of biomass for biofuels," *Chemical Engineering Journal*, vol. 447, p. 137501, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137501.
- [39] P. Brassard, S. Godbout, and V. Raghavan, "Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review," *Biosyst Eng*, vol. 161, pp. 80–92, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.biosystemseng.2017.06.020.
- [40] M. Verma, S. Godbout, S. K. Brar, O. Solomatnikova, S. P. Lemay, and J. P. Larouche, "Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2012, pp. 1–18, 2012, doi: 10.1155/2012/542426.
- [41] R. H. Venderbosch and W. Prins, "Fast Pyrolysis of Biomass for Energy and Chemicals: Technologies at Various Scales," in *Sustainable Development in the Process Industries*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 109–155. doi: 10.1002/9780470586099.ch7.
- [42] S. Y. Foong *et al.*, "Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 389, p. 124401, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124401.
- [43] W. A. Wan Mahari *et al.*, "Valorization of municipal wastes using co-pyrolysis for green energy production, energy security, and environmental sustainability: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 421, p. 129749, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129749.

- [44] S. S. Lam, R. K. Liew, X. Y. Lim, F. N. Ani, and A. Jusoh, "Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique," *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 113, pp. 325–333, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ibiod.2016.02.021.
- [45] V. R. Wiggers, H. F. Meier, A. Wisniewski, A. A. Chivanga Barros, and M. R. Wolf Maciel, "Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study," *Bioresour Technol*, vol. 100, no. 24, pp. 6570–6577, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.07.059.
- [46] S. Sirijanusorn, K. Sriprateep, and A. Pattiya, "Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit," *Bioresour Technol*, vol. 139, pp. 343–348, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.04.024.
- [47] H. Durak, "Pyrolysis of *Xanthium strumarium* in a fixed bed reactor: Effects of boron catalysts and pyrolysis parameters on product yields and character," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 38, no. 10, pp. 1400–1409, May 2016, doi: 10.1080/15567036.2014.947446.
- [48] S.-S. Liaw *et al.*, "Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir wood," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 93, pp. 52–62, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.09.011.
- [49] J. N. Brown and R. C. Brown, "Process optimization of an auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology," *Bioresour Technol*, vol. 103, no. 1, pp. 405–414, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.117.
- [50] E. Pütün, "Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst," *Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 2761–2766, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.energy.2010.02.024.
- [51] A. R. Mohamed, Z. Hamzah, M. Z. M. Daud, and Z. Zakaria, "The Effects of Holding Time and the Sweeping Nitrogen Gas Flowrates on the Pyrolysis of EFB using a Fixed-Bed Reactor," *Procedia Eng*, vol. 53, pp. 185–191, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.02.024.
- [52] A. Adrados, I. de Marco, A. Lopez-Uribe, A. Barrenechea, J. Solar, and B. Caballero, "Avoiding tar formation in biocoke production from waste biomass," *Biomass Bioenergy*, vol. 74, pp. 172–179, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.01.021.
- [53] T. Aysu and M. M. Küçük, "Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products," *Energy*, vol. 64, pp. 1002–1025, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.energy.2013.11.053.

- [54] F. Ateş, E. Pütün, and A. E. Pütün, “Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 779–790, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2003.11.001.
- [55] A. Demirbas, “Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 803–815, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2003.10.008.
- [56] J. Akhtar and N. Saidina Amin, “A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 7, pp. 5101–5109, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.05.033.
- [57] A. K. Vuppaladadiyam *et al.*, “Bio-oil and biochar from the pyrolytic conversion of biomass: A current and future perspective on the trade-off between economic, environmental, and technical indicators,” *Science of The Total Environment*, vol. 857, p. 159155, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159155.
- [58] L. Aguiar, F. Márquez-Montesinos, A. Gonzalo, J. L. Sánchez, and J. Arauzo, “Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 83, no. 1, pp. 124–130, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.06.009.
- [59] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, and N. Ashwath, “Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review,” *Energies (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 4952–5001, Nov. 2012, doi: 10.3390/en5124952.
- [60] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, “A review on pyrolysis of plastic wastes,” *Energy Convers Manag*, vol. 115, pp. 308–326, May 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
- [61] D. Czajczyńska *et al.*, “Potential of pyrolysis processes in the waste management sector,” *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 3, pp. 171–197, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.tsep.2017.06.003.
- [62] S. Papari, K. Hawboldt, and R. Helleur, “Production and Characterization of Pyrolysis Oil from Sawmill Residues in an Auger Reactor,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 56, no. 8, pp. 1920–1925, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b04405.
- [63] S. Jalalifar *et al.*, “CFD analysis of fast pyrolysis process in a pilot-scale auger reactor,” *Fuel*, vol. 273, p. 117782, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117782.
- [64] R. Font, J. A. Conesa, J. Moltó, and M. Muñoz, “Kinetics of pyrolysis and combustion of pine needles and cones,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 276–286, May 2009, doi: 10.1016/J.JAAP.2008.11.015.

- [65] Y. Chen *et al.*, “Comparative Study on the Pyrolysis Behaviors of Pine Cone and Pretreated Pine Cone by Using TGA–FTIR and Pyrolysis-GC/MS,” 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c04456.
- [66] J. Wu, L. Wang, H. Ma, and J. Zhou, “Investigation of element migration characteristics and product properties during biomass pyrolysis: a case study of pine cones rich in nitrogen,” *RSC Adv*, vol. 11, no. 55, pp. 34795–34805, Oct. 2021, doi: 10.1039/D1RA06652H.
- [67] F. Wu, H. Ben, Y. Yang, H. Jia, R. Wang, and G. Han, “Effects of Different Conditions on Co-Pyrolysis Behavior of Corn Stover and Polypropylene,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 4, p. 973, Apr. 2020, doi: 10.3390/polym12040973.
- [68] M.-Y. Hua and B.-X. Li, “Co-pyrolysis characteristics of the sugarcane bagasse and *Enteromorpha prolifera*,” *Energy Convers Manag*, vol. 120, pp. 238–246, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.04.072.
- [69] A. Barhoum, M. L. García-Betancourt, H. Rahier, and G. Van Assche, “Physicochemical characterization of nanomaterials: polymorph, composition, wettability, and thermal stability,” in *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*, Elsevier, 2018, pp. 255–278. doi: 10.1016/B978-0-323-51254-1.00009-9.
- [70] J. Yanik, R. Stahl, N. Troeger, and A. Sinag, “Pyrolysis of algal biomass,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 103, pp. 134–141, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.08.016.
- [71] O. A. Fakayode, E. A. A. Aboagarib, C. Zhou, and H. Ma, “Co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomasses for the production of biochar – A review,” *Bioresour Technol*, vol. 297, p. 122408, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122408.
- [72] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,” *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [73] Y. J. Bae *et al.*, “The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae,” *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 3, pp. 3512–3520, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.023.
- [74] J. M. Encinar, J. F. González, and G. Martínez, “Energetic use of the tomato plant waste,” 2008, doi: 10.1016/j.fuproc.2008.05.011.
- [75] H. Durak, “Thermochemical conversion of *Phellinus pomaceus* via supercritical fluid extraction and pyrolysis processes,” *Energy Convers Manag*, vol. 99, pp. 282–298, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2015.04.050.

- [76] J. Alvarez *et al.*, “Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor,” *Fuel Processing Technology*, vol. 149, pp. 169–175, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.04.015.
- [77] Y. K. Park *et al.*, “Wild reed of Suncheon Bay: Potential bio-energy source,” *Renew Energy*, vol. 42, pp. 168–172, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.RENENE.2011.08.025.
- [78] B. B. Krishna, B. Biswas, J. Kumar, R. Singh, and T. Bhaskar, “Role of Reaction Temperature on Pyrolysis of Cotton Residue,” *Waste Biomass Valorization*, vol. 7, no. 1, pp. 71–78, Feb. 2016, doi: 10.1007/S12649-015-9440-X/TABLES/4.
- [79] J. F. González, J. M. Encinar, J. L. Canito, E. Sabio, and M. Chacón, “Pyrolysis of cherry stones: Energy uses of the different fractions and kinetic study,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 67, no. 1, pp. 165–190, 2003, doi: 10.1016/S0165-2370(02)00060-8.
- [80] V. Mangut *et al.*, “Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry,” *Fuel Processing Technology*, vol. 87, no. 2, pp. 109–115, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.FUPROC.2005.08.006.
- [81] M. Becidan, Ø. Skreiberg, and J. E. Hustad, “Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 78, no. 1, pp. 207–213, 2007, doi: 10.1016/J.JAAP.2006.07.002.
- [82] O. Farobie, A. Amrullah, A. Bayu, N. Syaftika, L. A. Anis, and E. Hartulistiyoso, “In-depth study of bio-oil and biochar production from macroalgae *Sargassum* sp. via slow pyrolysis,” *RSC Adv*, vol. 12, no. 16, pp. 9567–9578, 2022, doi: 10.1039/D2RA00702A.
- [83] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review,” *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, May 2006, doi: 10.1021/ef0502397.
- [84] L. K.-E. Park, J. Liu, S. Yiacoumi, A. P. Borole, and C. Tsouris, “Contribution of acidic components to the total acid number (TAN) of bio-oil,” *Fuel*, vol. 200, pp. 171–181, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.03.022.
- [85] F. Abnisa, A. Arami-Niya, W. M. A. Wan Daud, J. N. Sahu, and I. M. Noor, “Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis,” *Energy Convers Manag*, vol. 76, pp. 1073–1082, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.038.

- [86] S. Pourkarimi, A. Hallajisani, A. Alizadehdakheel, and A. Nouralishahi, “Biofuel production through micro- and macroalgae pyrolysis – A review of pyrolysis methods and process parameters,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 142, p. 104599, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.04.015.
- [87] X. Zhu, B. Chen, L. Zhu, and B. Xing, “Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review,” *Environmental Pollution*, vol. 227, pp. 98–115, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.04.032.
- [88] A. Khan, S. Khan, M. Lei, M. Alam, M. A. Khan, and A. Khan, “Biochar characteristics, applications and importance in health risk reduction through metal immobilization,” *Environ Technol Innov*, vol. 20, p. 101121, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.101121.
- [89] J. J. Manyà, “Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs,” *Environ Sci Technol*, vol. 46, no. 15, pp. 7939–7954, Aug. 2012, doi: 10.1021/es301029g.
- [90] F. R. Oliveira, A. K. Patel, D. P. Jaisi, S. Adhikari, H. Lu, and S. K. Khanal, “Environmental application of biochar: Current status and perspectives,” *Bioresour Technol*, vol. 246, pp. 110–122, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.122.
- [91] “What is XRF (X-ray fluorescence) and How Does it Work?” <https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/> (accessed Mar. 31, 2023).
- [92] “How does XRF work? | Bruker.” <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/xrf-spectrometers/how-does-xrf-work.html> (accessed Mar. 30, 2023).

Anexos

Anexo A – Análise Próxima

A.1 Determinação do teor de humidade

O procedimento para a determinação do teor de humidade foi adaptado da Norma CEN/TS 14774-3:2009. Os ensaios de determinação do teor de humidade das amostras em análise foram realizados em triplicado.

Material e Equipamento:

- Cadinhos de porcelana com as respetivas tampas;
- Balança Analítica Mettler AE200 ($\pm 0,0001$ g);
- Exsicador com exsicante;
- Estufa de secagem Memmert.

Procedimento:

- Inicialmente, um cadinho vazio com a tampa foi seco a 105 ± 2 °C até massa constante e, de seguida, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente num exsicador;
- Pesou-se o cadinho com uma aproximação de 0,1 mg e adicionou-se, no mínimo, 1 g da amostra em análise no prato de pesagem numa camada uniforme e pesou-se o cadinho contendo a amostra com uma aproximação de 0,1 mg;
- Seguidamente, procedeu-se ao aquecimento do cadinho destapado juntamente com a amostra (105 ± 2) °C até massa constante.
- Transferiu-se o cadinho contendo a amostra para um exsicador e aguardou-se o seu arrefecimento à temperatura ambiente;
- Por fim, pesou-se o prato com a amostra com aproximação de 0,1 mg.

O teor de humidade, Humidade (%), em cada amostra foi calculado de acordo com a Eq. (A.1) expresso em percentagem massa:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad \text{Eq. (A.1)}$$

Sendo

m_1 – massa do cadinho vazio em gramas;

m_2 – massa do cadinho com amostra antes da secagem em gramas;

m_3 – massa do cadinho com amostra após a secagem em gramas.

A.2 Determinação do teor de cinzas

O procedimento para a determinação do teor de cinzas foi adaptado da Norma **CEN/TS 14775:2009**. Os ensaios de determinação do teor de cinzas das amostras foram realizados em triplicado.

Material e Equipamento:

- Balança Analítica Mettler AE200 ($\pm 0,0001$ g);
- Cadinhos de porcelana;
- Mufla *Protherm Furnaces*;
- Exsicador.

Procedimento:

- Inicialmente, os cadinhos vazios foram colocados no forno a uma temperatura de (550 ± 10) °C durante 60 minutos;
- Removeram-se os recipientes do forno e colocaram-se esses cadinhos sobre um material termicamente resistente, para arrefecerem por um período de 5 a 10 minutos;
- Transferiram-se os recipientes para um exsicador e deixaram-se arrefecer até à temperatura ambiente. Depois de frios, pesaram-se os recipientes vazios;
- Colocou-se no mínimo 1 g de amostra no cadinho e espalhou-se de modo a formar uma camada uniforme sobre a superfície. De seguida, pesou-se a amostra e o recipiente;
- Colocaram-se os recipientes com amostra no interior do forno ainda frio. Procedeu-se ao aquecimento do forno seguindo as seguintes etapas:
 - Elevou-se a temperatura do forno uniformemente para 250 °C ao longo de um período de 30 a 50 minutos (rampa de aquecimento – 4,5 °C/min a 7,5

- °C/min). Manteve-se este patamar térmico durante 60 minutos de forma a permitir a saída dos compostos voláteis da amostra antes da ignição;
- Continuou-se a aumentar a temperatura do forno uniformemente para (550 ± 10) °C ao longo de um período de 30 minutos (rampa de aquecimento – 10 °C/min). Manteve-se esta temperatura durante 120 minutos;
 - Removeram-se os cadinhos da mufla e colocaram-se esses cadinhos sobre um material termicamente resistente, para arrefecerem por um período de 5 a 10 minutos;
 - Transferiram-se os cadinhos para um exsiccador e deixaram-se arrefecer até à temperatura ambiente. Quando atingiram a temperatura ambiente, pesaram-se os recipientes e o seu conteúdo.

O teor de cinzas, Cinzas (%), presente na amostra foi calculado de acordo com a Eq. (A.2) e é expresso em percentagem massa, em base seca:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100 * \frac{100}{100 - \text{Humidade (\%)}} \quad \text{Eq. (A.2)}$$

Sendo

- m_1 – massa do cadinho vazio em gramas;
- m_2 – massa do cadinho com amostra em gramas;
- m_3 – massa do cadinho com cinzas em gramas.

A.3 Determinação do teor de voláteis

O teor de voláteis foi determinado de acordo com a Norma **CEN/TS 15148:2009**. Os ensaios foram realizados em triplicado.

Material e Equipamento:

- Balança Analítica Mettler AE200 ($\pm 0,0001$ g);
- Cadinhos de porcelana;

- Luvas resistentes a altas temperaturas;
- Mufla *Protherm Furnaces*.

Procedimento:

- Colocaram-se os cadinhos vazios e as respetivas tampas na mufla a 900 °C;
- Manteve-se a mufla a uma temperatura constante (900 ± 10) °C durante 7 minutos;
- De seguida, removeram-se os cadinhos da mufla e colocaram-se esses mesmos cadinhos sobre um material termicamente resistente (para que arrefecessem até à temperatura ambiente). Posteriormente, armazenaram-se os cadinhos no exsiccador;
- Depois de frios, pesaram-se os cadinhos com as tampas;
- Seguidamente, pesou-se aproximadamente $(1 \pm 0,1)$ g de amostra, recolocaram-se as tampas e inseriram-se os cadinhos sobre uma superfície limpa;
- Transferiram-se os cadinhos para a mufla, mantendo-os a (900 ± 10) °C durante $7 \text{ min} \pm 5 \text{ s}$;
- Removeram-se os cadinhos da mufla e colocaram-se esses cadinhos sobre um material termicamente resistente (para que arrefecessem até uma temperatura entre 30-50 °C). Posteriormente, armazenaram-se os cadinhos no exsiccador, deixando-os arrefecer até à temperatura ambiente;
- Depois de frios, pesaram-se os cadinhos com uma precisão de 0,1 mg.

O teor de voláteis, *Voláteis (%)*, na amostra pode ser calculado de acordo com a Eq. (A.3) e é expresso em percentagem massa, em base seca:

$$\text{Voláteis (\%)} = \left[\frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - \text{Humidade(\%)} \right] * \left(\frac{100}{100 - \text{Humidade(\%)}} \right) \quad \text{Eq. (A.3)}$$

Sendo

m_1 – massa do cadinho vazio e da tampa em gramas;

m_2 – massa do cadinho com amostra e tampa antes do aquecimento em gramas;

m_3 – massa do cadinho com amostra e tampa depois do aquecimento em gramas.

O teor de carbono fixo, *Carbono fixo* (%), na amostra pode ser calculado por diferença, de acordo com a Eq. (A.4), e é expresso em percentagem massa, em base seca:

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - \text{Cinzas (\%)} - \text{Voláteis (\%)} \quad \text{Eq. (A.4)}$$

Anexo B – Determinação do Poder Calorífico Superior

A metodologia seguida para a determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) foi adaptada do procedimento experimental presente no Laboratório de Tecnologia do ISEP. Os ensaios de determinação do PCS foram realizados em duplicado.

Material e Equipamento:

- Calorímetro (Parr 6772 *Calorimetric Thermometer*) e respetivos acessórios;
- Fio condutor;
- Pastilhas de ácido benzoico (utilizadas na determinação do PCS do bio-óleo)
- Balança Analítica Mettler AE200 ($\pm 0,0001$ g).

Procedimento:

- Primeiramente, pesaram-se rigorosamente 2000 g de água no balde do calorímetro e colocou-se o balde no interior do equipamento presente na Figura B.1;
- De seguida, pesou-se a cápsula de combustão e adicionaram-se 0,5 g de amostra nessa cápsula;
- Inseriu-se a cápsula no aro situado na bomba calorimétrica;
- Prendeu-se um fio condutor de 10 cm nos orifícios dos elétrodos existentes na cabeça da bomba calorimétrica, travando-os adequadamente. Procedeu-se à moldagem de um pequeno arco na parte central do fio condutor, ligeiramente acima da superfície da amostra;
- Cuidadosamente, inseriu-se a cabeça da bomba no cilindro da bomba calorimétrica e fechou-se a válvula de saída dos gases;
- Pressurizou-se a bomba até 30 bar através da abertura lenta da válvula do oxigénio;
- De seguida, introduziu-se a bomba no interior do balde contendo água e ligaram-se os cabos de ignição nos terminais dos elétrodos existentes na cabeça da bomba;
- Por fim, encaixou-se a tampa do calorímetro, ativou-se o agitador e iniciou-se a análise;

- Após o final do ensaio, registou-se o valor de poder calorífico superior obtido.

No caso da determinação do poder calorífico do bio-óleo, adicionaram-se pastilhas de ácido benzóico, pesadas previamente, entre a amostra e o arco moldado, de forma a promover a combustão da amostra.



Figura B.1 - Equipamento para determinação do poder calorífico superior.

O poder calorífico superior da amostra, $PCS_{amostra}$, é calculado de acordo com a Eq. (B.1):

$$PCS_{final} \times m_{final} = PCS_{amostra} \times m_{amostra} + PCS_{ácido\ benzoico} \times m_{ácido\ benzoico}$$

Eq. (B.1)

Sendo

$m_{amostra}$ – Massa da amostra

$m_{ácido\ benzoico}$ – Massa de ácido benzóico (pastilha)

m_{final} – Soma da massa da amostra com a massa de ácido benzóico

PCS_{final} – Valor obtido no relatório gravado no calorímetro;

$PCS_{ácido\ benzoico}$ – Valor de referência obtido por *Standartization* e corresponde, aproximadamente, a 6311,2213 cal/°C.g.

Anexo C – Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF)

C.1 Método e Principais Conceitos Teóricos

A análise por fluorescência de raios-X é um método analítico não-destrutivo que possibilita aferir a composição elementar de uma determinada amostra [69]. Durante a análise os eletrões são libertados dos átomos aquando da excitação da amostra por raios-X, a quantidade de energia libertada é específica de cada átomo e resulta da transição dos eletrões para camadas mais internas a partir de camadas mais externas (nestas circunstâncias, há emissão de radiação de fluorescência de raios-X)[91][92].

Os carbonizados resultantes dos ensaios de pirólise realizados no presente estudo foram analisados por fluorescência de raios-X (XRF) num equipamento Oxford Instruments X Supreme 8000 e o software desse equipamento possibilitou a identificação dos picos relativos a cada um dos elementos presentes na amostra.

A amostra de carbonizado foi inserida numa célula cujo fundo apresentava um filme polimérico (transparente aos raios-X) e, posteriormente, a célula foi introduzida no equipamento que realiza a análise e que permite obter o espectro de fluorescência. Convém referir que a amostra não foi sujeita a um tratamento prévio e, após a análise XRF ser concluída, a amostra foi reaproveitada, tendo em conta o carácter não-destrutivo desta análise. Utilizaram-se dois perfis na análise: o perfil PW1 permite determinar os elementos cloro, sódio, cádmio, paládio e estanho e é necessário utilizar hélio para a aplicação deste perfil. Por sua vez, o outro perfil aplicado (PW3) permite aferir a presença de elementos como, por exemplo, crómio, potássio, titânio, brómio, ferro, níquel, cobalto e zinco. Uma das principais diferenças entre os dois perfis reside no facto do PW3 necessitar de um filtro em atmosfera de ar, ao contrário do PW1 que não carece da utilização de um filtro.

C.2 Espectros de Fluorescência

Os carbonizados resultantes dos ensaios de pirólise de pinhas e de macroalgas (pirólise de cada biomassa em separado) assim como dos ensaios de co-pirólise destas duas biomassas foram analisados por fluorescência de raios-X (XRF). Na Figura C.1 e na Figura C.2, apresentam-se os espectros de fluorescências da amostra de carbonizado correspondentes aos ensaios de pirólise de pinhas e aos de macroalgas, respetivamente.

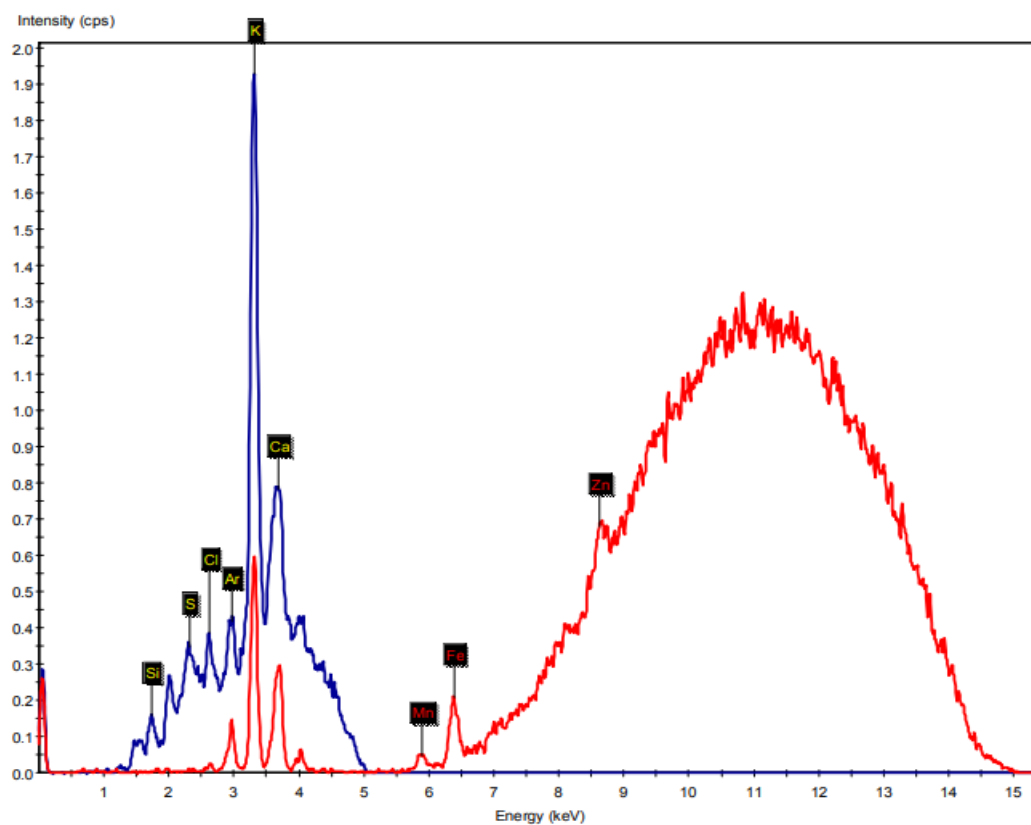


Figura C.1 -Espetros de fluorescência da amostra de carbonizado correspondentes à pirólise de pinhas (100%) pelos perfis PW1 (azul) e PW3 (vermelho).

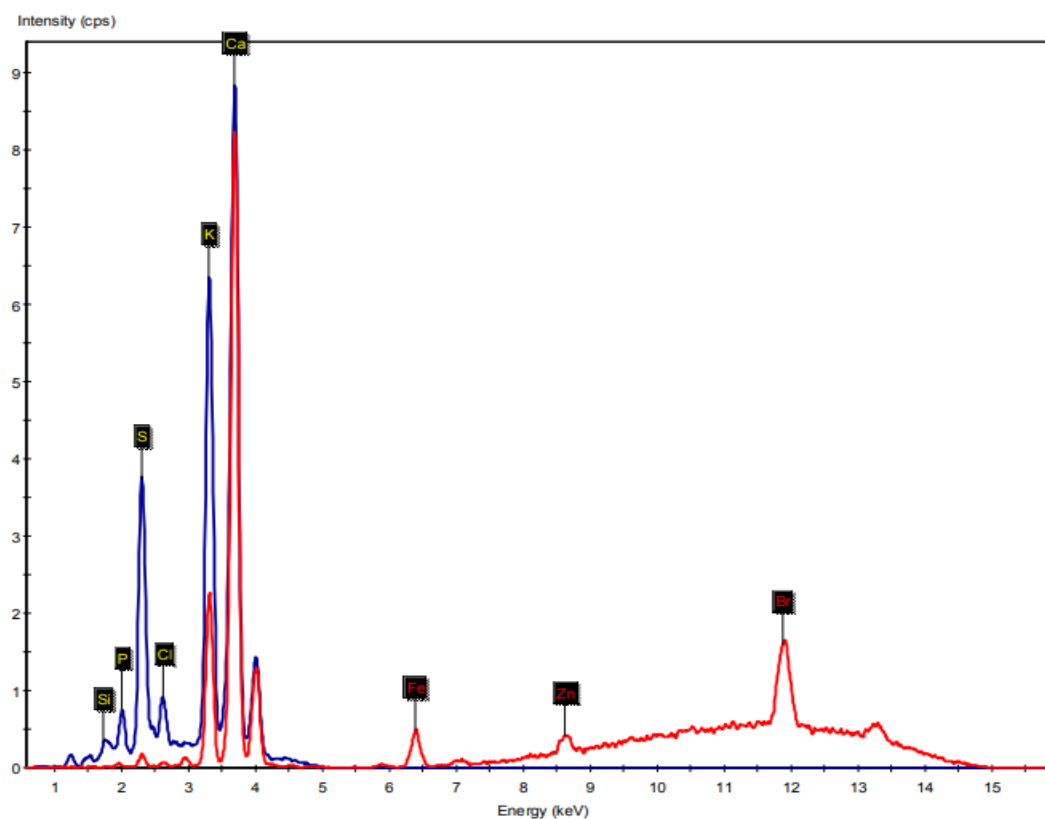


Figura C.2 - Espectros de fluorescência da amostra de carbonizado correspondentes à pirólise de macroalgas (100%) pelos perfis PW1 (azul) e PW3 (vermelho).

Anexo D – Determinação do pH do bio-óleo

O pH do bio-óleo resultante dos ensaios de pirólise foi determinado segundo a Norma **ASTM E70-19**. As leituras de pH foram realizadas em duplicado.

Material e Equipamento:

- Medidor de pH (691 pH Meter – Metrohm) e respetivo eléctrodo de vidro;
- Solução tampão de pH = 4 e pH = 7;
- Água desionizada;
- Acetona para limpeza dos resíduos de bio-óleo, após determinação do pH.

Procedimento:

- Inicialmente, procedeu-se à calibração do eléctrodo de pH através da utilização de soluções tampão com pH de 4 e pH de 7;
- De seguida, mediu-se o valor de pH de cada amostra de bio-óleo, cujo frasco da amostra foi previamente agitado, e registou-se o resultado obtido. Entre cada amostra, procedeu-se à limpeza do eléctrodo de vidro com água desionizada, de forma a evitar eventuais contaminações.