



Estudo da pirólise da borra de café com vista à produção de biochar e bioóleo

TELMA FILIPA VIEIRA DE FARIA TEIXEIRA

outubro de 2018

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à professora Nídia Caetano, por toda a disponibilidade e paciência e carinho ao longo de todo o trabalho.

Agradeço também ao Joel pela sua compreensão, à minha mãe que me deu o bichinho da engenharia química, às minhas amigas Mariana Carvalho e Olívia Castro que se disponibilizaram e me ajudaram na conclusão deste trabalho.

Quero agradecer também à minha explicadora de toda a vida, Dona Maria Comba, que sempre me aconselhou, sempre quis mais de mim e sempre me tratou como uma neta.

A Professora Nídia Caetano, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado pelo POCI-01-0145-FEDER-006939, Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Este trabalho foi cofinanciado pela FCT, CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial, UID/EQU/00305/2013.



Resumo

O crescimento populacional está a provocar o aumento do consumo de energia, que é maioritariamente obtida a partir do petróleo. Este pode ser utilizado na produção de combustíveis ou diretamente na indústria. Este crescimento populacional conduz à produção excessiva de resíduos e à escassez do petróleo, o que faz com que seja necessário explorar novas fontes alternativas para a obtenção de combustível e energia, e que contribuam para a gestão dos resíduos. Essas fontes podem ser energia eólica, solar, geotérmica, hidráulica, das marés e motriz; energia do hidrogénio e biomassa.

A biomassa tem um papel fundamental na produção de biocombustíveis, levando também, quando de origem residual, à valorização dos resíduos gerados pela população e à minimização da deposição de resíduos em aterro.

A borra de café, sendo um subproduto proveniente das bebidas mais consumidas mundialmente, o café, constitui um objeto de enorme interesse de estudo. A sua utilização e valorização como biomassa residual é, portanto, potencialmente interessante.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a valorização da borra de café através da produção de *Biochar*, com vista à sua utilização em solos, e de *Bio-oil* para a produção de energia, a partir do processo de pirólise.

Iniciou-se o trabalho com a caracterização da borra de café; os parâmetros usados para a sua caracterização foram: distribuição granulométrica; percentagem de humidade (37,43 %); teor de cinzas (1,81%); teor de azoto Kjeldahl (1,97 g N/100 g borra de café); teor de proteínas (12,33 g proteína/100 g borra de café) poder calorífico superior (5121,81 cal/g borra de café); teor de carbono orgânico total (88,97 %); teor de lenhina total (32,81 %); teor de lenhina insolúvel (30,98 %); teor de lenhina solúvel (1,76 %). Sumariamente constatou-se que os valores obtidos para a caracterização da borra de café não diferem muito dos encontrados na literatura. O único valor que apresenta maior discrepância relativamente aos valores da literatura é o teor de humidade, o que é justificável pela possibilidade de secagem entre os momentos de produção e de análise da amostra.

No processo de pirólise, estudou-se a influência de três parâmetros: temperatura de patamar (T) (400 a 600 °C), tempo de patamar (t) (5 a 15 min) e teor de humidade da borra (H) (9 a 44,4 %). Foi usado o software JMP Statistical Discovery v13 para realizar o planeamento experimental 2^3 , e para fazer a modelação dos efeitos dos parâmetros na função objetivo. Assim, para cada um dos objetivos (maximizar razão carvão/borra seca e maximizar a razão

quantidade de energia do *Bio-oil*/borra seca) o tratamento dos resultados dos ensaios planejados, permitirá obter uma expressão distinta.

O rendimento máximo obtido para o *Biochar* e para o *Bio-oil* foi de 29% e 64%, respectivamente, correspondentes aos ensaios 9 (t=5 min; T=400 °C; H=44 %) e 16 (t=5 min; T=400 °C; H=9 %) para o *Biochar* e o ensaio 24 (t=10 min; T= 500 °C; H=31 %) para o *Bio-oil*, as velocidades de aquecimento para os ensaios 9, 16 e 24 são respectivamente 120, 120 e 30 °C/min. Concluiu-se que o ensaio que promoveu a maximização da quantidade de energia associada ao *Biochar* foi o ensaio 16 (t=5; T=400; H=9%), 1993,794 cal/g e para o *Bio-oil* foi o ensaio 24 (t=10; T=500; H=31%), 3503,33 cal/g individualmente, para o total da quantidade de energia associada aos dois produtos, o ensaio com maior rendimento energético foi o 11 (t=5; T=400; H=9%), 5205,79 cal/g.

Foram realizados ensaios que foram divididos em dois grupos, A e B, que correspondem a ensaios com velocidade de aquecimento baixa (30 °C/min), e ensaios com velocidade de aquecimento elevada (120 °C/min), respectivamente. Fez-se variar esses parâmetros (gama de valores) de forma a obter o máximo de quantidade de *Biochar* e o máximo de quantidade de energia de *Bio-oil* por massa de borra de café.

Para o conjunto de ensaios A, obteve-se uma percentagem máxima de *Biochar* de 28% e o esperado usando o modelo otimizado seria 34%. Para maximizar a quantidade de energia em *Bio-oil* por massa de borra de café, o resultado obtido experimentalmente foi de 3894,45 cal/g borra seca e o esperado era de 3126,02 cal/g borra seca. Para o conjunto de ensaios B, obteve-se uma percentagem de *Biochar* de 29% e o esperado seria 30%; para a quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café o resultado obtido experimentalmente foi de 956,89 cal/g borra seca e o esperado de 3576,94 cal/g borra seca. A discrepância nos valores relativos à energia do *Bio-oil* pode ficar a dever-se à dificuldade na recuperação de todo o óleo obtido no processo de pirólise, uma vez que, dada a configuração do forno e do sistema de arrefecimento de gás e condensação de líquido, era frequente a acumulação de óleo na tubagem de saída, o que falseava negativamente os resultados.

Verificou-se que, comparando com os valores da literatura, o valor da quantidade de energia do *Bio-oil* (quando medido como amostra composta) é mais próximo (5481,64 cal/g) do que os melhores ensaios analisados isoladamente (3894,45 e 956,89 cal/g).

Calculou-se também a quantidade de *Bio-oil* necessário para substituir o consumo anual (ano de referência 2016) de diesel, gasolina e carvão, que corresponde a, respectivamente, 1 218 460 t/ano, 2 029 074 t/ano; 4 885 295 t/ano.

Palavras chave: *Biochar*, *Bio-oil*, borra de café, pirólise, valorização energética de resíduos.

Abstract

The population growth is causing the increase in energy consumption, which is mostly obtained from petroleum. This can be used in the production of fuels or directly in the industry.

This population growth leads to excessive production of waste and the scarcity of oil, which makes it necessary to explore new alternative sources for obtaining fuel and energy and contributes to waste management. These sources can be wind, solar, geothermal, hydraulic, tidal; hydrogen and biomass energy.

Biomass has a key role in the production of biofuels, and when from residual source, can contribute to the valorization of waste generated by the population and the minimization of waste disposal in landfills.

The spent coffee grounds, being a by-product from the world's most consumed beverage, coffee, is an object of great interest as case study. Their use and valorization as biomass is therefore potentially interesting.

The present work has the objective of studying the valorization of spent coffee grounds through the production of *Biochar* for use in soil, and *Bio-oil* as source of energy, from the pyrolysis process.

The work started with the characterization of spent coffee grounds; the parameters used for its characterization were: particle size distribution; moisture content (37.43%); ash content (1.81%); Kjeldahl nitrogen content (12.33 g N / 100 g coffee); protein content (12.33 g protein / 100 g coffee), higher heating value (5121.81 cal / g); total organic carbon content (88.97%); total lignin content (32.81%); insoluble lignin content (30.98%); soluble lignin content (1.76%). Briefly, it was concluded that the values obtained for the characterization of the spent coffee grounds do not significantly differ from those found in literature. The only value that presents greater discrepancy comparing to the values from literature is the moisture content, what can be due to drying between the moments of production and analysis of the sample.

In this work it was studied the influence of three parameters on the pyrolysis process: hold temperature (T) (400 to 600 °C), hold time (t) (5 to 15 min) and moisture content of the spent coffee grounds (H) (9 to 44.4 %). It was used the JMP Statistical Discovery v13 software to perform the 2³ experimental planning, and to do the modelling of the effects of the parameters in the objective function. Therefore, for each specific goal (to maximize the ratio *Biochar*/spent coffee ground and to maximize the ratio amount of energy of the *Bio-oil* / dry spent coffee grounds) a different expression can be obtained.

The maximum yield obtained for the *Biochar* and the *Bio-oil* was 29% and 64%, respectively, corresponding to tests 9 (t=5 min, T=400 °C, H=44 %) and 16 (t=5 min, T=400 °C, H=9 %) for *Biochar* and to test 24 (t=10 min, T=500 °C, H=31 %) for *Bio-oil*, the heating speed for the test 9, 16 and 24 was 120, 120 and 30 30 °C/min respectively. It was concluded that the assay that promoted the maximization of the amount of energy in *Biochar* was assay 16 (t=5, T=400, H=9%), 1993.794 cal/g (T=10, T=500, H=31%), 3503.33 cal/g for the total amount of energy, the highest value was 11 (t=5, T=400, H=9%), 5205.79 cal/g.

It was also realized a set of assays that were divided into two groups of tests, A and B, that correspond to low heating speed tests (30 °C / min), and high heating speed tests (120 °C / min), respectively.

These parameters (range of values) were varied in order to obtain the maximum amount of *Biochar* and the maximum amount of *Bio-oil* energy per mass of spent coffee grounds.

For the set of tests, A, it was obtained a maximum *Biochar* yield of 28% while the expected using the optimized model would be 34%. To maximize the amount of energy in *Bio-oil* per mass of spent coffee grounds, the result obtained experimentally was 3894.45 cal/g dry spent coffee grounds and the expected was 3126.02 cal / g dry spent coffee grounds. For the set of tests, B, it was obtained a maximum *Biochar* yield of 29% while the expected using the optimized model would be 30%. To maximize the amount of energy in *Bio-oil* per mass of spent coffee grounds, the result obtained experimentally was 956.89 cal/g dry spent coffee grounds and the expected was 3576.94 cal / g dry spent coffee grounds. The difference between experimental and predicted values concerning the energy from *Bio-oil* can be due to the difficulty in the recovery of the oil obtained from the pyrolysis process, particularly to the configuration of the oven, gas exhaust and liquid condensation system, as often it was observed the accumulation of oil in the output tubing, what negatively affected the results.

It has been found that comparing with the values from literature, the amount of energy of *Bio-oil* when measured as a composite sample is closer (5481.64 cal/g) than the best assays analyzed alone (3894.45 and 956.89 cal/g).

The amount of *Bio-oil* required to replace the annual consumption (based in the year 2016) of diesel, gasoline and coal was also calculated as 1 218 460 t/year, 2 029 074 t/year; 4 885 295 t/year.

Keywords: *Biochar*, *Bio-oil*, pyrolysis, spent coffee grounds, waste to energy.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Nomenclatura.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1 Biomassa	1
1.2 Desenvolvimento Sustentável	2
1.3 A borra de café como fonte de energia.....	3
1.4 Legislação aplicável a biocombustíveis e biolíquidos	3
1.5 Apresentação e organização do trabalho	4
2. Café e borra de café	7
2.1 Produção e consumo de café.....	7
2.2 Estado de arte.....	10
2.2.1 Pirólise.....	10
2.2.2 Estudos de pirólise aplicada a biomassa e resíduos orgânicos e inorgânicos.....	13
2.3 Produtos de pirólise.....	15
2.3.1 <i>Biochar</i>	15
2.3.2 <i>Bio-oil</i>	16
3. Estudo da valorização energética da borra de café por pirólise	19
3.1 Métodos de caracterização	19
3.1.1 <i>Análise granulométrica</i>	19
3.1.2 <i>Determinação do teor de humidade</i>	19
3.1.3 <i>Determinação do teor de cinzas</i>	20
3.1.4 <i>Determinação do teor de lenhina</i>	20
3.1.5 <i>Determinação do teor de azoto</i>	20
3.1.6 <i>Determinação do teor de proteínas</i>	21
3.1.7 <i>Determinação do poder calorífico superior</i>	21
3.1.8 <i>Determinação do teor de carbono total</i>	22
3.2 Estudo da pirólise da borra de café	22
3.2.1 <i>Unidade de pirólise</i>	22
3.2.2 <i>Procedimento de pirólise</i>	23
3.2.3 <i>Planificação dos ensaios de pirólise</i>	24
4. Resultados e discussão	27
4.1 Caracterização da borra de café	27
4.2 Caracterização dos produtos finais da pirólise	28
5. Conclusões.....	41

Sugestões para trabalhos futuros	43
Referências	45
Anexos	49
Anexo A - Procedimento experimental	49
A.1. Caracterização da borra de café	49
A.2. Processo de Pirólise	58
Anexo B - Resultados experimentais obtidos	59
B.1. Caracterização da borra de café	59
B.2. Processo de pirólise	63

Índice de Figuras

Figura 1.1: Europa vista do espaço à noite.....	1
Figura 1.2: Tráfego Automóvel	1
Figura 1.3: Contribuição da bioenergia no mix mundial de energia primária (Aptado de Toklu, 2017).....	2
Figura 1.4: Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (Educação, s.d.)	2
Figura 2.1: Consumo mundial per-capita de café (International Coffee Organisation, ICO, 2012).....	7
Figura 2.2: Fruto do Cafeeiro (IICT, s.d.).....	8
Figura 2.3: Grão de café (Esquivel & Jiménez, 2012).....	8
Figura 2.4: Forno de pirólise (Caetano, 2014).	10
Figura 2.5: Esquema representativo do processo de pirólise (Aston University, s.d.)	12
Figura 2.6: Biochar	15
Figura 2.7: Bioóleo	16
Figura 3.1: Destilação em meio alcalino.	21
Figura 3.2: Calorímetro e bomba calorimétrica.....	21
Figura 3.3: Analisador de CT e COT.	22
Figura 3.4:Forno pirolítico.....	23
Figura 3.5: Cesto de pirólise com a amostra.	24
Figura 3.6: Kitasato com o Bio-oil condensado.....	24
Figura 3.7: Plano fatorial 2 ³ realizado.....	25
Figura 4.1: Distribuição granulométrica das partículas da borra de café.....	27
Figura 4.2: Resultados obtidos para a percentagem de Biochar e Bio-oil.....	29
Figura 4.3: Resultados obtidos para o poder calorífico superior nos ensaios ao Biochar.....	30
Figura 4.4: Resultados obtidos para a quantidade de energia por massa de borra de café nos ensaios do Biochar e Bio-oil.....	31
Figura 4.5: Resultados obtidos para a quantidade de energia total nos produtos sólido e líquido por massa de borra de café.	31
Figura 4.6: Percentagem prevista de Biochar vs percentagem obtida de Biochar, ensaios grupo A.....	33
Figura 4.7: Quantidade prevista de energia do Bio-oil por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia do Bio-oil por massa de borra de café, ensaios grupo A.	34
Figura 4.8: Percentagem prevista de Biochar obter vs percentagem obtida de Biochar, ensaios grupo B.	35
Figura 4.9: Quantidade prevista de energia do Bio-oil por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia do Bio-oil por massa de borra de café, ensaios grupo B.	36
Figura 4.10: Percentagem de Biochar obtida vs variável manipulada, ensaios grupo A.	37
Figura 4.11:Percentagem de Biochar obtida vs variável manipulada, ensaios grupo B.	37
Figura 4.12: Quantidade de energia do Biochar por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo A.	37
Figura 4.13: Quantidade de energia do Bioóleo por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo B.	38
Figura B.1: Percentagem prevista de Bio-oil vs percentagem obtida Bio-oil, ensaios grupo A.....	70
Figura B.2: Percentagem de Bio-oil obtida vs variável manipulada, ensaios grupo A.	70
Figura B.3: Quantidade prevista de energia do Biochar por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia do Biochar por massa de borra de café, ensaios grupo A.	71
Figura B.4: PCS do Biochar prevista vs PCS do Biochar obtido, ensaios grupo A.....	71
Figura B.5: PCS do Biochar vs variável manipulada, ensaios grupo A.	72

Figura B.6:Quantidade prevista de energia total por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia total por massa de borra de café, ensaios grupo A.	72
Figura B.7:Quantidade de energia total por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo A.	73
Figura B.8: Percentagem prevista de Bio-oil vs percentagem obtida de Bio-oil, ensaios grupo B.	73
Figura B.9: Percentagem obtida de Bio-oil vs variável manipulada, ensaios grupo B.	74
Figura B.10: PCS do Biochar prevista vs PCS do Biochar obtido, ensaios grupo B.....	74
Figura B.11: PCS do Biochar vs variável manipulada, ensaios grupo B.	74
Figura B.12: Quantidade prevista de energia do Biochar por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia do Biochar por massa de borra de café, ensaios grupo B.	75
Figura B.13: Quantidade de energia do Biochar por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo B.	75
Figura B.14:Quantidade prevista de energia total por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia total por massa de borra de café, ensaios grupo B.	76
Figura B.15: Quantidade de energia do total por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo B.	76

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Características do café verde, do grão torrado e do resíduo do café (Gomes, 2016).....	9
Tabela 2.2: Tipos de pirólise e os diferentes rendimentos e condições operatórias dos vários tipos de pirólise (Almeida, 2008).....	11
Tabela 2.3: Reatores de pirólise (Caetano, 2014).	12
Tabela 2.4: Adaptação de Mohan, et al. (2006), comparação entre diferentes tipos de biomassa.....	14
Tabela 2.5: Tabela adaptada de (Luz, et al., 2018) dos resultados obtidos no processo de pirólise da borra de café.	14
Tabela 2.6: Propriedades físico-químicas de combustíveis.	16
Tabela 2.7: Propriedades físico-químicas de Bio-oil proveniente de pirólise de diferentes biomassas.	17
Tabela 2.8: Quantidade de combustível necessária para produzir a energia contida no Bio-oil da borra de café (58650 × 106 MJ/ano)	18
Tabela 3.1: Tabela com os parâmetros a estudar.....	25
Tabela 3.2: Tempos de aquecimento.	25
Tabela 3.3: Combinações de ensaios.....	26
Tabela 4.1: Resultados obtidos da caracterização da borra de café, exceto análise granulométrica.....	28
Tabela 4.2: Resultados das replicas efetuadas,	29
Tabela 4.3: Conjunto dos melhores ensaios escolhidos para o grupo A e B. Valores esperados e obtidos.	38
Tabela 4.4: Valores obtidos e valores esperados para os ensaios do grupo B utilizando as expressões do grupo A.....	39
Tabela 4.5: Quantidade de Bio-oil necessária para substituir um combustível fóssil (Santos, 2016).....	39
Tabela B.0.1: Resultados obtidos na análise granulométrica.....	59
Tabela B.0.2: Resultados obtidos para o teor de humidade.	59
Tabela B.0.3: Resultados obtidos para o teor de cinza.....	60
Tabela B.0.4: Resultados obtidos para a lenhina insolúvel.....	60
Tabela B.0.5: Resultados obtidos para a lenhina solúvel.....	61
Tabela B.0.6: Resultados obtidos para o teor de lenhina total.....	61
Tabela B.0.7: Resultados obtidos para o poder calorífico superior	61
Tabela B.0.8: Resultados obtidos para o teor de carbono orgânico total.	62
Tabela B.0.9: Resultados obtidos para o teor de azoto.	62
Tabela B.0.10: Resultados obtidos para o teor de azoto.	62
Tabela B.0.11: Resultados obtidos para a caracterização do <i>Biochar</i>	64
Tabela B.0.12: Resultados obtidos para a caracterização do Bio-oil.	66
Tabela B.0.13: Resultados obtidos para energia de cada produto e total.	68

Nomenclatura

Abs(205 nm) – Absorvância lida no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda (λ) de 205 nm;

CI- Carbono Inorgânico	(mg)
COT- Carbono Orgânico Total	(% p/p)
CT- Carbono Total	(mg)
DL- Decreto-Lei	
ε – fator de conversão igual a 100 dm ³ /g.cm.	
f – fator de diluição;	
H – Humidade	(% p/p)
m(ácido) – Massa de ácido benzoico	(g)
m(amostra seca) – Massa de amostra de borra de café após secagem a 105 °C	(g)
m(amostra) – Massa de amostra de borra de café antes da secagem	(g)
m(borra de café retida) – Massa de amostra de borra de café retida em cada peneiro	(g)
m(borra de café total) – Massa de borra de café inicial	(g)
m(cinzas) – Massa de cinzas	(g)
m(final) – massa final	(g)
m(lenhina) – Massa de lenhina após secagem	(g)
N – Normalidade de HCl	(N)
PCS- Poder calorífico superior	(cal/g)
PCS(ácido) – Poder calorífico superior do ácido benzoico (cal/g);	
PCS(amostra) – Poder calorífico superior da amostra de borra de café	(cal/g)
PCS(final) – Poder calorífico superior final	(cal/g)
T – Temperatura de patamar	(°C)
t – Tempo de patamar	(minuto)
V(filtrado) – Volume de filtrado	(mL)
Va – Volume de HCl gasto na titulação da amostra	(mL)
Vb – Volume de HCl gasto na titulação do branco (mL)	

1. Introdução

Olhando para o planeta Terra à noite (Figura 1.1) é possível observar o quão importante é a energia. A energia pode-se intitular como “*o bem mais valioso da sociedade moderna*”, sendo utilizada em várias tarefas diárias, como, por exemplo, nas associadas à alimentação e mobilidade (BBC, 2012).

Atualmente a principal fonte de energia são os combustíveis fósseis, que são responsáveis por 98% das emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera (Soria-Verdugo, et al., 2017), com uma utilização significativa ao nível dos transportes (Figura 1.2). Os combustíveis fósseis são um tipo de energia produzida a partir de um recurso natural, poluente e limitado. Esta limitação deve-se ao facto de os combustíveis fósseis estarem a ser consumidos mais rapidamente do que o período em que a Terra é capaz de criá-los.



Figura 1.1: Europa vista do espaço à noite.



Figura 1.2: Tráfego Automóvel

Com o possível esgotamento dos combustíveis fósseis, têm vindo a ser exploradas alternativas energéticas a partir de fontes mais limpas e renováveis (Discovery Channel, 2014), fontes essas que apresentam também a limitação à quantidade de energia produzida a cada momento (Caldeira, 2015). Energia eólica, solar, geotérmica, hidráulica, mar e motriz; energia do hidrogénio e biomassa constituem fontes de energia, renováveis e limpas, possíveis de explorar (BBC, 2012).

1.1 Biomassa

A biomassa pode ser definida como qualquer tipo de material orgânico proveniente de plantas, microrganismos e animais (Yuan, et al., 2017). A classificação dos diferentes tipos de biomassa está relacionada com a sua natureza biológica. Por exemplo, se se tratar de uma biomassa formada por detritos animais ou desperdícios produzidos pelo ser humano, é considerada biomassa de origem animal e humana (Vassilev, et al., 2010).

Na Figura 1.3 é apresentada a contribuição da energia de fontes renováveis no conjunto global de fontes primárias de energia. Através da análise da referida Figura 1.3 é ainda possível observar as contribuições de cada tipo de fonte para a produção de bioenergia.

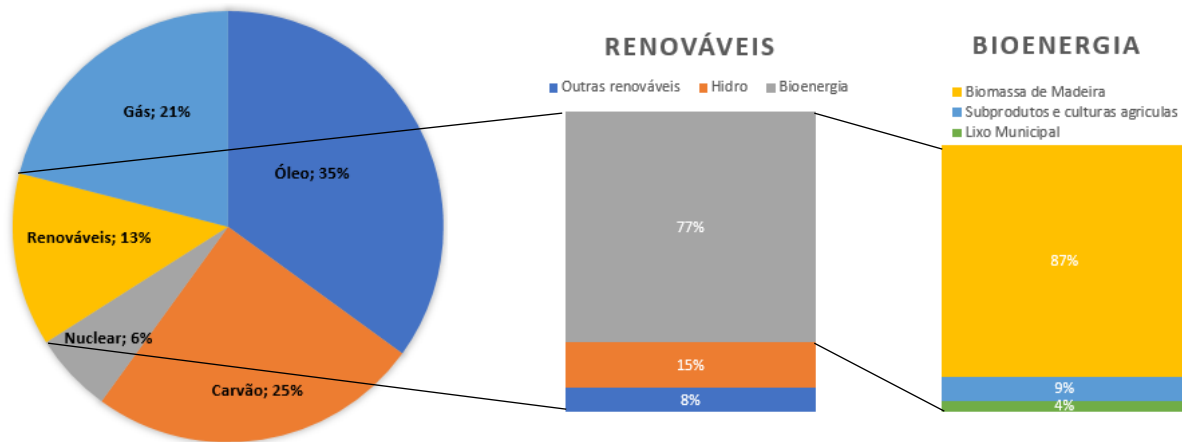


Figura 1.3: Contribuição da bioenergia no mix mundial de energia primária (Aptado de Toklu, 2017).

A biomassa é utilizada para produção de energia ou como um transportador de energia, como por exemplo os biocombustíveis, através de vários processos: pirólise, gasificação, combustão ou co-combustão (Renováveis, 2016; Yuan, et al., 2017). A biomassa pode também ser utilizada na pirólise, para a produção de carvão e carvão ativado, tendo como objetivo a remediação dos solos.

1.2 Desenvolvimento Sustentável

O Desenvolvimento Sustentável engloba 3 áreas que têm de estar em equilíbrio entre si e que são: economia, sociedade e ambiente. Em 25 de Outubro de 2015, os países acordaram 17 objetivos do Desenvolvimento Sustentável (Figura 1.4) para criar um modelo global de governança com a finalidade de acabar com a pobreza, proteger o ambiente e promover a prosperidade e o bem-estar de todos até 2030.



Figura 1.4: Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (Educação, s.d.)

1.3 A borra de café como fonte de energia

A Nestlé, em Araras, São Paulo, Brasil, utiliza a biomassa proveniente da borra de café (97% do pó que fica no coador após preparação do café) para gerar energia elétrica, economizando cerca de 25% do total utilizado nas suas instalações. A produção de energia é feita através do seguinte processo: a borra é prensada de modo a reduzir o teor de humidade e armazenada num silo, onde é misturada com pequenos pedaços de madeira. Essa mistura será encaminhada para uma caldeira onde é queimada gerando assim vapor que irá alimentar as principais áreas da fábrica. O resto da borra de café que não é utilizada passa por um processo de compostagem (*Rural, 2014*).

No entanto, a conversão da borra de café em energia, biocombustíveis ou outros produtos de elevado valor, tem sido objeto e apresenta potencial interesse de investigação, particularmente devido às elevadas quantidades potencialmente disponíveis.

1.4 Legislação aplicável a biocombustíveis e biolíquidos

O Decreto-Lei (DL) nº 117/2010, de 25 de outubro, que foi alterado pela segunda vez pelo DL nº 152-C/2017, de 11 de dezembro, estabelece critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos, independentemente da sua origem, de forma a assegurar a efetivação dos mecanismos e contribuindo para um desenvolvimento de uma economia sustentável, eficiente e competitiva de forma a depender cada vez menos dos combustíveis fósseis. Este DL define também os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos 2011 a 2020. O DL nº 117/2010, transpõe para a ordem jurídica interna o nº 6 do artigo 1º e anexo IV da Diretiva nº 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril, referente às especificações dos combustíveis fósseis e introduz um mecanismo de monitorização e de redução das emissões de gases de efeito de estufa.

A retificação do DL nº 117/2010 pelo DL nº 152-C/2017, veio acrescentar algumas definições não presentes no DL anterior e alterar as já existentes como é o caso da definição de biocombustíveis que no DL nº 117/2010 era “*os combustíveis líquidos ou gasosos, utilizados nos transportes, produzidos a partir de biomassa*” introduzindo a distinção entre biocombustíveis convencionais “*os combustíveis produzidos a partir de cereais e de outras culturas ricas em amido, de culturas açucareiras e oleaginosas e de culturas feitas como culturas principais essencialmente para fins energéticos em terrenos agrícolas*” e biocombustíveis avançados “*os biocombustíveis produzidos a partir das matérias-primas enumeradas na parte A do anexo IV do presente decreto-lei, do qual faz parte integrante, em geral, com recurso a processos e tecnologias de conversão mais avançados, tais como a conversão termoquímica ou bioquímica de materiais lenho-celulósicos e materiais celulósicos*”

não alimentares, nomeadamente, por fermentação, gaseificação, pirólise, hidroprocessamento, entre outros, e que possuem um maior nível de sustentabilidade e de redução das emissões de gases com efeito de estufa, tendo associado um baixo (ou nulo) risco de alteração indireta do uso do solo e sem competir com as culturas alimentares pela utilização de terrenos agrícolas”.

O DL nº 117/2010 é aplicável aos produtores de biocombustíveis e biolíquidos, e aos comercializadores de combustíveis líquidos ou gasosos utilizados nos transportes terrestres.

Um dos aspetos retificados pelo DL nº 152-C/2017, foram as percentagens da redução mínima de emissões de gases de efeito de estufa resultantes da utilização de biocombustíveis e biolíquidos. Estes passam a ser considerados sustentáveis se a redução mínima corresponder a “35% até 31 de dezembro de 2017 e 50 % a partir de 1 de janeiro de 2018 para os biocombustíveis e os biolíquidos produzidos em instalações que tenham entrado em funcionamento antes de 5 de outubro de 2015” e “60 % relativamente aos biocombustíveis e aos biolíquidos produzidos em instalações que tenham entrado em funcionamento após 5 de outubro de 2015. Considera-se que uma instalação se encontra em funcionamento se a produção física de biocombustíveis ou de biolíquidos tiver tido lugar”.

1.5 Apresentação e organização do trabalho

Os objetivos principais desta dissertação são:

1. Avaliar o potencial de valorização da borra de café, identificando possíveis aplicações;
2. Estudar o potencial bioenergético dos produtos da valorização da borra de café por pirólise;
3. Identificar os impactos resultantes da valorização da borra de café por pirólise.

Neste trabalho foi, portanto, estudada a valorização do resíduo de café (borra de café) através do processo de pirólise, com vista à produção de *Biochar* e *Bio-oil*.

A presente dissertação está organizada em 5 capítulos, da seguinte forma:

- No capítulo 1 é feito o enquadramento do problema, apresentada a importância da energia no planeta Terra, e da obtenção da mesma no contexto das fontes de energias renováveis;
- No capítulo 2 é feita uma breve revisão bibliográfica ao processo de pirólise, aos produtos de pirólise e por fim à matéria prima a ser utilizada;
- No capítulo 3 é apresentada a planificação do trabalho a realizar, e é feita a descrição dos métodos utilizados.
- No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e a respetiva discussão.

- No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. Café e borra de café

A biomassa utilizada para a realização deste trabalho é a borra de café.

Existe um interesse significativo em valorizá-la, de forma a obter produtos rentáveis e pouco poluentes visto que a percentagem de café transformada em borra é de 80% (Choi, et al., 2017).

2.1 Produção e consumo de café

A indústria do café é considerada a segunda indústria economicamente mais relevante do mundo, a seguir à indústria petrolífera, com um consumo que se estima em mais de 1,3 kg/ano per capita (Figura 2.1). A produção estimada para 2016/2017 foi de 9,34 milhões de toneladas (Liu, et al., 2017).

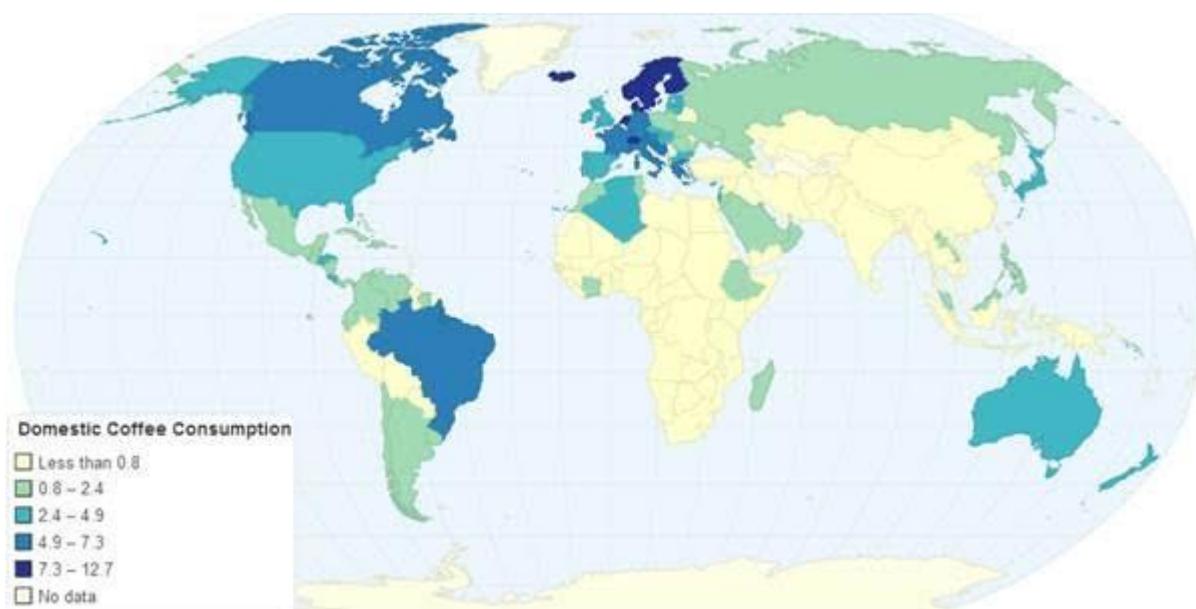


Figura 2.1: Consumo mundial per-capita de café (International Coffee Organisation, ICO, 2012).

O café é produzido a partir dos grãos do fruto do Cafeeiro (Figura 2.2), uma planta originária da Etiópia. O cafeeiro é um arbusto da família das Rubiáceas, que pode alcançar até 10 m de altura. Existem várias lendas sobre o aparecimento do café. A mais conhecida conta que um pastor se apercebeu que suas ovelhas mudavam de comportamento após ingerirem as folhas e grãos vermelhos do cafeeiro (International Coffee Organization, ICO, s.d.; AICC, s.d.).



Figura 2.2: Fruto do Cafeeiro ((IICT, s.d.))

O fruto do café, mais conhecido como baga ou cereja, é constituído por uma pele externa lisa e resistente, que cobre uma polpa macia, fibrosa, doce e amarela. Esta é seguida de uma camada de pectina, depois desta camada existe ainda outra, chamada de pergaminho, que é um endocarpo fino, de cor amarela. Por fim, tem ainda uma camada de pele que cobre cada grão de café (Figura 2.3) (Esquivel & Jiménez, 2012).

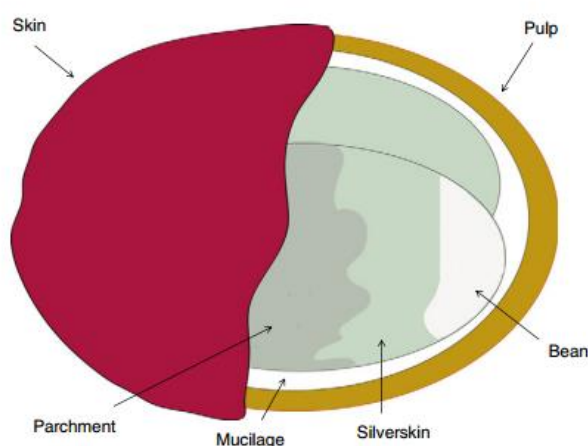


Figura 2.3: Grão de café (Esquivel & Jiménez, 2012).

Existem cerca de 100 espécies de café distintas em todo o mundo. Porém, só 25 são cultivadas para consumo (Chávena.com, s.d.) e apenas 2 são comercializadas em larga escala: o café arábica e o café robusta. O café arábica corresponde a cerca de 70% da produção mundial e o café robusta a cerca de 30% (AICC, s.d.).




A baga do café é sujeita a 5 processos até chegar ao consumidor final. O processo inicia-se com a colheita (manual ou mecânica), seguindo-se a secagem: método a seco, em que os grãos são deixados ao ar livre a secar durante 100 dias, ou método com água, em que os frutos são colocados em recipientes com água, onde permanecem durante um breve período

de tempo, depois são secos e separa-se o grão do café de modo a libertar a película), a torrefação, a mistura (junção de cafés doces com cafés mais fortes); e a moagem. São ainda realizadas análises sensoriais ao café (degustações) de forma a caracterizá-lo. As características a serem degustadas são: acidez, aroma, amargor, corpo, doçura, sabor e sabor residual (AICC, s.d.). Existem alguns fatores que afetam o sabor dos grãos de café, tais como o solo e a sua fertilização, o clima, a altitude, as plantas vizinhas, a exposição ao sol, grau de maturação no processo de colheita e o método de processamento (Esquivel & Jiménez, 2012).

Como referido anteriormente, os grãos de café são constituídos por várias camadas de pele. Estas são compostas maioritariamente por polissacarídeos insolúveis. Fazem parte da sua composição ácidos alifáticos não voláteis, ácidos voláteis, óleos e ceras e cafeína. Os óleos e ceras constituem cerca de 8 a 18% da massa seca. A cafeína é o principal alcalóide e representa 1 a 4% (base seca) (Esquivel & Jiménez, 2012).

A Tabela 2.1 apresenta as características do café verde, do grão de café torrado e do resíduo do café:

Tabela 2.1: Características do café verde, do grão torrado e do resíduo do café (Gomes, 2016).

CONSTITUINTE	CAFÉ VERDE (%) 	GRÃO DE CAFÉ TORRADO (%) 	RESÍDUO DE CAFÉ (%) 
POLISSACARÍDEOS	50-55	24-39	65,9
ÓLEO DE CAFÉ	12-18	14,5-20	11-20
ÁCIDOS CLOROGÉNIOS	5,5-8,0	1,2-2,3	0,212-0,766
PROTEÍNAS	11-13	13-15	≈ 15
CAFEÍNA	0,9-1,2	≈ 1	≈ 0,0225
MELANOIDINAS	n.d	16-17	-
PODER CALORIFICO SUPERIOR, PCS (MJ.kg⁻¹)	-	-	21,28

A borra de café contém um teor de humidade de cerca de 38%. Por se tratar de um tipo de biomassa com um teor de humidade relativamente alto, a sua valorização por processos térmicos como, por exemplo, a gasificação, combustão ou co-combustão não é recomendada devido aos elevados teores de humidade que prejudicam o processo. No entanto, pode ser feita através de pirólise, permitindo obter produtos energéticos de valor (Caetano, 2014). A

pirólise é uma das poucas tecnologias de produção de biocombustíveis, capaz de processar uma enorme variedade de biomassas (Roy & Dias, 2017).

2.2 Estado de arte

Os processos térmicos de tratamento de resíduos definem-se como “*conversão de resíduos sólidos em produtos de conversão gasosos, líquidos e sólidos, com a libertação simultânea ou posterior de energia calorífica*”. Estes processos têm como objetivos a redução do volume dos resíduos, recuperação de recursos e recuperação de energia (Caetano, 2014). Nesta seção irá ser abordado o processamento térmico de materiais, nomeadamente na ausência de oxigénio – pirólise – e os seus produtos.

2.2.1 Pirólise

A pirólise é um processo térmico irreversível, no qual ocorre a decomposição física e química da matéria orgânica. O processo de pirólise efetua-se em reatores pirolíticos (ou fornos Figura 2.4) sob uma atmosfera isenta de oxigénio, utilizando-se por vezes uma atmosfera redutora, constituída por vapor de água, dióxido de carbono ou azoto (Caetano, 2014).

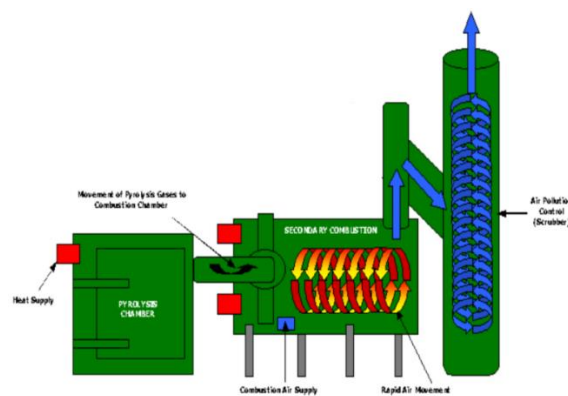


Figura 2.4: Forno de pirólise (Caetano, 2014).

As principais vantagens da pirólise, comparativamente aos restantes processos térmicos anteriormente referidos, são o facto de ser menos poluente, ter custos de operação razoáveis e ser uma operação simples (Yuan, et al., 2017).

Neste processo o produto gerado em maior quantidade é o líquido, óleo da pirólise ou *Bio-oil* (Huber & Brown, 2017).

Existem vários tipos de pirólise como, por exemplo: a lenta, a rápida ou “flash” e do tipo gasificação. A pirólise lenta é usada de forma a maximizar a percentagem de produto sólido. A pirólise “flash” é utilizada de forma a maximizar a percentagem dos produtos líquidos e a pirólise do tipo gasificação tem como objetivo maximizar a percentagem de produtos gasosos. A designação lenta, rápida e do tipo de gasificação está relacionada com o tempo de reação.

Na pirólise lenta as reações ocorrem num tempo de residência elevado e a baixas temperaturas; na pirólise rápida utilizam-se temperaturas moderadas e tempos de residência baixos; já a pirólise do tipo gasificação realiza-se a temperaturas elevadas e com tempos de residência elevados (Costa, 2006; Almeida, 2008). Na Tabela 2.2, são apresentados os tempos de residência, temperaturas, taxas de aquecimento e o produto principal obtido em cada um dos diferentes tipos de pirólise.

Tabela 2.2: Tipos de pirólise e os diferentes rendimentos e condições operatórias dos vários tipos de pirólise (Almeida, 2008).

PROCESSO	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
PIRÓLISE LENTA (CARBONIZAÇÃO)	Horas/dias	300-500	Muito baixa	Carvão vegetal
PIRÓLISE CONVENCIONAL	5-30 min	400-600	Baixa	<i>Bio-oil</i> , carvão e gases
PIRÓLISE RÁPIDA	0,5-5 s	400-650	Alta	<i>Bio-oil</i>
PIRÓLISE FLASH -LÍQUIDOS	<1 s	400-650	Alta	<i>Bio-oil</i> , químicos e gás
-GASES	<1 s	>650	Alta	combustível
ULTRARRÁPIDA	<0,5 s	1000	Muito alta	Químicos e gás combustível

Como é possível verificar através da análise da Tabela 2.2, o tipo de produto obtido no processo de pirólise é afetado pela temperatura a que a pirólise é efetuada e pelo tempo de residência no forno, temperatura e taxa de aquecimento. O aumento da temperatura e o aumento da velocidade de aquecimento favorecem a quebras das ligações resultando na produção de pequenas moléculas, como por exemplo o *Bio-oil*, maiores tempos de residência favorecem a conversão secundária dos produtos primários, produzindo um resíduo mais carbonoso, *Biochar* (Paradela, 2007).

A Figura 2.5 apresenta um esquema do processo de pirólise, sendo possível observar-se que o processo de pirólise pode compreender etapas de pré-processamento, como a trituração e moagem, e de pós-processamento, como a filtração e a condensação. Estas operações visam a redução do tamanho das partículas de biomassa para aumentar a superfície de material exposto à elevada temperatura e ao contacto com os gases de queima, e a recuperação das partículas de carvão ou do óleo e outros líquidos condensáveis que são arrastados pela corrente gasosa quente que sai da fornalha/reator de pirólise.

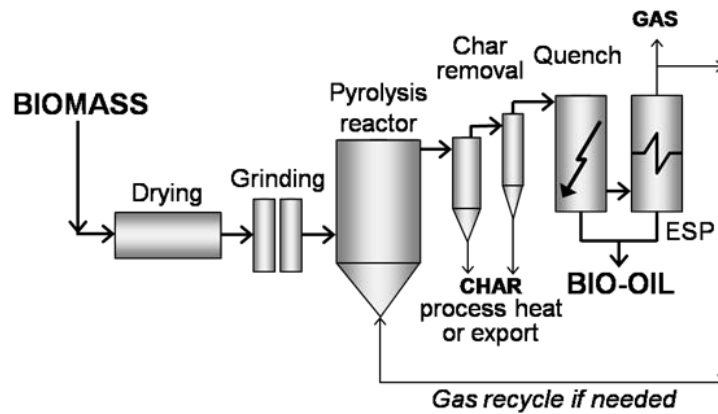


Figura 2.5: Esquema representativo do processo de pirólise (Aston University, s.d.).

Existem vários tipos de reatores de pirólise como por exemplo: reatores de leito fixo, reatores de leito fluidizado, reatores de forno rotativo e reatores de transporte (Caetano, 2014). A Tabela 2.3 apresenta algumas diferenças existentes entre os diferentes tipos de reator.

Tabela 2.3: Reatores de pirólise (Caetano, 2014).

REATORES DE LEITO FIXO	REATORES DE LEITO FLUIDIZADO	REATORES DE FORNO ROTATIVO	REATORES DE TRANSPORTE
<p>Tempo de resistência dos gases é longo</p> <p>Material sólido tem tendência a formar aglomerados</p> <p>Podem formar caminhos preferenciais</p>	<p>Resíduo fluidizado pelo gás</p> <p>Não há aglomeração do material sólido</p> <p>Mais fácil controlar a temperatura</p> <p>É possível tratar materiais de reduzida dimensão e com elevado teor de humidade</p> <p>Maiores perdas de combustível</p>	<p>Forno rotativo é aquecido indiretamente e a retorta é completamente isenta de oxigênio</p> <p>Forno cilíndrico, ligeiramente inclinado e roda lentamente</p>	<p>Produz um óleo combustível</p> <p>Tempo de residência do resíduo sólido é muito pequeno</p> <p>Calor necessário é fornecido por recirculação do alcatrão quente formado</p>

Na pirólise rápida e com curtos tempos de residência, produz-se cerca de 65-80% de *Bio-oil*.

Como referido anteriormente a pirólise é muito utilizada para produção de *Biochar* e *Bio-oil*, que podem ser utilizados para produção de energia. O *Bio-oil* pode ser queimado, em caldeiras industriais, para geração de calor e energia, pode ser misturado com etanol ou gasolina, ou então poderá ser convertido em combustíveis, etanol e diesel. O *Biochar* pode também ser co-queimado em centrais a carvão já existentes como substituição do carvão ou em centrais de cogeração de forma a gerar calor e energia limpa (Roy & Dias, 2017).

2.2.2 Estudos de pirólise aplicada a biomassa e resíduos orgânicos e inorgânicos.

Existem estudos de pirólise de vários tipos de resíduos, inorgânicos e orgânicos; dentro dos orgânicos temos os não biodegradáveis e os biodegradáveis.

O processo de pirólise de resíduo de borracha de pneus é um exemplo de um estudo aplicado a um resíduo inorgânico realizado por Albergaria & Vieira. Este estudo permitiu concluir que os pneus usados poderão constituir um potencial substituto parcial dos combustíveis fósseis devido à produção elevada de óleo no processo de pirólise. As condições usadas neste trabalho foram, um forno pirolítico tubular horizontal rotativo a uma temperatura máxima de 1000 °C. Este processo é o mais indicado para o reprocessamento térmico dos pneus usados pois os gases libertados neste processo são maioritariamente constituídos por hidrogénio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano e butadieno. Comparando estes gases de pirólise com os gases libertados no processo de queima por combustão, verifica-se que são menos poluentes pois os gases libertados pelo processo de combustão são: dióxido e monóxido de carbono, ácido benzeno, óxido de enxofre, óxidos de metais pesados, furanos e várias dioxinas.

Relativamente à pirólise de resíduos orgânicos biodegradáveis, foi estudada por Pinto (2013) a pirólise de uma mistura de óleos vegetais (óleo vegetal alimentar usado, óleo de bagaço e óleo de azeitona). Neste estudo foi realizada pirólise de uma mistura de óleos vegetais e posterior hidrogenação do *Bio-oil*, produto de pirólise. Verificou-se que, após o processo de pirólise foram obtidos rendimentos compreendidos entre 75 e 95% (m/m) , e que o rendimento em óleo após hidrogenação do *Bio-oil* foi de 25% (Pinto, 2013).

De entre os vários tipos de resíduos orgânicos biodegradáveis/biomassa, as aparas de madeira são as mais utilizadas para produção de biocombustíveis (Luo, et al., 2017), estes autores estudaram o efeito da utilização de diferentes granulometrias de aparas de madeira no processo de pirólise, e verificaram que a quantidade de *Bio-oil* produzido a partir de aparas de madeira com 10 x 20 mm foi semelhante à obtida com partículas de madeira com 2 x 2 mm.

Foi estudada por Williams & Besler (1996) a pirólise de madeira de pinho, tendo sido demonstrado que a taxa de aquecimento tem um pequeno efeito no rendimento em produto, uma vez que à medida que a temperatura da pirólise aumentava, a percentagem de *Biochar* diminuía, enquanto que a percentagem de gás e de *Bio-oil* aumentavam. A gama de temperaturas utilizadas neste estudo foi de 300-720 °C.

Mohan et al. (2006) estudaram vários tipos de resíduos orgânicos biodegradáveis/biomassa e diferentes condições de pirólise. A Tabela 2.4 é uma adaptação resumida dos resultados obtidos nos seus estudos.

Tabela 2.4: Adaptação de Mohan, et al. (2006), comparação entre diferentes tipos de biomassa.

TIPO DE BIOMASSA	TIPO DE REATOR	TEMPERATURA (°C)	PRODUÇÃO DE <i>BIO-OIL</i> (%)	TEMPO DE RESIDÊNCIA	PRODUÇÃO DE <i>BIOCHAR</i> (%)
MADEIRA DE CARVALHO	Ablatic 14,6 kg/h	625	65,7	< 3 s	-
PALHA DE ARROZ	Leito fluidizado	412	-	2-3 s	3-0,1
CAULE DE SÉSAMO	Leito fixo	550	37,2	30 min	-
COLZA	-	500	46,0	30 min	-
BAGAÇO DE AZEITONA	Leito fixo	500	34,4	-	-
MICRO ALGAS	Leito fluidizado	500	17-27	2-3 s	-
CASCA DE AMÊNDOA	Leito fixo	400	53,1	30 min	-
BAGAÇO	Pirólise a vacuo	500 e 8 kPa de pressão	43,0	-	0,38

Enquadrando com a biomassa utilizada neste trabalho, existem também vários estudos de pirólise de borra de café. A Tabela 2.5 é um resumo do estudo feito por vários autores, Luz et al. (2018), que avaliaram a influência da temperatura nos produtos de pirólise, em atmosfera de azoto.

Tabela 2.5: Tabela adaptada de (Luz, et al., 2018) dos resultados obtidos no processo de pirólise da borra de café.

Temperatura (°C)	<i>Bio-oil</i> (%)	<i>Biochar</i> (%)
450	54,01	23,95
500	56,09	21,93
550	54,95	21,98

No estudo feito por Bok et al., 2012, foi realizada a pirólise de borra de café tendo sido obtido um rendimento de 54,85 % em *Bio-oil* a uma temperatura de 550 °C numa atmosfera de azoto, o que comparando com o estudo anterior se encontra próximo do esperado.

2.3 Produtos de pirólise

2.3.1 Biochar

O *Biochar* (Figura 2.6) é um produto sólido que resulta do processo de pirólise de biomassa, maioritariamente composto por carbono e material inorgânico. Pode ser usado como, removedor de contaminantes do solo e para a produção de carvão ativado usado na purificação da água (Yuan, et al., 2017; Roy & Dias, 2017).



Figura 2.6: Biochar

O *Biochar* é visto como um produto com elevado potencial, devido às suas propriedades físico-químicas, à sua estrutura útil e pela ampla disponibilidade de matérias-primas para a sua produção. Após a sua ativação o *Biochar* é um bom adsorvente e retém facilmente os nutrientes e a humidade devido à sua área específica (entre 500-1500 m²/g) (Silva, 2017) e a alta porosidade. Devido a estas propriedades, foi demonstrado em diversos estudos que a adição do *Biochar* aos solos reduz a poluição por metais perigosos, poluentes orgânicos e pesticidas (Han, et al., 2017). O *Biochar* antes de ser ativado é chamado de negro de fumo, podendo ter também como destino a utilização como carga na produção de borracha de pneus.

Um estudo apresentado por Gao, et al., 2018 avalia o desempenho do *Biochar* proveniente da pirólise de borra de café como ânodo em baterias de iões de sódio, o que evidencia o potencial interesse do *Biochar* em aplicações alternativas à utilização como combustível sólido.

A produção de *Biochar* é favorecida por condições de pirólise lenta, temperaturas moderadas, baixas velocidades de aquecimento e tempos de residência longos (Roy & Dias, 2017).

2.3.2 Bio-oil

O *Bio-oil* é um produto produzido no processo de pirólise e tem uma tonalidade castanho escura, causada pela presença de micropartículas de carbono. O *Bio-oil*, é obtido com rendimentos de até 75% em base seca (Meier, 2017), e com um poder calorífico de cerca de 17 MJ/kg (Almeida, 2008). A produção de *Bio-oil*, ao contrário da do *Biochar*, é favorecida pelas condições de pirólise rápida, rápidas velocidades de aquecimento e curtos tempos de residência (Roy & Dias, 2017).

Os óleos produzidos a partir deste processo são imiscíveis com os combustíveis fósseis e com outros hidrocarbonetos, devido à sua alta polaridade. No entanto, é possível separá-los, com vista à obtenção de diversas frações, algumas das quais podem ser miscíveis com a gasolina e/ou o gasóleo (Caetano, et al., 2014). Acresce ainda que os óleos de pirólise podem ser misturados em qualquer proporção com álcoois inferiores e têm miscibilidade limitada com a água. Ao adicionar demasiada água, ocorre uma separação de fases, onde é formada uma fase com um líquido semelhante ao alcatrão, Figura 2.7. A Tabela 2.6 apresenta as propriedades químicas de combustíveis.

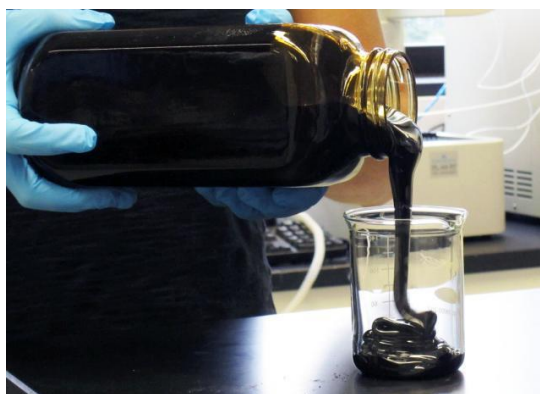


Figura 2.7: Bioóleo

Tabela 2.6: Propriedades físico-químicas de combustíveis.

PROPRIIDADE	MADEIRA ^B	CARVÃO VEGETAL	DIESEL ^D	GASOLINA ^D
PODER CALORIFICO SUPERIOR, PCS (MJ.KG ⁻¹)	17,4	27,74-33,86 ^a	45,6	46,4
CARBONO (M/M%)	56,0	40,96-49,00 ^b		
HIDROGÉNIO (M/M%)	6,0	4,23-4,99 ^c		
OXIGÉNIO (M/M%)	38,0	33,19-44,46 ^c		
AZOTO (M/M%)	0-0,1	0,06-2,98 ^c		

^a (Gomes, 2016); ^b (Torri, 2013); ^c (Barcellos, 2007);

^d (Engineering ToolBox, 2003); ^e (Meier, 2017)

A Tabela 2.7 resume as propriedades físico-químicas de *Bio-oil* de pirólise de diversos materiais.

Tabela 2.7: Propriedades físico-químicas de *Bio-oil* proveniente de pirólise de diferentes biomassas.

Origem do <i>Bio-oil</i>	Autor	PCS (cal/g)	Rendimento de produção (p/p)	Condições de queima
Biomassa	(Meier, 2017)	3821,5-4538,1	Máx: 75%	Temperatura: 500 °C, tempo de patamar 1-3 s
Talo de algodão	(Chen, et al., 2012)		40 %	Temperatura: 450-650 °C
Borra de café	(Choi, et al., 2017)	5538,2	55%	Temperatura: 550 °C
Serrim	(Choi, et al., 2017)	4231,2	64,7 %	Temperatura: 490 °C

O *Bio-oil* produzido por pirólise pode ser queimado industrialmente em fornalhas (uso direto) ou transformado em etanol e biodiesel/biocombustíveis (Roy & Dias, 2017).

Como referido anteriormente, a quantidade de borra de café produzida anualmente é cerca de 7,47 Mt/ano (admitindo 38% de humidade, como referido na seção 2.1, obtém-se 4,59 Mt/ano) e o rendimento do *Bio-oil* no processo de pirólise é de 75% base seca. Portanto, se fosse recolhida a totalidade da borra produzida e se fosse possível obter o rendimento de 75% de *Bio-oil*, seria possível produzir 3,45 Mt/ano de *Bio-oil*, o que se traduz numa quantidade anual de energia de 58650×10^6 MJ/ano.

$$Q(\text{borra seca}) = 7,47 - (7,47 \times 0,38) = 4,59 \text{ Mt/ano}$$

$$Q(\text{Bio-oil}) = 4,59 \text{ Mt/ano} \times 0,75 = 3,45 \text{ Mt/ano} = 3,45 \times 10^6 \text{ t/ano} = 3,45 \times 10^9 \text{ kg/ano}$$

$$PCS_{\text{Bio-oil}} = 17 \text{ MJ/kg (Almeida, 2008)}$$

Potencial de produção de *Bio-oil* \rightarrow Quantidade de energia /ano ($E_{\text{Bio-oil}}$)

$$E_{\text{Bio-oil}} = Q \times PCS_{\text{Bio-oil}} \text{ MJ/ano} = 3,45 \times 10^9 \times 17 = 58650 \times 10^6 \text{ MJ/ano}$$

A Tabela 2.8 indica a quantidade necessária de 4 diferentes tipos de combustíveis para produzir 58650×10^6 MJ/ano.

Tabela 2.8: Quantidade de combustível necessária para produzir a energia contida no Bio-oil da borra de café (58650×10^6 MJ/ano)

Combustível	Consumo anual (2016) (t/ano)	Consumo anual (2016) ^a (Mt/ano)	PCS (MJ/kg)	Quantidade* (Mt/ano)
Diesel	4 355 476 ^a	4,355	45,6	1,286
Gasolina (95+98)	1 052 431 ^a	$7,128 \times 10^{-3}$	46,4	1,264
Carvão	1 830 00 ^b	$25,854 \times 10^{-3}$	30,8	1,904
Madeira	-		17,4	3,371

*Quantidade de combustível necessária para produzir a energia contida no Bio-oil da borra. ^a (Santos, 2016), ^b (Prado, 2016)

Fazendo uma comparação da quantidade de matéria energética necessária para obter a mesma quantidade de energia (potencialmente obtida pela borra de café) usando matrizes distintas, verifica-se que seria necessário 1,286 Mt/ano de diesel que representa 29,54% do diesel consumido em Portugal em 2016, em gasolina seria necessário 1,264 Mt/ano, esta quantidade representa 119,76% do seu consumo, no caso do carvão 1,904 Mt/ano que é 1040,44% superior ao consumido em 2016 (Santos, 2016), para a madeira seria necessário 3,371 Mt/ano. Deste modo, é possível substituir respetivamente o diesel a gasolina ou o carvão com as seguintes quantidades de Bio-oil: 1 218 460 t/ano, 2 029 074 t/ano; 4 885 295 t/ano estes valores correspondem a 35%, 58% e 142% da produção estimada da borra de café em 2016/2017, respetivamente. Uma desvantagem da utilização de diesel, gasolina e do carvão é o seu impacto ambiental, tendo assim um interesse substituir estas fontes fósseis de energia por fontes renováveis de energia, uma vez que estas emitem zero ou praticamente zero emissões de gases de efeito de estufa (Demirbas, 2009).

3. Estudo da valorização energética da borra de café por pirólise

Neste capítulo será apresentado o trabalho experimental proposto, bem como os resultados obtidos e a sua discussão. Para realizar o trabalho, efetuou-se uma planificação das atividades a desenvolver, conforme se descreve de seguida.

Planificação do trabalho experimental:

- Caracterização da borra de café:
 - Análise granulométrica;
 - Determinação do teor de cinzas;
 - Determinação do teor de azoto;
 - Determinação do teor de matéria gorda;
 - Determinação do teor de celulose bruta;
 - Determinação do teor de proteínas;
 - Determinação do teor de lenhina;
 - Determinação do poder calorífico superior;
 - Determinação do teor de humidade;
- Início do processo de pirólise (planeamento e execução dos ensaios);
- Caracterização dos produtos de pirólise:
 - Quantificação do rendimento em fase sólida (*Biochar*);
 - Quantificação do rendimento em *Bio-oil*;
 - Determinação do poder calorífico;
 - Cálculo do conteúdo energético dos bio-produtos.

3.1 Métodos de caracterização

A borra utilizada neste estudo foi recolhida num café, húmida. Foi seca em estufa a 105 °C e preservada em exsicador para os restantes ensaios. Uma fração foi usada para fazer a determinação imediata do teor de humidade em bruto. Os materiais e métodos utilizados nesta dissertação estão descritos em detalhe no Anexo A.

3.1.1 Análise granulométrica

A classificação granulométrica (Anexo A1.1) foi realizada pelo método de crivagem. Usou-se 100 g de borra de café previamente seca, sendo pesadas as frações recolhidas em cada peneiro (Equação 5).

3.1.2 Determinação do teor de humidade

Realizou-se este ensaio através do método direto. Pesou-se cerca de 10 g de amostra de

borra de café para um cadinho previamente seco e pesado, e colocou-se na estufa (*WTB Binder*) a 105 ± 5 °C; depois de duas horas na estufa retirou-se para um exsiccador para arrefecer. Após o arrefecimento pesou-se e voltou-se a colocar na estufa, este procedimento foi repetido até peso constante da amostra (Anexo A1.2). O cálculo do teor de humidade é efetuado a partir do quociente entre a variação de massa registada (massa de borra de café húmida menos a massa de borra de café seca) e a massa de borra de café húmida (Equação 6).

3.1.3 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi efetuada a partir do procedimento descrito no *Standard Methods* (APHA, 1998) (método 2540 E). Resumidamente, pesou-se cerca de 5 g de amostra de borra de café, seca em estufa a 105 ± 5 °C, para um cadinho de porcelana e colocou-se a calcinar na mufla (*Nabertherm*) a 550 °C durante uma hora, deixou-se arrefecer em exsiccador e pesou-se; repetiu-se o ciclo de calcinação, arrefecimento e pesagem até obter peso constante (Anexo A1.3). O cálculo do teor de cinzas é efetuado a partir do quociente entre a variação de massa registada (massa de borra de café seca menos a massa de borra de café calcinada) e a massa de borra de café calcinada (Equação 7).

3.1.4 Determinação do teor de lenhina

Para a determinação do teor de lenhina insolúvel seguiu-se o procedimento descrito na norma TAPPI T222om-11, 2009 (Anexo A1.4), que consiste na reação de 1 g de borra de café com 15 mL de H₂SO₄ a 72% (% m/m), num banho termostático (*Selecta Unitronic OR-C*) a 20 °C durante 2 horas, sob agitação constante. Após conclusão da reação, adicionam-se 575 mL de água desionizada sujeitando a mistura à ebulição durante 4 horas. Seguidamente, a solução é filtrada em vácuo e o resíduo é lavado com água desionizada até pH neutro. Posteriormente é seco na estufa até obtenção de peso constante, obtendo-se assim a lenhina total. Para a determinação da lenhina solúvel é quantificada através da leitura da absorvância, a 205 nm, do filtrado obtido no procedimento anterior, utilizando para esse efeito o espectrofotómetro UV-Vis, *Shimadzu, UV-160 A* (Equações 8, 9 e 10).

3.1.5 Determinação do teor de azoto

O método utilizado para a determinação do teor de azoto foi o Kjeldahl. Utilizou-se o digestor *Raypa*, e o destilador (*Kjeltec System 1002 Distilling Unit*) da Figura 3.1. A digestão da borra de café é realizada com ácido sulfúrico concentrado e um catalisador, durante 2 horas à temperatura de 380 °C (Anexo A1.7) (Equação 13). Segue-se a destilação em meio alcalino.



Figura 3.1: Destilação em meio alcalino.

3.1.6 Determinação do teor de proteínas

O procedimento mais comum para aferir o teor de proteínas, consiste na multiplicação do valor de concentração de azoto Kjeldahl por um fator de conversão. É considerado para amostras de alimentos o fator de 6,25. Esse valor considera que a maioria das proteínas contém nas suas moléculas aproximadamente 16% de azoto (Galvani & Gaertner, 2006) (Anexo A1.8) (Equação 14).

3.1.7 Determinação do poder calorífico superior

Para a determinação do poder calorífico superior (PCS), recorreu-se ao procedimento descrito na norma ASTM D586510 (ASTM, s.d.), utilizou-se um colorímetro (*Parr 6772 Calorimetric Thermometer*) acoplado a uma bomba calorimétrica (*Oxygen Bomb Calorimeter*) conforme representado na Figura 3.2. O poder calorífico superior corresponde à soma da energia libertada sob a forma de calor e a energia gasta na vaporização da água formada numa reação de combustão, ou seja, permite aferir o conteúdo energético da biomassa (Anexo A1.5) (Equação 11).



Figura 3.2: Calorímetro e bomba calorimétrica.

3.1.8 Determinação do teor de carbono total

O teor de carbono total (CT) corresponde ao somatório do carbono orgânico total (COT) e carbono inorgânico (CI) e foi realizado segundo o procedimento do aparelho analisador de COT (*Shimadzu, TOC-V CSN Analyzer*), utilizando o módulo de análise de amostras sólidas (*Shimadzu, Solid Sample Module, SSM-5000^a*), representados na Figura 3.3. A determinação do CT é efetuada através da oxidação catalítica dos carbonatos presentes na amostra formando dióxido de carbono, este é conduzido por um gás de arraste até ao espectrofotómetro de infravermelhos sendo quantificado. O CI é determinado através da acidificação da amostra com ácido fosfórico na câmara de reação, este converte todo o CI em dióxido de carbono que é também conduzido para o espectrofotómetro de infravermelhos e quantificado (Anexo A1.6) (Equação 12).



Figura 3.3: Analisador de CT e COT.

3.2 Estudo da pirólise da borra de café

O processo de pirólise foi efetuado num forno pirolítico (tipo *split*) (*Termolab*), representado na Figura 3.4.

3.2.1 Unidade de pirólise

O forno é vertical, sendo constituído por uma unidade de controlo que permite fixar:

- O tempo de aquecimento;
- A duração e a temperatura de patamar;

O forno tem ainda uma unidade de aquecimento (fornalha) constituída por uma camisa isolante de material refratário, resistências de aquecimento com uma potência de 2000 W, e ainda um tubo de porcelana refratária (com 1 m de comprimento, sendo a altura da zona quente de 300 mm, e diâmetro interno de 29 mm), que constitui o reator de pirólise. Existe

ainda na unidade, um painel de regulação do caudal de gás alimentado, constituído por rotâmetros e válvulas.

A atmosfera de pirólise pode ser condicionada, mediante a alimentação de CO_2 / N_2 ou de uma mistura destes 2 gases, a um caudal regulável com rotâmetros.

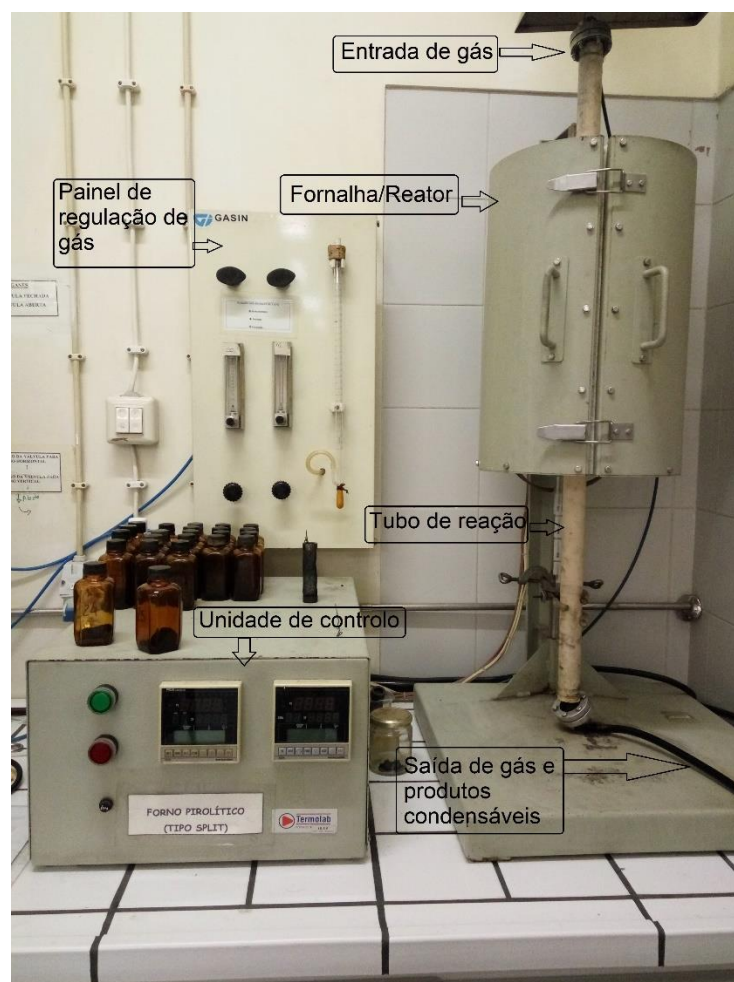


Figura 3.4:Forno pirolítico.

3.2.2 Procedimento de pirólise

A amostra é pesada para o cesto de pirólise (previamente pesado) até cerca de $\frac{3}{4}$ da sua capacidade (Figura 3.5) e o cesto com a borra é colocado no tubo do forno que é fechado. Liga-se o azoto ao caudal máximo, de modo a arrastar o oxigénio que ficou retido na tubagem e no tubo de reação, para evitar que ocorra combustão. Após programação dos parâmetros a estudar, liga-se o gás de arraste, azoto, a um caudal constante de 302,9 mL/min. Durante o processo o efluente gasoso irá arrastar o *Bio-oil* até a um kitasato contendo água, previamente pesado, de forma a condensar o *Bio-oil* (Figura 3.6).



Figura 3.5: Cesto de pirólise com a amostra.



Figura 3.6: Kitasato com o Bio-oil condensado.

Após terminar a pirólise deixa-se o forno arrefecer até à temperatura ambiente, antes de o abrir de modo a não ocorrer um choque térmico que origina a quebra do tubo do forno, e evitando a combustão da amostra/produto em contacto com o ar (Anexo A2).

3.2.3 Planificação dos ensaios de pirólise

Existem várias estratégias para estudar a influência dos fatores numa determinada resposta, sendo que se pode variar uma variável de cada vez (efeito da variável na resposta de cada um dos fatores, mantendo os restantes constantes), ou variar diversos parâmetros simultaneamente. A principal desvantagem da primeira estratégia, muito comum na prática industrial, é não permitir estudar as possíveis interações entre fatores. Assim sendo, nos casos que envolvem vários fatores, dever-se-á realizar a planificação fatorial variando simultaneamente todos os níveis dos fatores em estudo.

Um plano fatorial é definido por k fatores representados por n níveis, isto é, valores sendo então definido como um planeamento fatorial nk . Quando se recorre apenas a dois níveis, habitualmente representados por nível mais elevado (+), menos elevado (-) e dois ensaios ao centro (0), tem-se um plano $2k$.

Para se planear o conjunto de experiências a realizar, a fim de testar quais os principais parâmetros que necessitariam de ser estudados para otimizar o rendimento e qualidade do produto considerou-se um desenho composto central (DCC), incidente em quatro variáveis independentes, que poderão afetar o processo de pirólise, e que são a velocidade de aquecimento, temperatura de patamar, tempo de patamar e teor de humidade da borra de café. Assim sendo, para o conjunto destas variáveis realizou-se um plano fatorial 2^4 . Após alguns ensaios verificou-se que os tempos de aquecimentos não eram respeitados pelo

processo de pirólise visto que o forno pirolítico não tinha capacidade de atingir a temperatura máxima nesses tempos. Por essa razão o plano fatorial passou de 2^4 a 2^3 , Figura 3.7.

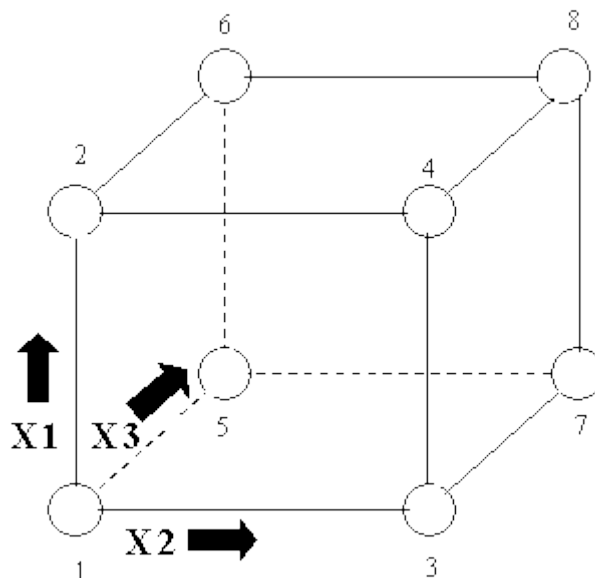


Figura 3.7: Plano fatorial 2^3 realizado.

Com a realização dos ensaios de pirólise pretendeu-se avaliar a influência de 3 parâmetros, conforme indicado na Tabela 3.1. O conjunto de ensaios a realizar, foi planeado fazendo combinações destes parâmetros conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tabela com os parâmetros a estudar

Tempo de patamar (t) (min)	Temperatura de patamar (T) (°C)	Humidade da borra (H) (%)	Nível
5	400	9,0	-1
10	500	26,5	0
15	600	44,0	+1

As velocidades de aquecimento 30, 90 e 120 °C/min relacionadas com a temperatura máxima de pirólise têm tempos de aquecimento distintos, tal como se mostra na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Tempos de aquecimento.

Temperatura máxima (T) (°C)	Tempo de aquecimento (t) (min)		
	-1	0	+1
400	13,33	4,44	3,33
500	16,66	5,55	4,16
600	20,00	6,66	5,00

Para os tempos teóricos de aquecimento de 3,33 e 4,44; 4,16 e 5,55; 5,00 e 6,66 minutos os tempos reais são de 9, 11 e 13 minutos respetivamente. Como os tempos teóricos e os reais

não coincidem foi necessário corrigir os tempos, a Tabela 3.3 mostra todas as combinações feitas no processo de pirólise com o tempo de aquecimento corrigido.

Tabela 3.3: Combinações de ensaios.

Ensaio corrigido	Tempo de aquecimento (min)	t (min)	T (°C)	H (%)	
1	0A00	11	15	500	31,0%
2	++--	9	15	400	44,0%
3	--++	13,33	15	400	44,0%
4	-+--	13,33	15	400	9,0%
5	--+-	20	15	600	9,0%
6	0	11	10	500	31,0%
7	000a	11	10	500	9,0%
8	---+	20	5	600	44,0%
9	+++	9	5	400	44,0%
10	00a0	9	10	400	31,0%
11	----	13,33	5	400	9,0%
12	0a00	11	5	500	31,0%
13	++++	20	15	600	44,0%
14	A000	11	10	500	31,0%
15	---+	20	5	600	9,0%
16	----	9	5	400	9,0%
17	+--+	5	5	600	9,0%
18	+++-	13	15	600	9,0%
19	++--	9	15	400	9,0%
20	+---	13	5	600	44,0%
21	000A	11	10	500	44,0%
22	++++	13	15	600	44,0%
23	---+	13,33	5	400	44,0%
24	a000	16,66	10	500	31,0%
25	00A0	13	10	600	31,0%
26	0000	11	10	500	26,5%
27	0000	11	10	500	26,5%

4. Resultados e discussão

4.1 Caracterização da borra de café

Os parâmetros físico-químicos utilizados para a caracterização da borra de café foram: distribuição granulométrica, teor de humidade, teor de cinzas, teor de azoto, teor de proteínas, poder calorífico superior e carbono total.

A Figura 4.1 representa a distribuição granulométrica da borra de café seca (Anexo B1.1).

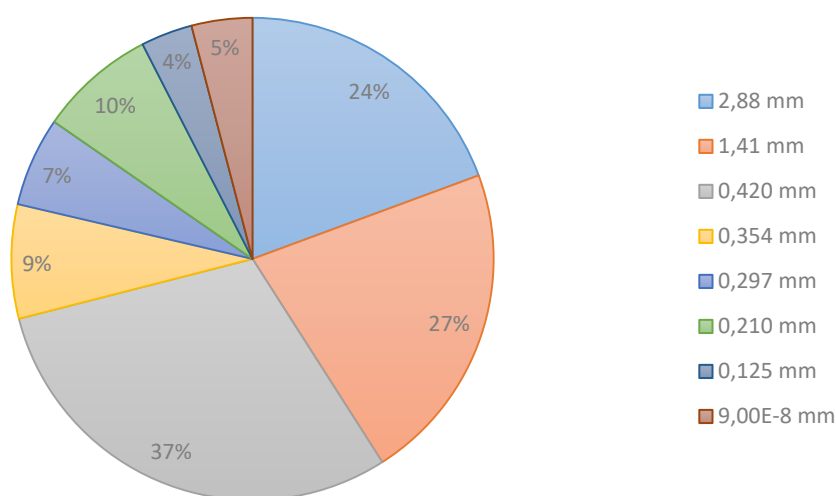


Figura 4.1: Distribuição granulométrica das partículas da borra de café.

A partir desta distribuição, verifica-se que a borra de café apresenta, maioritariamente, uma granulometria fina, 37%, entre 0,354 μm e 0,420 μm e 51% entre 0,420 μm e 2,88 mm. Esta percentagem vai de encontro à distribuição obtida por Silva (2011). Esta determinação é importante, especialmente quando temos como objetivo a extração de óleos, sendo que quanto menor a dimensão da partícula mais fácil será a extração do óleo.

Os resultados obtidos para os restantes parâmetros estão representados na Tabela 4.1, e são também comparados com resultados encontrados na literatura.

Comparando os resultados obtidos com os da literatura verifica-se que se aproximam, as pequenas variações podem estar relacionadas com o lote de café utilizado, o tipo de moagem ou até com o tipo de tratamento do grão de café. Apesar dos valores de teor de humidade, COT e lenhina solúvel serem diferentes, os valores dos restantes parâmetros estão próximos. O valor obtido para o teor de lenhina solúvel foi relativamente mais elevado do que nos restantes estudos.

Tabela 4.1: Resultados obtidos da caracterização da borra de café, exceto análise granulométrica.

Parâmetro	Este trabalho	Silva (2011)	Gomes (2016)	Caldeira (2015)
Humidade (%) (Anexo B1.2)	37,43%	12,00%	49,28%	16,97%
Cinzas (%) (Anexo B1.3)	1,81%	1,43%	1,83%	1,91%
Azoto Kjeldahl (g N/100 gcafé) (Anexo B1.7)	1,97	2,1	2,2	1,72
Proteínas (g proteína/100 gcafé) (Anexo B1.8)	12,33	13,3	13,73	10,7
PCS (cal/g) (Anexo B1.5)	5121,81	4619,2	5082,82	4657,49
COT (%) (Anexo B1.6)	88,97%	52,20%	53,6	70,20%
Lenhina total (%) (Anexo B1.4)	32,81%	33,65%	29,04%	28,21%
Lenhina insolúvel (%) (Anexo B1.4)	30,98%	31,93%	26,77%	-
Lenhina solúvel (%) (Anexo 1.4)	1,76	1,72%	2,27%	2,82%

4.2 Caracterização dos produtos finais da pirólise

Em cada ensaio determinou-se a quantidade percentual de *Biochar* e *Bio-oil* (Figura 4.2), obtidos a partir da amostra inicial. Determinou-se também o poder calorífico superior nos dois produtos individualmente sendo que no *Biochar* essa determinação foi feita a cada ensaio (Figura 4.3), e no *Bio-oil* foi feita no final, com a junção de todo o *Bio-oil* obtido, portanto, no caso do *Bio-oil*, foi analisada uma amostra composta, e o valor obtido foi de 5481,646 cal/g. O valor do PCS na literatura (Choi, et al., 2017) é de 5538,2 cal/g, o valor obtido é muito próximo do obtido.

A partir da determinação do poder calorífico superior e da percentagem de *Biochar* e *Bio-oil* obtidos, obteve-se a quantidade de energia de cada produto por massa de borra de café e a quantidade de energia total por massa de borra de café (Figura 4.4 e Figura 4.5).

Como mencionado anteriormente houve problemas na fixação do tempo de aquecimento o que levou ao ensaio 6 e 14 (t=10; T=500; H=31%) serem réplicas, para além destas replicas efetuou-se réplicas ao ensaio 1 (t=15; T=500; H=31%) e ao ensaio 9 (t=5; T=400; H=44%); os resultados estão presentes na Tabela 4.2, só se efetuou estas réplicas, pois, o tempo de execução laboratorial era limitado.

Os dados das Figuras 4.2 a 4.5 foram feitos a partir da média das réplicas, exceto o ensaio 6 que foi realizado pela média dos dois valores mais próximos (uma das réplicas deu valores discrepantes relativamente às outras duas) (Anexo B2).

Tabela 4.2: Resultados das réplicas efetuadas,

ENSAIO	% BIOCHAR	%BIO-OIL	QUANTIDADE DE ENERGIA DE BIOCHAR POR MASSA DE BORRA DE CAFÉ	QUANTIDADE DE ENERGIA DE BIO-OIL POR MASSA DE BORRA DE CAFÉ
6	12%	32%	784,7609	1752,0351
14	17%	95%	1117,7752	5212,3417
14	11%	33%	727,8189	1825,8093
1	17%	-	1136,9002	-
1	27%	26%	1098,3435	1432,6731
9	31%	18%	1979,5140	969,6267
9	27%	15%	1747,8461	848,6423

Verifica-se a partir da Tabela 4.2 que os valores obtidos para as réplicas efetuadas são próximos, exceto o primeiro ensaio 14, que tem valores mais elevados do que o ensaio 6 e o segundo ensaio 14, sendo assim só iremos contabilizar para a média deste ensaio, o ensaio 6 e o segundo ensaio 14.

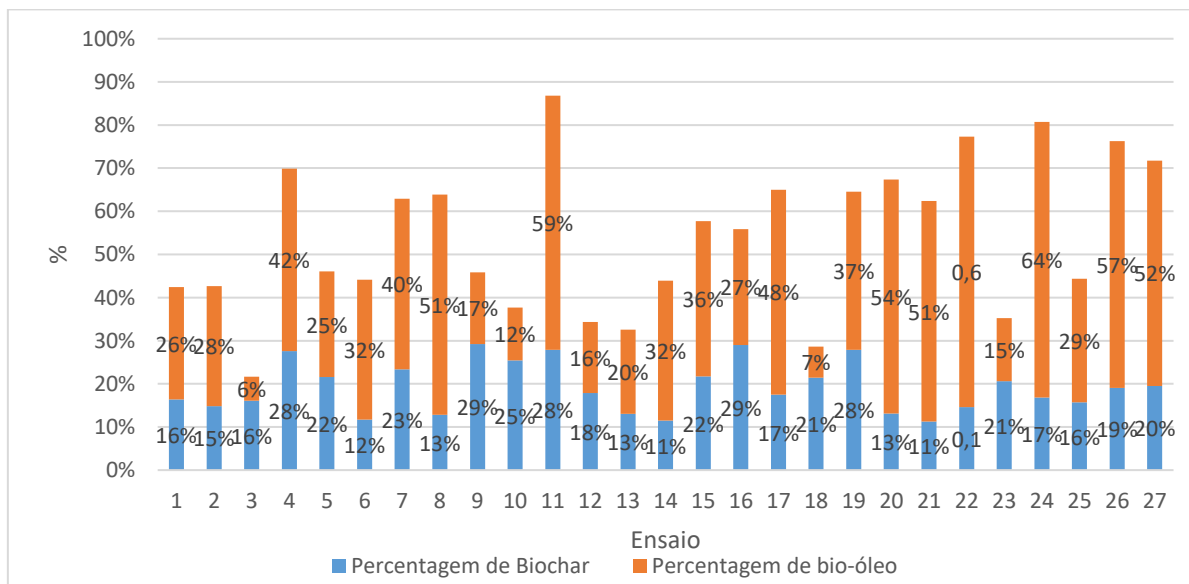


Figura 4.2: Resultados obtidos para a percentagem de Biochar e Bio-oil.

A partir dos resultados representados na Figura 4.2, verifica-se que o valor máximo obtido de *Biochar* é 29% e que os ensaios que promoveram a maximização da percentagem de *Biochar* foram: ensaio 9 (t=5; T=400; H=44%) e 16 (t=5; T=400; H=9%). A percentagem mais baixa foi de 11% e também foi obtida em 2 ensaios: 14 (t=10; T=500; H=31%) e 21 (t=10; T=500; H=44%).

A percentagem máxima obtida de *Bio-oil* foi de 64%; e o ensaio que promoveu a maximização da percentagem obtida de *Bio-oil* foi o ensaio 24 (t=10; T= 500; H=31%), como mostra a Figura 4.2. A percentagem mais baixa foi de 6%, no ensaio 3 (t=15; T=400; H=44%). Comparando com a literatura mencionada no capítulo 2 (75%, base seca) verifica-se que a percentagem

máxima obtida se distancia cerca de 10%. Esta variação pode estar relacionada com a retenção do *Bio-oil* no tubo de saída das emissões gasosas. Comparando com os valores de rendimento de *Bio-oil* obtido por (Choi, et al., 2017), verifica-se que o valor máximo obtido (64%) é superior ao esperado (55%).

A partir do gráfico da Figura 4.3 verifica-se que os valores de poder calorífico superior são superiores ao do obtido no *Bio-oil*. O ensaio que promoveu a maximização do poder calorífico foi o ensaio 3 ($t=15$; $T=400$; $H=44\%$), e o que originou o menor poder calorífico foi o ensaio 9 ($t=5$; $T=600$; $H=44\%$).

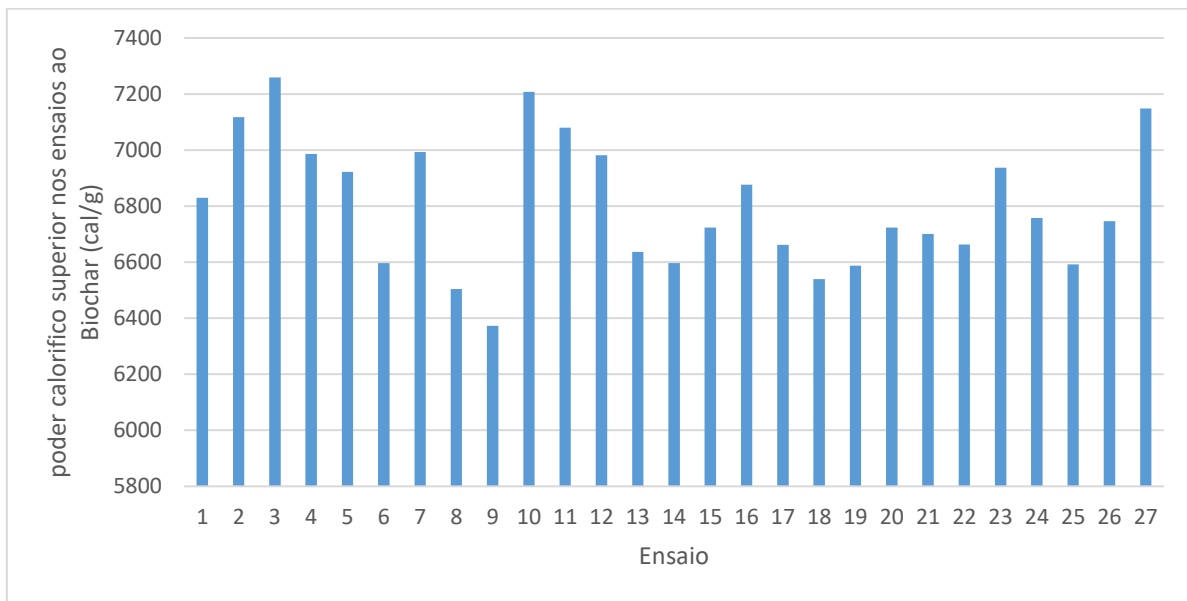


Figura 4.3: Resultados obtidos para o poder calorífico superior nos ensaios ao Biochar.

Analisando o gráfico da Figura 4.4 verifica-se que o ensaio que promoveu a maximização da quantidade de energia de *Biochar* por massa de borra de café foi o ensaio 16 ($t=5$; $T=400$; $H=9\%$) e aquele que originou o menor valor foi o ensaio 6 ($t=10$; $T=500$; $H=31\%$) e 21 ($t=10$; $T=500$; $H=44\%$). No caso do *Bio-oil*, verificou-se que o ensaio que promoveu a maximização da quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café foi o ensaio 24 ($t=10$; $T=500$; $H=31\%$) e o de menor valor foi o ensaio 3 ($t=15$; $T=400$; $H=44\%$).

Em termos de energia total, o ensaio que promoveu a maximização da quantidade total de energia por massa de borra de café foi o ensaio 11 ($t=5$; $T=400$; $H=9\%$) e o que apresentou menor quantidade de energia foi o ensaio 3 ($t=15$; $T=400$; $H=44\%$), tal como mostra a Figura 4.5.

Os resultados dos ensaios foram analisados com o programa *JMP Statistical Discovery v13* (Discovery, s.d.).

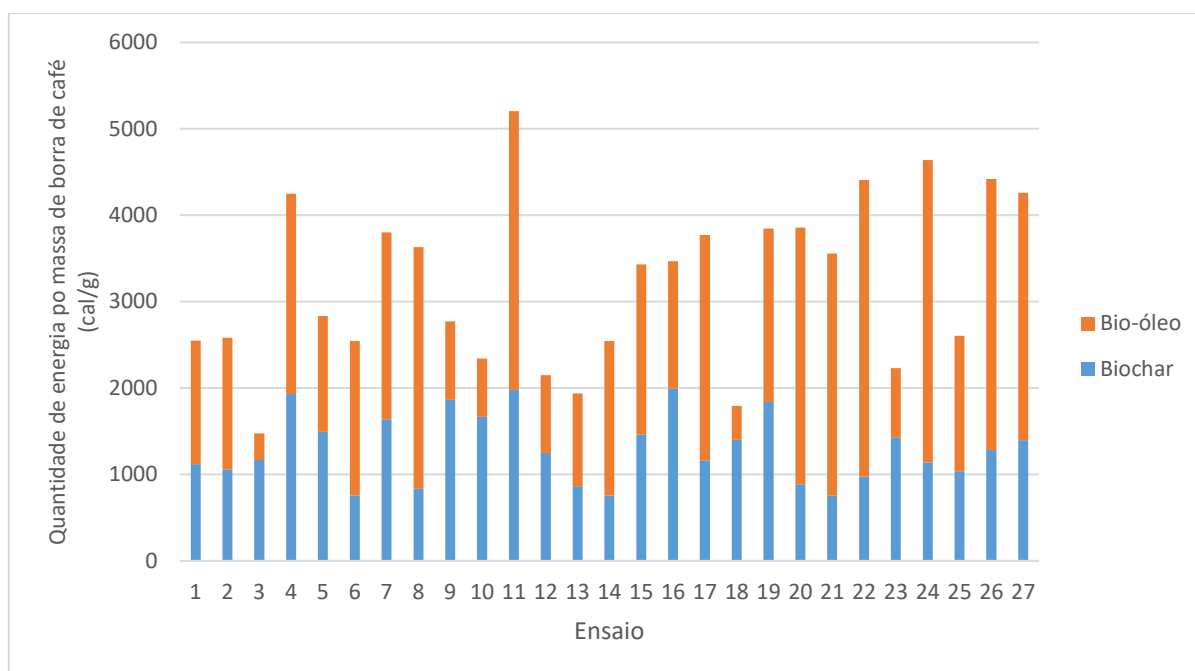


Figura 4.4: Resultados obtidos para a quantidade de energia por massa de borra de café nos ensaios do Biochar e Bio-oil.

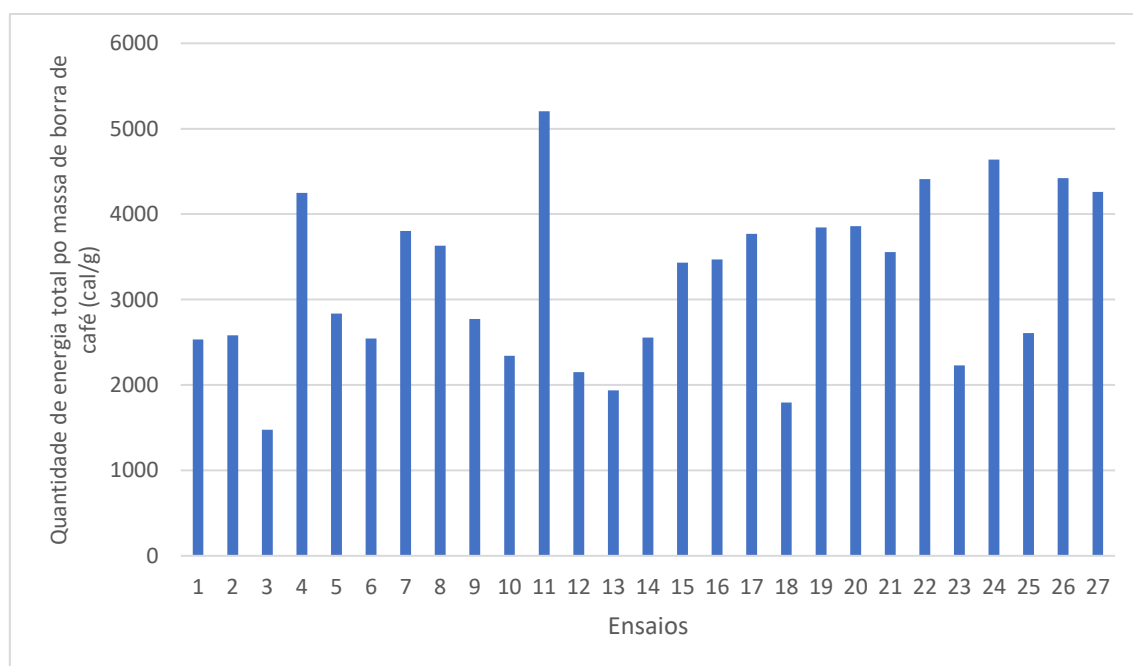


Figura 4.5: Resultados obtidos para a quantidade de energia total nos produtos sólido e líquido por massa de borra de café.

Como a velocidade de aquecimento não foi fixada dividiram-se os ensaios em 2 grupos, ensaios com a velocidade de aquecimento mais baixa (30 °C/min), ensaios grupo A, e ensaios com a velocidade de aquecimento mais alta (120 °C/min), ensaios grupo B, os restantes ensaios serão usados como verificação dos modelos encontrados.

Foram determinadas 6 equações para cada grupo de ensaios. Os efeitos estudados foram t , T , H , Tt , TH , tH , tTH .

O objetivo desta análise por plano fatorial é maximizar um dos parâmetros: percentagem de *Biochar*, percentagem de *Bio-oil*, poder calorífico superior do *Biochar*, quantidade de energia do *Biochar* por massa de borra de café, quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café e quantidade de energia total por massa de borra de café. Apesar destes sete resultados serem importantes, os resultados que aparentemente interessa maximizar são a percentagem de *Biochar*, e a quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café. Na verdade, apesar de o *Biochar* não ter grande importância a nível energético, conforme referido no capítulo 2.3, existe uma importância na sua utilização para remoção de contaminantes do solo quando convertido a carvão ativado (portanto, um produto com maior valor). O outro resultado importante é a quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café pois no *Bio-oil* existe um interesse energético conforme referido no capítulo 2.3. Nesta secção serão discutidos estes dois resultados, os outros resultados estão presentes no Anexo B2.4.

Para os ensaios do grupo A, obtemos as seguintes parcelas para a expressão $(a+bxT+cxT+dxH+extT+fxTH+gxTH+hxtTH)$ final de cada resultado:

- Percentagem de *Biochar* obtido:

Analisando as parcelas da equação 1, que permite maximizar a percentagem de *Biochar*, verifica-se que a variável que tem mais influência é a humidade, seguida do tempo de patamar. Verifica-se também que a interação que tem mais influencia é a tH. A Figura 4.6 relaciona os valores que experimentais com os valores que o programa previu; sendo assim os resultados obtidos estão dentro do previsto pelo software.

$$\begin{aligned}
 &+5,06 \times 10^{-1}; \\
 &-2,99 \times 10^{-3} \times t; \\
 &-4,52 \times 10^{-4} \times T; \\
 &-1,58 \times 10^{-1} \times H; \\
 &+(t-10) \times [(T-500) \times 5,67 \times 10^{-5}]; \\
 &+(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-2,52 \times 10^{-2})]; \\
 &+(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-1,54 \times 10^{-5})]; \\
 &+(t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times 1,8 \times 10^{-4})]
 \end{aligned}$$

Equação 1

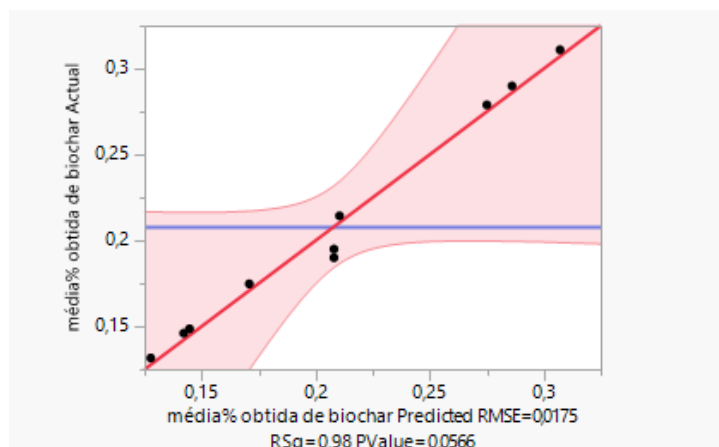


Figura 4.6: Percentagem prevista de Biochar vs percentagem obtida de Biochar, ensaios grupo A.

- Quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café:

Analisando as parcelas da equação 2, que permite maximizar a quantidade de energia do *Biochar* por massa de borra de café, verifica-se que a variável que tem grande influência é a humidade. Verifica-se também que a interação que tem mais influência é a tH. Na Figura 4.7 verifica-se que os resultados obtidos estão dentro do previsto.

$$\begin{aligned}
 & -299,97 \\
 & -16,51xt \\
 & +4,29 \times T \\
 & +1730,45 \times H \\
 & +(t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times 3,79)] \\
 & +(t-10) \times [(T-500) \times (-7,10 \times 10^{-1})] \\
 & +(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 385,31] \\
 & +(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 31,43]
 \end{aligned}$$

Equação 2

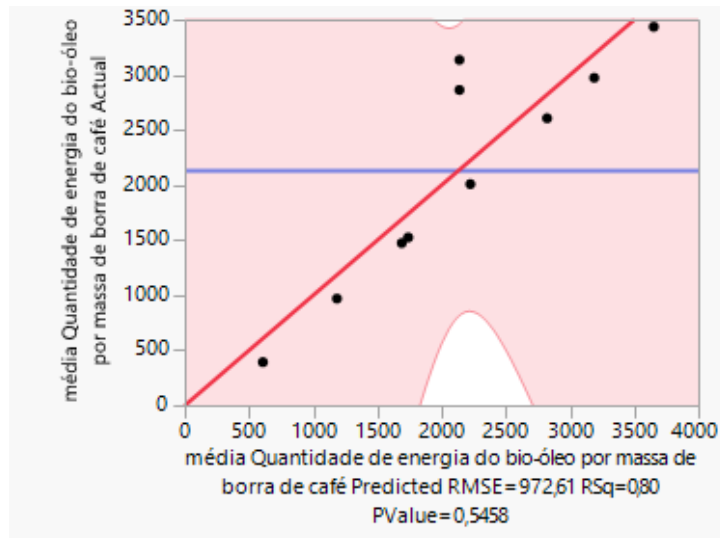


Figura 4.7: Quantidade prevista de energia do Bio-oil por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia do Bio-oil por massa de borra de café, ensaios grupo A.

Para os ensaios do grupo B, obtivemos as seguintes expressões:

- Percentagem de Biochar obtido:

Pela análise dos parâmetros da equação 3 verifica-se que as variáveis que mais influenciam o resultado são o tempo de patamar e a humidade, tal como no grupo de ensaios A, a interação que mais influência é também a tH. Na Figura 4.8: Percentagem prevista de Biochar obter vs percentagem obtida de Biochar, ensaios grupo B. Figura 4.8 verifica-se que os resultados obtidos estão próximos do previsto pelo modelo.

$$\begin{aligned}
 &+4,25 \times 10^{-1} \\
 &-1,20 \times 10^{-3} \times t \\
 &-2,89 \times 10^{-4} \times T \\
 &-2,59 \times 10^{-1} \times H \\
 &+(t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times 6,56 \times 10^{-5})] \\
 &+(t-10) \times [(T-500) \times 1,22 \times 10^{-5}] \\
 &+(t-10) \times [(H-0,265) \times (-5,53 \times 10^{-3})] \\
 &+(T-500) \times [(H-0,265) \times 1,01 \times 10^{-4}]
 \end{aligned}$$

Equação 3

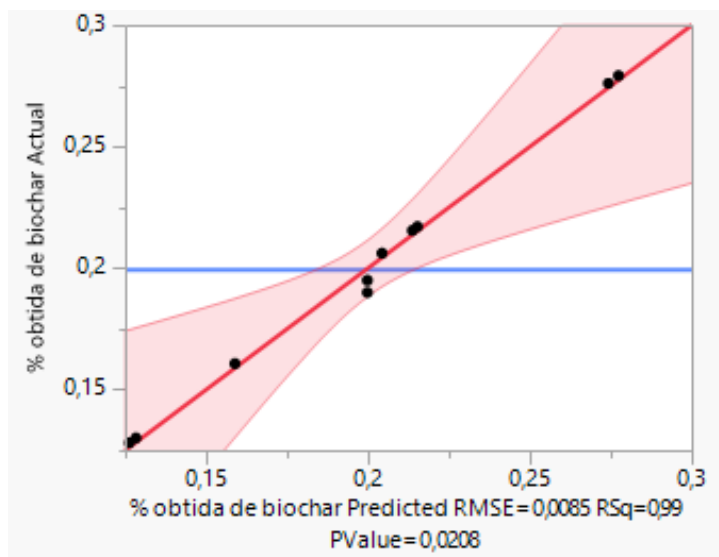


Figura 4.8: Percentagem prevista de Biochar obter vs percentagem obtida de Biochar, ensaios grupo B.

- Quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café:

Pela análise dos parâmetros da equação 4 verifica-se que a variável que mais influencia o resultado é a humidade, tal como no grupo de ensaios A. A interação que mais influencia neste resultado é a tH. Na Figura 4.9 verifica-se que os resultados obtidos estão próximos dos previsto.

$$\begin{aligned}
 &+3326,84 \\
 &-93,88xt \\
 &-6,62 \times 10^{-1} \times T \\
 &-2773,94 \times H \\
 &+(t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-2,16))] \\
 &+(t-10) \times [(T-500) \times (-2,38 \times 10^{-1})] \\
 &+(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-96,92)] \\
 &+(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 35,68];
 \end{aligned}$$

Equação 4

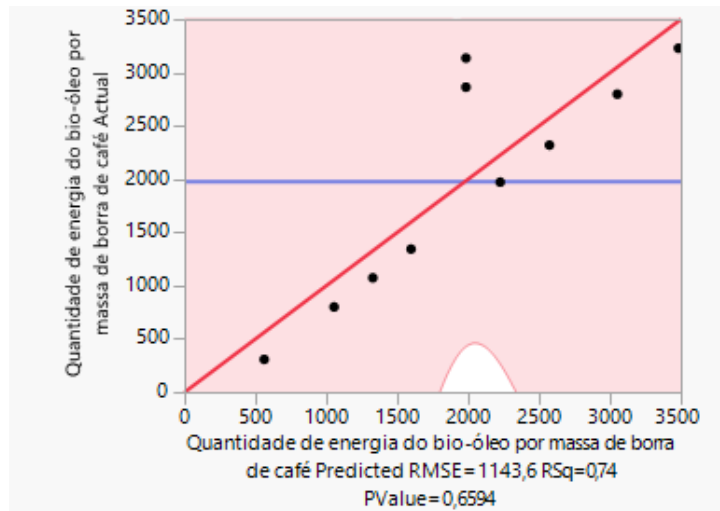


Figura 4.9: Quantidade prevista de energia do Bio-oil por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia do Bio-oil por massa de borra de café, ensaios grupo B.

De forma a validar as expressões obtidas, foram efetuados ensaios suplementares.

Comparando por exemplo para o grupo de ensaios A temos o ensaio nº 23 ($t=5$; $T=400$; $H=44\%$). O resultado experimental para este ensaio foi: 21% de *Biochar* e 800,53 cal/g. De acordo com a expressão otimizada, os valores previstos de percentagem de *Biochar* e de quantidade de energia de *Bio-oil* por massa de borra de café, 32% e 1184,33 cal/g, respetivamente.

Para os ensaios de grupo B temos o ensaio nº 22 ($t=15$; $T=600$; $H=44\%$). O resultado experimental para este ensaio foi: 15% de *Biochar* obtido e 3436,77 cal/g. De acordo com a expressão otimizada os valores previstos de percentagem de *Biochar* e de quantidade de energia de *Bio-oil* por massa de borra de café são >100% e 532,501 cal/g, respetivamente, que são valores substancialmente diferentes.

Curiosamente se utilizarmos as expressões do grupo A para os ensaios do grupo B verifica-se que o desvio entre valores experimental e previsto não é tão significativo. De acordo com a expressão otimizada para os ensaios do grupo A, prevê-se uma percentagem de *Biochar* e de quantidade de energia de *Bio-oil* por massa de borra de café de 16% e 3651,574 cal/g, respetivamente, portanto valores estimados muito mais próximos dos valores experimentais.

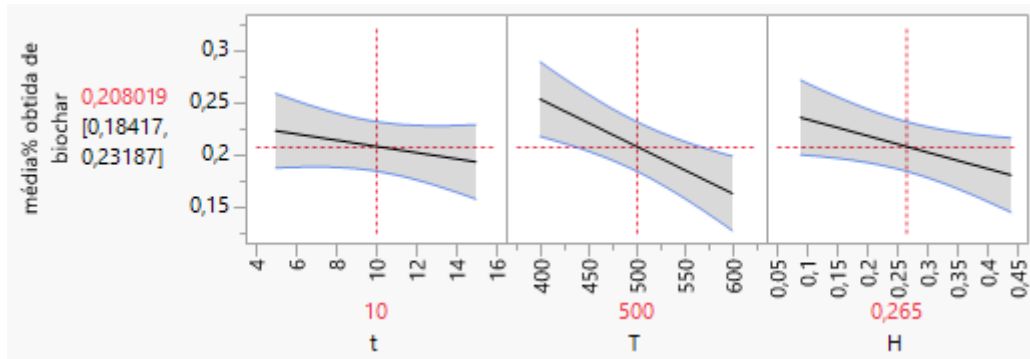


Figura 4.10: Percentagem de Biochar obtida vs variável manipulada, ensaios grupo A.

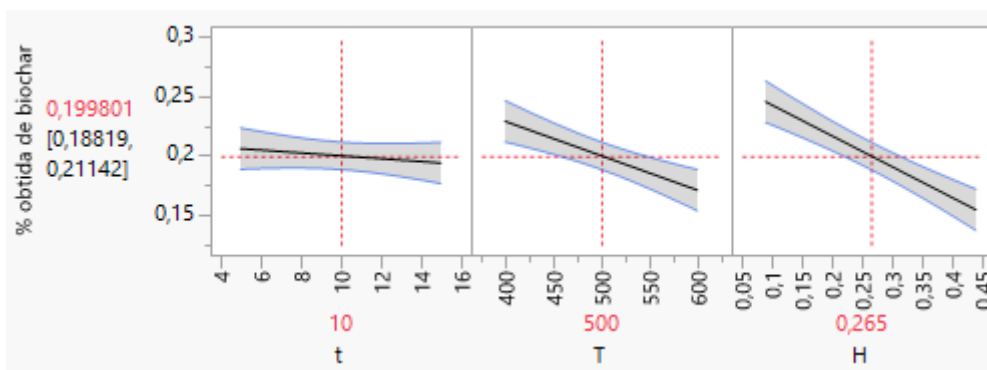


Figura 4.11: Percentagem de Biochar obtida vs variável manipulada, ensaios grupo B.

Comparando os dois grupos de ensaios A (Figura 4.10) e B (Figura 4.11) entre si no parâmetro percentagem de *Biochar*, verifica-se que a humidade tem maior impacto nos ensaios do grupo B, portanto, o teor de humidade tem maior influência na percentagem de *Biochar* produzido quando a velocidade de aquecimento é mais elevada.

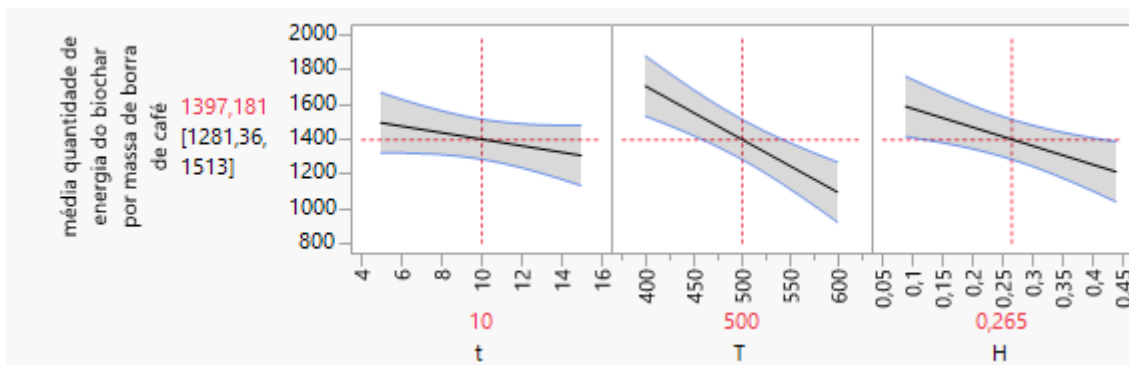


Figura 4.12: Quantidade de energia do Biochar por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo A.

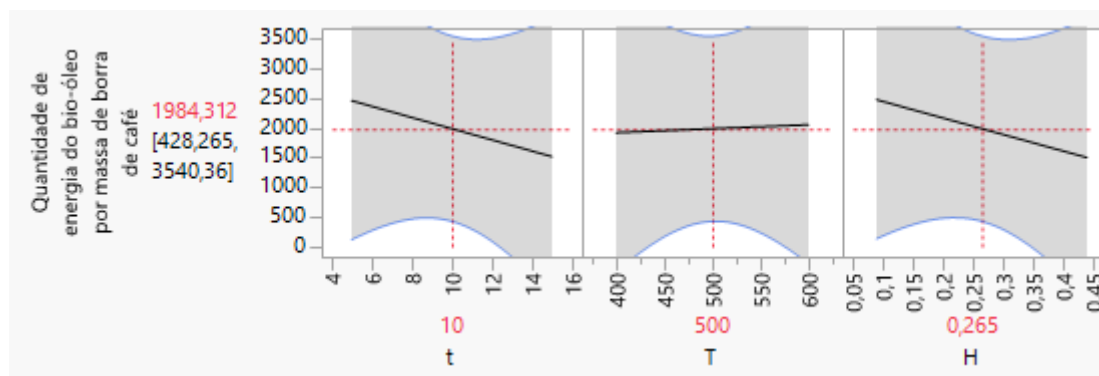


Figura 4.13: Quantidade de energia do Bio-óleo por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo B.

Comparando os dois grupos de ensaios A (Figura 4.12) e B (Figura 4.13) entre si no parâmetro quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café, verifica-se que a temperatura de patamar tem maior impacto nos ensaios do grupo B, portanto, o efeito da temperatura de patamar também é mais importante quando a velocidade de aquecimento é mais elevada.

A partir destas expressões planejaram-se as condições dos 4 ensaios para obtenção dos melhores resultados. As condições otimizadas encontram-se na Tabela 4.3.

Analisando a Tabela 4.3 verifica-se que não há diferenças muito significativas entre o previsto pelo modelo e o obtido. Verifica-se uma maior diferença no grupo de ensaios B na quantidade de energia do *Bio-oil* por massa de borra de café. Esta diferença poderá estar relacionada com algumas perdas de *Bio-oil*, como por exemplo ficar *Bio-oil* retido na tubagem de transporte entre o forno e o kitasato, ou recuperação incompleta do *Bio-oil* produzido, ou até presença de água no *Bio-oil*.

Tabela 4.3: Conjunto dos melhores ensaios escolhidos para o grupo A e B. Valores esperados e obtidos.

	Previsto	Obtido
Grupo A (maximizar a % de Biochar)		
Parâmetros: H=0 %; T=400 °C; t=20 min	34%	28%
Grupo A (maximizar quantidade de energia do Bio-oil por massa de borra de café)		
Parâmetros: H=38 %; T=600 °C; t= 5 min	3126,02 cal/g	3894,45 cal/g
Grupo B (maximizar a % de Biochar)		
Parâmetros: H=0 %; T=400 °C; t=10 min	30%	29%
Grupo B (maximizar a quantidade de energia do Bio-oil por massa de borra de café)		
Parâmetros: H=0 %; T=400 °C; t=5 min	3576,94 cal/g	956,89 cal/g

Como referido anteriormente, analisando os resultados dos ensaios do grupo *B* com as expressões do grupo *A* seria de esperar os valores da Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores obtidos e valores esperados para os ensaios do grupo *B* utilizando as expressões do grupo *A*.

	Previsto	Obtido
Grupo B (maximizar a % de Biochar)		
Parâmetros: H=0 %; T=400 °C; t=10 min	31%	29%
Grupo B (maximizar a quantidade de energia do Bio-oil por massa de borra de café)		
Parâmetros: H=0 %; T=400 °C; t=5 min	1819,74 cal/g	956,89 cal/g

A partir dos resultados da Tabela 4.4 constata-se novamente que os valores previstos a partir da expressão otimizada para os ensaios do grupo *A* se encontram mais próximos dos valores obtidos para os ensaios do grupo *B*.

De acordo com Meier (2017), os valores obtidos para a quantidade de energia do *Bio-oil* foram muito superiores.

Comprando com os valores mencionados no capítulo 2:

Quantidade de energia anual = 15836,4 MJ/ano

Quantidade de borra de café produzida anualmente = 7,47 Mt/ano

Quantidade de energia por massa de borra de café = 21200 MJ/t = 5066,9 cal/g

O valor da quantidade de energia do *Bio-oil* quando medido como amostra composta é mais próximo (5481,64 cal/g) do que os melhores ensaios analisados isoladamente (3894,45 e 956,89 cal/g). Esta variação pode ser justificada pelas mesmas razões anteriormente mencionadas.

A Tabela 4.5 mostra a quantidade de *Bio-oil* necessário para substituir 3 tipos de combustível fóssil, a partir do valor obtido para o PCS do grupo *A* (3894,45 cal/g)

Tabela 4.5: Quantidade de *Bio-oil* necessária para substituir um combustível fóssil (Santos, 2016).

Combustível fóssil	Diesel	Gasolina	Carvão
Consumo anual (t/ano)	4 355 476	7 128	25 854
Energia produzida (MJ/ano)	1,99E11	3,31E8	7,96E8
Quantidade de <i>Bio-oil</i> (t/ano)*	1 218 460	2 029 074	4 885 295

*Quantidade de *Bio-oil* necessário para substituir o combustível fóssil.

5. Conclusões

O presente trabalho visou estudar a possibilidade de valorização da borra de café a partir do processo de pirólise, com vista à produção de *Biochar* e *Bio-oil* para a utilização como combustível.

Iniciou-se o trabalho com a caracterização da borra de café; os parâmetros usados para a sua caracterização foram: distribuição granulométrica; percentagem de humidade (37,43%); teor de cinzas (1,81%); teor de azoto Kjeldahl (12,33 g N/100 g borra de café); teor de proteínas (12,33 g proteína/100 g borra de café) poder calorífico superior (5121,81 cal/g); teor de carbono orgânico total (88,97%); teor de lenhina total (32,81%); teor de lenhina insolúvel (30,98%); teor de lenhina solúvel (1,76%). Constatou-se que a caracterização da borra de café apresenta valores semelhantes aos encontrados na literatura. Os únicos valores que apresentam maior discrepância entre valores da literatura são a percentagem de humidade e a percentagem de COT, que depende significativamente das condições de extração do café (pressão e temperatura), e do tempo decorrido entre a produção da borra e a sua análise.

No processo de pirólise, estudou-se a influência de três parâmetros: temperatura de patamar (T) (400 a 600 °C), tempo de patamar (t) (5 a 15 min) e teor de humidade da borra (H) (9 a 44,4 %). Foi usado o software JMP Statistical Discovery v13 para realizar o planeamento experimental 2^3 , e para fazer a modelação dos efeitos dos parâmetros na função objetivo. Assim, para cada um dos objetivos (maximizar razão carvão/borra seca e maximizar a razão quantidade de energia do *Bio-oil*/borra seca) o tratamento dos resultados dos ensaios planeados, permitirá obter uma expressão distinta.

O rendimento máximo obtido para o *Biochar* e para o *Bio-oil* foi de 29% e 64%, respetivamente (% relativamente à borra seca), correspondentes aos ensaios 9 (t=5 min; T=400 °C; H=44 %) e 16 (t=5 min; T=400 °C; H=9 %) para o *Biochar* e o ensaio 24 (t=10 min; T= 500 °C; H=31 %) para o *Bio-oil*, as velocidades de aquecimento para os ensaios 9, 16 e 24 são respetivamente 120, 120 e 30 °C/min. Os ensaios com velocidade de aquecimento superior originaram maior rendimento na produção de *Bio-oil*, no entanto o ensaio 24, que foi efetuado com uma velocidade de aquecimento baixa, correspondeu ao ensaio com o maior rendimento na produção de *Biochar*. Concluiu-se que o ensaio que promoveu a maximização da quantidade de energia associada ao *Biochar* foi o ensaio 16 (t=5; T=400; H=9%), 1993,794 cal/g e para o *Bio-oil* foi o ensaio 24 (t=10; T=500; H=31%), 3503,33 cal/g individualmente, para o total da quantidade de energia associada aos dois produtos, o ensaio com maior rendimento energético foi o 11 (t=5; T=400; H=9%), 5205,79 cal/g.

Dividiu-se também em dois grupos de ensaios A e B, que correspondem a ensaios com velocidade de aquecimento baixa (30 °C/min), e ensaios com velocidade de aquecimento

elevada (120 °C/min), respetivamente. Fez-se variar esses parâmetros (gama de valores) de forma a obter o máximo de quantidade de *Biochar* e o máximo de quantidade de energia de *Bio-oil* por massa de borra de café.

Para o grupo de ensaios *A* obteve-se uma percentagem de *Biochar* de 28% e o previsto seria 34%, para a quantidade de energia de *Bio-oil* por massa de borra de café o obtido foi 3894,45 cal/g e o previsto era 3126,02 cal/g. Para o grupo de ensaios *B* obteve-se uma percentagem de *Biochar* de 29% e o previsto seria 30%; para a quantidade de energia de *Bio-oil* por massa de borra de café o obtido foi de 956,89 cal/g e o previsto era 3576,94 cal/g. Concluiu-se que as expressões do grupo *A* preveem melhor os resultados do grupo *B*, a percentagem de *Biochar* obtida foi de 29% e o previsto pelo modelo otimizado com os ensaios do grupo *A* seria 31%; para a quantidade de energia de *Bio-oil* por massa de borra de café o obtido foi de 956,89 cal/g e o previsto pelo modelo otimizado com os ensaios do grupo *A* seria de 1819,74 cal/g.

Comparando com os valores da literatura, o valor da quantidade de energia do *Bio-oil* quando medido como amostra composta é mais próximo (5481,64 cal/g) do que os melhores ensaios analisados isoladamente (3894,45 e 956,89 cal/g). A discrepância nos valores relativos à energia do *Bio-oil* pode ficar a dever-se à dificuldade na recuperação de todo o óleo obtido no processo de pirólise, uma vez que, dada a configuração do forno e do sistema de colheita de gás e condensação de líquido, era frequente a acumulação de óleo na tubagem de saída, o que falseava negativamente os resultados.

Verifica-se que a quantidade de *Bio-oil* necessária para substituir o consumo anual (ano de referência 2016) de diesel, gasolina e carvão é, respetivamente, 1 218 460 t/ano, 2 029 074 t/ano; 4 885 295 t/ano, esta quantidade de *Bio-oil* convertida a borra de café (base seca) e comparada com a produção estimada em 2016/2017 corresponde a 35% para o diesel, 58% para a gasolina e 142% para o carvão.

Em suma, a utilização deste resíduo com vista a substituir combustíveis fósseis tem duas principais vantagens: uma das vantagens é alterar o fim de vida da borra de café que seria a eliminação do resíduo tendo como destino final o aterro, valorizando-o e, portanto, prolongando o seu ciclo de vida; a outra vantagem é a substituição de uma parte dos combustíveis fósseis por combustíveis de origem renovável (que é o caso do *Bio-oil*), reduzindo as emissões dos gases com efeitos de estufa.

Sugestões para trabalhos futuros

Após a realização destes ensaios experimentais e a análise dos resultados obtidos, sugere-se continuar o estudo da valorização da borra de café avaliando a influência do tempo de aquecimento (tempo de rampa), nomeadamente considerando valores de tempo de aquecimento superiores a 10 minutos, visto que o equipamento não garante que valores inferiores a 10 minutos sejam suficientes para atingir a temperatura pretendida. Outros parâmetros a estudar poderão ser a influência da granulometria das partículas, o efeito da atmosfera, ou seja, o tipo de atmosfera (dióxido de carbono, azoto ou a mistura dos dois gases), a variação do caudal de gás redutor/inerte usado.

No que diz respeito às condições experimentais, sugere-se melhorar a recolha de óleo (colocar gelo, reduzir a distância do tubo até ao kitasato; aumentar ângulo (tornar mais linear) do tubo de descarga de gases).

Referências

AICC, s.d. *Associação Industrial e Comercial do Café*. [Online] Available at: <http://aicc.pt/> [Acedido em 15 Março 2017].

Albergaria, J. T. & Vieira, S., 1999. *Pirólise de borracha*, Porto: ISEP.

Almeida, M., 2008. *Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico*, Rio de Janeiro, Brasil: UFRJ.

Anon., s.d.

Anon., s.d.

APHA, A. W. W. A., 1998. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. s.l.:Water Environment Federation.

ASTM, s.d. *ASTM D 5865-10, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*, West Conshohocken, PA, USA: ASTM International .

Aston University, s.d. *Fast Pyrolysis*. [Online] Available at: <http://www.aston.ac.uk/eas/research/groups/ebri/research/pyrolysis/fast-pyrolysis/> [Acedido em 23 Março 2017].

Barcellos, D. C., 2007. *Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo*, Minas Gerais-Brasil: s.n.

BBC, 2012. *The Story of Energy* [Entrevista] 2012.

Bok, J. P. et al., 2012. Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality. *ELSEVIER*, 47(Energy), pp. 17-37.

Caetano, N., 2014. *Processos térmicos de tratamento de resíduos*, Textos de apoio à disciplina "Tratamento de Resíduos Sólidos e Remediação/Descontaminação de Solos": ISEP.

Caetano, N. et al., 2014. Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. *Clean Techn Environ Policy*, Volume 16, pp. 1423-1430.

Caldeira, D., 2015. *Valorização da borra de café: otimização da produção de biodiesel por catálise enzimática*, Porto, Portugal: s.n.

Chávena.com, s.d. *Variedades botânicas de Café*. [Online] Available at: <http://chavena.com/artigos/variedades-botanicas-cafe> [Acedido em 15 Março 2017].

Chen, Y. et al., 2012. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresource Technology*, Volume 107, pp. 411-418.

Choi, Y. S. et al., 2017. Fast pyrolysis of coffee ground in a tilted-slide reactor and characteristics of biocrude oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Volume 36, p. 655–661.

Costa, P., 2006. *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos po pirólise de resíduos plásticos*, s.l.: s.n.

- Demirbas, A., 2009. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Elsevier*, 86(S1), pp. S108-S117.
- Discovery Channel, 2014. *Powering The Future*. [Online] [Acedido em 24 Fevereiro 2017].
- Discovery, J. 1. S., s.d. https://www.jmp.com/en_us/home.html. [Online] Available at: https://www.jmp.com/en_dk/applications/design-of-experiments.html [Acedido em 02 Março 2018].
- Educação, D.-G. d., s.d. *Répubblica Portuguesa*. [Online] Available at: <http://www.dge.mec.pt/objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel-ods> [Acedido em 18 Outubro 2017].
- Engineering ToolBox, 2003. *Fuels - Higher and Lower Calorific Values*. [Online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html [Acedido em 01 Março 2018].
- Esquivel, P. & Jiménez, V. M., 2012. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, Volume 46, pp. 488-495.
- Galvani, F. & Gaertner, E., 2006. *Adequação da Metodologia Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta*, Corumbá, MS, Brasil: Embrapa.
- Gao, G., Cheong, L.-Z., Wang, D. & Shen, C., 2018. Pyrolytic carbon derived from spent coffee ground as anode for sodium-ion batteries. *ELSEVIER*, Issue Carbon Resources Conversion.
- Gomes, D., 2016. *Estudo do Pré-Tratamento Ácido e Hidrólise Enzimática da Borra de Café Visando a Produção de Bioetanol*, Porto: s.n.
- Han, D. et al., 2017. Degradation of dimethyl disulphide in soil with or without biochar amendment. *Pest Manag Sci*, Volume 73, p. 1830–1836.
- Huber, G. W. & Brown, R. C., 2017. Prospects and Challenges of Pyrolysis Technologies for Biomass Conversion. *Energy Technology*, Volume 5, pp. 5-6.
- IICT, s.d. *Centro de Investigação das Ferrugens do Cafeeiro*. [Online] Available at: <http://www2.iict.pt/index.php?idc=30> [Acedido em 24 Junho 2018].
- International Coffee Organisation, ICO, 2012. *Domestic Coffee Consumption*. [Online] Available at: <http://chartsbin.com/view/8670> [Acedido em 26 Junho 2018].
- International Coffee Organization, ICO, s.d. *A história do café*. [Online] Available at: http://www.ico.org/pt/coffee_storyp.asp [Acedido em 03 Março 2017].
- Lima, A. G. G., s.d. *Geração Térmica*. [Online] Available at: <http://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm> [Acedido em 24 Fevereiro 2018].
- Liu, Y., Tu, Q., Knothe, G. & Lu, M., 2017. Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. *Fuel*, Volume 199, pp. 157-161.
- Luo, G. et al., 2017. Pyrolysis of whole wood chips and rods in a novel ablative reactor. *Fuel*, Volume 194, pp. 229-238.

Luz, F. C. et al., 2018. Biomass fast pyrolysis in screw reactors: Prediction of spent coffee grounds bio-oil production through a monodimensional model. *ELSEVIER*, 168(Energy Conversion and Management), pp. 98-106.

Meier, D., 2017. Pyrolysis Oil Biorefinery. Em: *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. s.l.:Springer, Berlin, Heidelberg.

Mohan, D., Pittman, C. U., Jr & Steele, P. H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, Volume 20, pp. 848-889.

Paradela, F. M. R., 2007. *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*, Lisboa: Universidade Nova de Lisboa.

Pinto, S. I. D., 2013. *Produção de biocombustíveis líquidos por pirólise seguida de hidrogenação de misturas de óleos vegetais num conceito de bio-refinaria*, Lisboa: s.n.

Prado, M., 2016. *Economia*. [Online] Available at: https://expresso.sapo.pt/economia/economia_energia/2016-07-04-Ja-ha-dois-anos-que-Portugal-nao-gastava-tao-pouco-carvao#qs.UIT6kR4 [Acedido em 27 Agosto 2018].

Randolph, P. et al., 2017. Effect of biochars produced from solid organic municipal waste on soil quality parameters. *Journal of Environmental Management*, Volume 192, pp. 271-280.

Renovaveis, P. d. E., 2016. *Portal das Energias*. [Online] Available at: <http://www.portal-energia.com/o-que-e-energia-biomassa/> [Acedido em 01 Março 2017].

Roy, P. & Dias, G., 2017. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 77, pp. 59-69.

Rural, G., 2014. *Nestlé tem 25% da energia de fábrica vinda de borra de café*. [Online] Available at: <http://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/Cafe/noticia/2014/07/nestle-tem-25-da-energia-de-fabrica-vinda-de-borra-de-caffe.html> [Acedido em 18 Outubro 2017].

Santos, F. F. M. d., 2016. *PORDATA, Base de dados Portugal contemporâneo*. [Online] Available at: <https://www.pordata.pt/Portugal/Venda+de+combust%C3%ADveis+para+consumo-1131> [Acedido em 27 Junho 2018].

Silva, P. C., 2017. *Catalizadores heterogéneos*, Porto: s.n.

Silva, V. F. M. d., 2011. *Valorização de Cápsulas de Café e Produção de Biocombustíveis*, Porto: s.n.

Soria-Verdugo, A. et al., 2017. Pyrolysis of bifuels of the future: Sewage sludge and microalgae-Thermogravimetric analysis and modelling of pyrolysis under different temperature conditions. *Energy Conversion and Management*, Volume 138, pp. 261-272.

T222om-11, T., 2009. *Acid-insoluble lignin in wood and pulp*, Atlanta, GA USA: TAPPI press.

Toklu, E., 2017. Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy*, Volume 107, pp. 235-244.

Torri, I. D. V., 2013. *Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de Eucalyptus sp. (hardwood) e Piceas abies (softwood utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa*, Porto Alegre: s.n.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. & Vassileva, C. G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, Volume 105, pp. 913-933.

Williams, P. T. & Besler, S., 1996. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, Volume 7, pp. 233-250.

Yuan, X., He, T., Cao, H. & Yuan, Q., 2017. Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isocovertional methods. *Renewable Energy*, Volume 107, pp. 489-496.

Anexos

Anexo A - Procedimento experimental

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais utilizados para a realização do trabalho: caracterização da borra de café e processo de pirólise.

A.1. Caracterização da borra de café

Os parâmetros utilizados para a caracterização da borra de café foram: distribuição granulométrica, teor de humidade, teor de cinzas, azoto Kjeldahl, teor de proteínas, poder calorífico superior, teor de carbono orgânico total e teor de lenhina.

A.1.1. Distribuição granulométrica

A classificação granulométrica foi realizada a partir do método de crivagem.

- Material
 - Peneiros, *Retsch*;
 - Agitador, *Retsch AS 200*;
 - Balança analítica, *Kern ALJ220-4*.
- Matéria-prima:
 - Borra de café seca.
- Procedimento:
 - Agrupar um conjunto de peneiros com diferentes espaçamentos entre malhas e colocar no agitador por ordem crescente (baixo para cima) de abertura de malha;
 - Pesar cerca de 100 g de borra de café previamente seca, e colocá-la no peneiro superior;
 - Fechar o conjunto de peneiros com a tampa e enroscar os parafusos de forma a não existir folga entre eles;
 - Programar o tempo e a amplitude de vibração, e ligar o aparelho;
 - Após terminar o tempo de vibração, desmontar a coluna de peneiros e pesar a massa de borra de café que ficou retida em cada peneiro.
 - Para calcular a percentagem de borra de café de cada gama de diâmetro de partícula, utilizou-se a equação 5:

$$(\%) = \frac{m(\text{borra de café retida})}{m(\text{borra de café total})} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

m(borra de café retida) – Massa de amostra de borra de café retida em cada peneiro (g);

m(borra de café total) – Massa de borra de café inicial (g).

A.1.2. Determinação do teor de humidade

A determinação do teor de humidade foi efetuada a partir do método direto, em que a amostra é colocada numa estufa a uma temperatura controlada (105 °C) e onde a água presente na amostra é evaporada. O teor de humidade é calculado através da diferença de peso da amostra antes e depois da secagem.

- Material:
 - Balança analítica, *Kern ALJ220-4*;
 - Cadinho de porcelana;
 - Estufa a 105 ± 5 °C (*WTB Blinder*);
 - Exsicador.
- Matéria-prima:
 - Borra de café húmida.
- Procedimento:
 - Secar previamente o cadinho de porcelana na estufa a 105 ± 5 °C e deixar arrefecer no exsicador;
 - Pesar o cadinho de porcelana;
 - Pesar rigorosamente 10 ± 0,001 g de borra húmida para o cadinho de porcelana;
 - Colocar na estufa a 105 ± 5 °C durante 2 horas;
 - Retirar para o exsicador até arrefecer e estabilizar a temperatura;
 - Pesar o cadinho com a amostra seca;
 - Voltar a colocar na estufa a 105 ± 5 °C durante 1 hora e voltar a repetir o procedimento de secagem, arrefecimento e pesagem, até obtenção de peso constante.

O teor de humidade (%) é determinado a partir da equação 6:

$$\text{humidade}(\%) = \frac{m(\text{amostra}) - m(\text{amostra seca})}{m(\text{amostra})} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

m(amostra) – Massa de amostra de borra de café antes da secagem (g);

m(amostra seca) – Massa de amostra de borra de café após secagem a 105 °C (g).

A1.3. Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas corresponde à percentagem de produto resultante da calcinação de uma amostra. Foi determinado segundo o método descrito no Standard Methods (método 2540 E)

- Material:
 - Cadinho de porcelana;

- Mufla (*Nabertherm*);
- Balança analítica, *Kern ALJ220-4*;
- Exsicador.
- Matéria-prima:
 - Borra de café seca.
- Procedimento:
 - Secar previamente o cadinho de porcelana na mufla a 555 ± 5 °C e deixar arrefecer no exsicador;
 - Pesar o cadinho de porcelana;
 - Pesar $5 \pm 0,0001$ g de borra de café previamente seca;
 - Calcinar na mufla 555 ± 5 °C;
 - Retirar o cadinho da mufla e colocar no exsicador, deixar arrefecer;
 - Pesar o cadinho rigorosamente.

O teor de cinzas é calculado a partir da equação 7

$$\text{Cinzas}(\%) = \frac{m(\text{cinzas})}{m(\text{amostra seca})} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

m(cinzas) – Massa de cinzas (g);

m(amostra seca) – Massa de borra de café seca (g).

A1.4. Determinação do teor de lenhina total

A lenhina total é determinada a partir da soma da lenhina solúvel e insolúvel. A determinação deste parâmetro envolveu então duas etapas, a determinação da lenhina solúvel e da lenhina insolúvel. A determinação deste parâmetro foi realizada de acordo com a norma *TAPPI T222om-11*.

- Determinação do teor de lenhina insolúvel
- Material:
 - Vidro de relógio;
 - Balança analítica (*Kern ALJ 220-4*);
 - Gobelés;
 - Pipeta volumétrica de 15 mL;
 - Banho termostatizado com agitação (*Selecta Unitronic OR-C*);
 - Provetas;
 - Placa de aquecimento (*Raypa*);
 - Bomba de vácuo (*Neuberger*);
 - Filtros de membrana de vidro;

- Estufa a 105 ± 5 °C (*WTB Binder*);
- Cadinho de porcelana;
- Exsicador.
- Reagentes e soluções:
 - Água desionizada;
 - Borra de café;
 - Solução de H_2SO_4 a 72%.
- Procedimento:
 - Pesar $1 \pm 0,0001$ g de amostra seca para o vidro de relógio;
 - Colocar num gobelé e adicionar lentamente 15,00 mL de H_2SO_4 a 72%, com agitação constante;
 - Manter o gobelé num banho a 2 ± 1 °C até a dispersão da amostra;
 - Após dispersão, tapar o gobelé com vidro de relógio e levar a um banho termostaticado a 20 ± 1 °C com agitação constante, durante 2 horas;
 - Terminado este período, adicionar 575 mL de água desionizada e levar à ebulição durante 4 horas (ter em atenção em manter o volume de solução igual à inicial, adicionando água desionizada em ebulição sempre que necessário).
 - Após as 4 horas, aguardar até deposição de todas as partículas em suspensão;
 - Filtrar num sistema de filtração a vácuo a solução, utilizando uma membrana de fibra de vidro tarada (previamente seca na estufa a 105 ± 5 °C e pesada);
 - Efetuar a lavagem do resíduo com água desionizada em ebulição;
 - Colocar o filtro com o resíduo num cadinho de porcelana, previamente seco na estufa a 105 ± 5 °C, e levar a estufa a 105 ± 5 °C durante duas horas;
 - Retirar para o exsicador até arrefecer e estabilizar a temperatura;
 - Pesar a amostra;
 - Voltar a colocar na estufa a 105 ± 5 °C durante 1 hora e voltar a repetir o procedimento de secagem, arrefecimento e pesagem até peso constante.

O teor de lenhina insolúvel (%) é calculado através da equação 8

$$\text{lenhina insolúvel}(\%) = \frac{m(\text{lenhina})}{m(\text{amostra seca})} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$m(\text{lenhina})$ – Massa de lenhina após secagem (g);

$m(\text{amostra seca})$ – Massa de amostra de borra de café (g).

➤ Determinação da lenhina solúvel:

A partir do filtrado resultante da determinação da lenhina insolúvel procedeu-se a leitura da absorvância no comprimento de onda (λ) de 205 nm que corresponde à lenhina solúvel.

- Material:
 - Espectrofotómetro UV-VIS (*Shimadzu, UV-160 A*), $\lambda = 205 \text{ nm}$;
 - Cuvetes de quartzo;
 - Pipeta de Pasteur.
- Reagentes e soluções:
 - Filtrado resultante da determinação da lenhina solúvel.
- Procedimento:
 - Medir o volume de filtrado obtido na determinação anterior;
 - Colocar uma amostra na cuvette de quartzo e ler a absorvância a 205 nm;
 - Caso se verifique uma absorvância superior a 1, diluir quantitativamente o filtrado e ler novamente.
 - Repetir este passo até obtenção de absorvância inferior a 1.

O teor de lenhina solúvel (%) é determinado a partir da equação 9:

$$\text{lenhina solúvel}(\%) = \frac{\text{Abs}(205\text{nm}) \times V(\text{filtrado}) \times f}{\epsilon \times m(\text{amostra})} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

Abs(205 nm) – Absorvância lida no espectrofotómetro UV-VIS no comprimento de onda (λ) de 205 nm;

V(filtrado) – Volume de filtrado (mL);

f – fator de diluição;

ϵ – fator de conversão igual a $100 \text{ dm}^3/\text{g.cm}$.

A determinação do teor de lenhina total (%) é feita a partir da soma da lenhina solúvel e insolúvel tal como referido anteriormente, e é dada pela equação 10

$$\text{lenhina Total}(\%) = \text{Lenhina insolúvel}(\%) + \text{Lenhina solúvel}(\%) \quad \text{Equação 10}$$

A1.5. Determinação do poder calorífico superior

O poder calorífico superior corresponde à quantidade de energia interna contida na amostra e é dado pela soma da energia libertada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água que se forma numa reação de combustão.

Para esta determinação seguiu-se o procedimento da norma ASTM D5865-10.

- Material:
 - Calorímetro e bomba calorimétrica (*Parr 6772*);
 - Termopar;
 - Agitador;
 - Fio de fusão;
 - Cápsula de combustão;
 - Balança decimal (*KERN*)
- Reagentes:
 - Água desionizada;
 - Borra de café.
- Procedimento:
 - Pesar exatamente 2000,0 g de água desionizada para o balde calorimétrico, previamente tarado;
 - Colocá-lo no calorímetro;
 - Pesar cerca de $0,5 \pm 0,0001$ g de borra de café seca para uma cápsula de combustão, previamente tarada;
 - Inserir a cápsula no aro situado na cabeça da bomba calorimétrica;
 - Cortar exatamente 10 cm de fio condutor;
 - Prender o fio condutor nos orifícios dos elétrodos existentes na cabeça da bomba calorimétrica, travando-os adequadamente.
 - A meio do fio condutor moldar um pequeno arco. O arco de fio condutor deverá estar ligeiramente acima da superfície da amostra.
 - Introduzir a cabeça na bomba calorimétrica;
 - Fechar a bomba, humedecendo o vedante;
 - Fechar a válvula de saída de gases e colocar o ponto de contacto na bomba;
 - Encher lentamente a bomba com oxigénio até a pressão de 30 bar;
 - Colocar a bomba dentro do balde calorímetro;
 - Instalar os cabos e verificar a inexistência de saída de gases (bolhas); colocar a tampa do corpo do calorímetro, que contém o agitador e o termopar;
 - Colocar a correia no topo do calorímetro e iniciar a rotação;
 - Inserir todos os dados necessários no calorímetro e iniciar o ensaio.

O poder calorífico superior é calculado através da equação 11

$$PCS(final) \times m(final) = PCS(amostra) + PCS(\acute{a}cido) \times m(\acute{a}cido) \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

PCS(final) – Poder calorífico final (cal/g);

m(final) – massa final (g);

PCS(amostra) – Poder calorífico superior da amostra de borra de café (cal/g);

m(amostra) – Massa de amostra de café (g);

PCS(ácido) – Poder calorífico do ácido benzóico (cal/g);

m(ácido) – Massa de ácido benzoico (g).

Nota: foram feitas duas alterações ao procedimento, uma delas foi a não utilização do ácido benzóico a outra alteração foi no cálculo, este não foi efetuado porque é possível introduzir a massa de amostra utilizada e o equipamento indica-nos logo a poder calorífico superior final.

A.1.6. Teor de carbono orgânico total

A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) foi realizada a partir do procedimento do analisador de carbono orgânico total (*Shimadzu, TOC-V_{csn} Analyzer*), com o módulo de análise de sólidos (*Shimadzu, Solide Sample Module, SSM.5000A*). O teor de carbono orgânico é obtido pela subtração do carbono inorgânico ao carbono total.

- Material:
 - Analisador de COT (*Shimadzu, TOC-V_{csn} Analyzer*);
 - Módulo de análise de sólidos (*Shimadzu, Solide Sample Module, SSM.5000A*);
 - Barquinha de porcelana refratária;
 - Balança analítica (*Kern ALJ 220-4*).
- Reagentes e soluções:
 - Ácido fosfórico 10%;
 - Borra de café.
- Procedimento
 - Determinação do teor de carbono total:
 - Ligar a botija de oxigénio estabelecendo uma pressão de 300 kPa;
 - Ligar o equipamento de COT e IC;
 - Pesar $0,05 \pm 0,0001$ g de amostra para uma barquinha;
 - Colocar a barquinha no equipamento e seguir as instruções do mesmo;
 - Após terminar registar os valores obtidos.
 - Determinação do teor de carbono inorgânico (IC):
 - Ligar a botija de oxigénio estabelecendo uma pressão de 300 kPa;

- Ligar o equipamento COT e IC;
- Pesar $0,05 \pm 0,0001$ g de mostra para uma barquinha;
- Colocar a barquinha no equipamento, efetuar duas bombadas de ácido fosfórico e seguir as instruções do equipamento;
- Após terminar registar os valores obtidos.

O teor de carbono orgânico total é obtido através da equação 12

$$\text{Carbono orgânico total} = \text{Carbono total} - \text{Carbono inorgânico} \quad \text{Equação 12}$$

A.1.7. Determinação do teor de azoto

Para a determinação do teor de azoto utilizou-se o método Kjeldahl. Este método consiste em 3 etapas fundamentais: digestão, destilação e titulação.

- Material:
 - Digestor (*Raypa*);
 - Tubos Kjeldahl;
 - Destilador (*Kjeltec System 1002*);
 - Balança analítica (*Kern ALJ 220-4*);
 - Provetas 15, 25, 50 e 100 mL;
 - Matrizes de 250 mL;
 - Bureta de 50 mL.
- Reagentes e soluções:
 - Octanol;
 - Pastilhas de catalisador;
 - H₂SO₄ concentrado;
 - Ácido bórico a 4%;
 - HCl a 0,01 N;
 - NaOH a 40%;
 - Indicador misto;
 - Água desionizada;
 - Borra de café.
- Procedimento:
 - Digestão:
 - Pesar rigorosamente $0,05 \pm 0,0001$ g de amostra seca para um tubo Kjeldahl;
 - Juntar lentamente 12,0 mL de H₂SO₄ concentrado;
 - Adicionar 6 a 8 gotas de octanol;
 - Juntar duas pastilhas de catalisador;

- Proceder a réplicas de cada amostra e 2 ensaios em branco substituindo a amostra por água desionizada;
 - Colocar algumas esferas de vidro e homogeneizar a mistura;
 - Posicionar os tubos no digestor, adaptar o sistema de sucção de gases e ligar o equipamento;
 - Programar o controlador por forma a efetuar um patamar de meia hora a 180 °C;
 - Caso não haja formação excessiva de espuma, aumentar gradualmente a temperatura até 380 °C durante 2 horas. Caso contrário, é necessário arrefecer e recomeçar o ensaio com uma menor quantidade de amostra e adição de mais algumas gotas de octanol;
 - Após término do ensaio, desligar o digestor e verificar se a solução final se encontra límpida-tom azul/verde ou incolor. Em caso afirmativo, os tubos passam para a fase seguinte. Caso se verifique resíduos ou se a solução se apresentar muito escura é necessário adicionar mais ácido - dependendo da quantidade de resíduo existente - e reaquecer até obtenção do resultado desejado;
 - Retirar os tubos do digestor e após arrefecimento adicionar 75,0 mL de água desionizada.
- Destilação:
 - Colocar no destilador um tubo Kjeldahl com água desionizada e um matraz com água e iniciar uma lavagem de 4 minutos;
 - Após lavagem, colocar um matraz com 25,00 mL de ácido bórico a 4% no destilador e, no tubo Kjeldahl, adicionar duas bombadas de hidróxido de sódio a 40%, correspondente a cerca de 50 mL;
 - Abrir a válvula de vapor e de água e destilar durante 4 minutos;
 - Titulação:
 - Após a titulação retirar o matraz do digestor e adicionar indicador misto;
 - Titular com HCl a 0,01 N, a titulação termina quando se verificar a passagem de cor verde para rosa.

O teor de azoto (%) é calculado pela equação 13

$$\text{Azoto Kjeldahl}(\%) = \frac{(V_a - V_b) \times N \times 14,007}{m(\text{amostra}) \times 1000} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

V_a – Volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL)

V_b – Volume de HCl gasto na titulação do branco (mL)

N – Normalidade de HCl (N)

m(amostra) – Massa de amostra de borra de café

A.1.8. Determinação do teor de proteínas

O procedimento mais comum para aferir o teor de proteínas na multiplicação do valor de azoto Kjeldahl por um fator de conversão. É considerado para amostras de alimentos o fator de 6,25. É calculado a partir da equação 14.

$$\text{Teor de proteínas} = 6,25 \times \text{Teor de azoto} \quad \text{Equação 14}$$

A.2. Processo de Pirólise

O processo de pirólise é realizado numa atmosfera isenta de oxigénio, de forma a não ocorrer combustão. A atmosfera utilizada para este processo de pirólise foi de azoto.

- Material:
 - Cesta de pirólise;
 - Forno pirolítico, tipo split (*Termolab*);
 - Kitasato.
- Reagentes
 - Borra de Café.
- Procedimento:
 - Antes de efetuar o ensaio de pirólise, antes de ligar o forno, deixar durante 10 minutos o azoto a passar na posição 100% do rotâmetro;
 - Fazer a limpeza do forno de pirólise: ligar o forno durante 2 h à temperatura de 600 °C;
 - Após estas duas etapas, pesar um kitasato com água e vedar muito bem o tubo de saída de gases ao kitasato;
 - Pesar a amostra numa cesta de pirólise (2/3 da cesta cheia);
 - Programar o forno com os parâmetros pretendidos e iniciar o processo;
 - Quando o ensaio terminar, deixar arrefecer lentamente, e evitar abrir a resistência de modo a evitar choque térmico e partir o tubo de pirólise;
 - Quando já se encontrar frio, retirar a cesta de pirólise e o kitasato;
 - Pesar a cesta e o kitasato.

A percentagem de *Biochar* obtida é calculada a partir do quociente entre a massa final de *Biochar* e a massa inicial de borra de café multiplicada por 100. Da mesma forma é calculada a percentagem de *Bio-oil*, porém a massa de *Bio-oil* final é calculada pela diferença entre a massa de água final e a massa de água inicial presente no kitasato.

Anexo B - Resultados experimentais obtidos

B.1. Caracterização da borra de café

B.1.1. Análise granulométrica

A Tabela B.1 abaixo mostra as percentagens obtidas para cada granulometria.

Tabela B.0.1: Resultados obtidos na análise granulométrica.

Ensaio	Massa (g)				% granulométrica	Malha	Unidade
	Total	Tara	Final	Retido			
A	100	136	160	24	24	2,88	mm
B		158	185	27	27	1,41	
C		150	187	37	37	0,420	
D		140	149	9	9	0,354	mm
E		134	141	7	7	0,297	
F		134	144	10	10	0,210	
G		134	138	4	4	0,125	
H		136	141	5	5	9,00E-8	mm

Exemplo de cálculo, ensaio A:

De acordo com a equação 15:

$$(\%) = \frac{24}{100} \times 100 = 24\% \quad \text{Equação 15}$$

B.1.2. Determinação do teor de humidade

A Tabela B.2 mostra os valores obtidos para a determinação do teor de humidade.

Tabela B.0.2: Resultados obtidos para o teor de humidade.

ENSAIO	MASSA (g)					% HUMIDADE
	Tara	amostra	Pesagem 1	Pesagem 2	ΔM	
1	49,6646	10,0872	53,4166	53,4264	3,7520	37,20
2	52,0706	10,2481	55,8468	55,8490	3,7762	36,85
3	59,2969	10,4353	63,2492	63,2587	3,9523	37,87
4	50,9432	10,3320	54,8470	54,8499	3,9038	37,78
MÉDIA						37,43

Exemplo de cálculo, ensaio 1:

De acordo com a equação 16

$$\text{humidade}(\%) = \frac{10,0872 - (534166 - 49,6646)}{10,0872} \times 100 = 37,20\% \quad \text{Equação 16}$$

A pesagem utilizada é a de menor valor pois significa que a outra ganhou um pouco de humidade.

B.1.3. Determinação do teor de cinzas

A Tabela B.3 mostra os valores obtidos para a determinação de cinzas.

Tabela B.0.3: Resultados obtidos para o teor de cinza.

Ensaio	Massa (g)					Cinzas (%)
	Tara	amostra	Pesagem1	Pesagem2	ΔM	
1	39,0462	5,0033	39,1326	39,1386	0,0864	1,73
2	51,2608	5,0104	51,3571	51,3579	0,0963	1,92
3	41,0685	5,0748	41,1648	41,1587	0,0902	1,78
4	44,4366	4,9929	44,5271	44,5263	0,0897	1,80
Média						1,81

Exemplo de cálculo, ensaio 1:

De acordo com a equação 17

$$\text{Cinzas}(\%) = \frac{(39,1326 - 30,0462)}{5,0033} \times 100 = 1,73\% \quad \text{Equação 17}$$

B.1.4. Determinação do teor de Lenhina

As Tabelas B.4, B.5 e B.6 mostra os valores obtidos para a determinação de lenhina insolúvel, solúvel e total respetivamente.

Tabela B.0.4: Resultados obtidos para a lenhina insolúvel.

Ensaio	Massa				% lenhina insolúvel
	Cadinho + filtro	amostra	Cadinho + filtro + amostra	Lenhina	
A	56,5325	1,0046	56,8384	0,3059	30,45
B	96,3264	1,0051	96,6384	0,3120	31,04
C	53,2529	1,0103	53,5718	0,3189	31,56
D	96,6466	1,0052	96,9568	0,3102	30,86
		MÉDIA			30,98

Exemplo de cálculo, ensaio A:

De acordo com a equação 18

$$\text{lenhina insolúvel}(\%) = \frac{0,3059}{1,0046} \times 100 = 30\% \quad \text{Equação 18}$$

Tabela B.0.5: Resultados obtidos para a lenhina solúvel.

Ensaio	Absorvância (nm)	Volume do filtrado (mL)	Fator de diluição	Fator de conversão (dm ³ /g.cm)	%lenhina solúvel
A	0,519				3,10%
B	0,289	600	10	100	1,72%
C	0,303				1,80%
D	0,243				1,45%
Média					1,76%

A média efetuada é baseada nos ensaios B, C e D.

Exemplo de cálculo, ensaio A:

De acordo com a equação 19

$$\text{lenhina solúvel}(\%) = \frac{0,519 \times 600 \times 10}{100 \times 1000 \times 1,0046} \times 100 = 2,82\% \text{Equação 19}$$

Tabela B.0.6: Resultados obtidos para o teor de lenhina total.

Ensaio	(%) lenhina total
A	33,55
B	33,76
C	33,36
D	32,31
Média	32,81

Exemplo de cálculo, ensaio A:

De acordo com a equação 20

$$\text{lenhina Total}(\%) = 30\% + 0\% = 30\% \text{Equação 20}$$

B.1.5. Determinação do poder calorífico superior

A Tabela B.7 mostra os valores obtidos para a determinação do poder calorífico superior

Tabela B.0.7: Resultados obtidos para o poder calorífico superior

Ensaio	Massa (g)		Resultado PCS (cal/g)
	Tara	Amostra	
1	14,0164	0,5062	5158,80
2	14,0164	0,5060	5084,81
média			5121,81

B.1.6. Determinação do teor de carbono orgânico total

A Tabela B.8 mostra os valores obtidos para a determinação do teor de carbono total

Tabela B.0.8: Resultados obtidos para o teor de carbono orgânico total.

Ensaio	Massa (g)		Equipamento (mg)		Final (%)		COT (%)
	Tara	Amostra	TC	IC	TC	IC	
1	5,1933	30,0000	27,47		92		92
2	5,7876	24,0000	20,73		86		86
3	6,5532	32,1000		-0,032		0	
4	6,4640	20,4000		-0,032		0	

Exemplo de cálculo ensaio 1 e 3

De acordo com a equação 21

$$\text{Carbono orgânico total} = 92\% + 0 = 92\% \quad \text{Equação 21}$$

B.1.7. Determinação do teor de azoto

A Tabela B.9 mostra os valores obtidos para a determinação do teor de azoto

Tabela B.0.9: Resultados obtidos para o teor de azoto.

Ensaio	Massa (g)	Volume inicial (mL)	Volume final (mL)	ΔV (mL)	ΔV (branco) (mL)	Normalidade de HCl (n)	Azoto Kjeldahl (gN/100g café)
A	0,0508	0	7,3	7,3	0,1	0,01	1,97
B	0,0514	7,3	14,7	7,4	0,2		1,97
MÉDIA						1,97	

Exemplo de cálculo, ensaio A:

De acordo com a equação 22

$$\text{Azoto Kjeldahl}(\%) = \frac{(7,3 - \frac{0,1+0,2}{2}) \times 0,01 \times 14,007}{0,0508 \times 1000} = 1,97146 \frac{\text{gN}}{100\text{gcafé}} \quad \text{Equação 22}$$

B.1.8. Determinação do teor de proteínas

A Tabela B.10 mostra os valores obtidos para a determinação do teor proteínas

Tabela B.0.10: Resultados obtidos para o teor de azoto.

Ensaio	Massa (g)	Azoto Kjeldahl (gN/100 gcafé)	Proteínas (g proteína/100gcafé)
A	0,0508	1,97	12,32
B	0,0514	1,97	12,34
Média		1,97	12,33

Exemplo de cálculo, ensaio A:

De acordo com a equação 23

$$\text{Teor de proteínas} = 6,25 \times 1,9715 = 12,3216 \frac{g^P}{100g\text{café}} \quad \text{Equação 23}$$

B.2. Processo de pirólise

Para o processo de pirólise foram escolhidas 4 variáveis: velocidade de aquecimento, tempo de patamar, temperatura máxima e humidade da borra.

Os resultados obtidos para a caracterização dos produtos de pirólise, para todos os ensaios e as respetivas replicas estão presentes na Tabela B.11 e B.12. As cores presentes nas tabelas estão organizadas a mais clara indica o valor mais baixo e a escura o mais elevado.

B.2.1. Resultados obtidos para a caracterização do *Biochar*

Tabela B.0.11: Resultados obtidos para a caracterização do *Biochar*.

Ensaio	%humidade	<i>Biochar</i>									
		Massa de <i>Biochar</i> obtido (g)	% obtida	Massa total obtida (g)	Poder calorífico				energia obtida total (cal)	quantidade de energia por massa de borra de café (cal)	
					Massa da amostra (g)	PCS (cal/g)					
					Ensaio1	Massa de amostra (g)	Ensaio2	Média			
1	31,09%	1,3650	17%	49,0068	0,2386	6804,43	0,2240	6806,88	6805,65	9289,72	1136,90
2	44,46%	1,2821	15%		0,2399	7115,92	0,2352	7118,49	7117,21	9124,97	1057,42
3	44,46%	1,4305	16%		0,2540	7251,93	0,2445	7265,61	7258,77	10383,65	1166,52
4	9,40%	2,2839	28%		0,2740	6997,55	0,2006	6975,49	6986,52	15956,52	1928,81
5	8,90%	1,7587	22%		0,2377	6933,88	0,2138	6910,60	6922,24	12174,15	1491,72
6	30,98%	0,9687	12%		0,2108	6591,08	0,1492	6589,04	6590,06	6383,79	784,76
7	9,38%	2,0131	23%		0,1292	6991,67	0,1500	6993,78	6992,72	14077,06	1635,87
8	44,55%	1,1548	13%		0,1779	6508,80	0,2213	6499,94	6504,37	7511,25	833,41
9	44,55%	2,4614	31%		0,2193	6356,82	0,2765	6373,54	6365,18	15667,25	1979,51
10	30,91%	2,2719	23%		0,2280	7150,88	0,2075	7120,36	7135,62	16211,42	1671,83
11	9,13%	2,4649	28%		0,2841	7087,52	0,2250	7072,14	7079,83	17451,07	1976,83
12	31,16%	1,6293	18%		0,1979	6973,21	0,1870	6989,80	6981,50	11374,96	1247,70
13	45,00%	1,3289	13%		0,2058	6671,96	0,1978	6602,02	6636,99	8819,89	863,73
14	30,75%	1,3361	17%		0,2378	6681,21	0,2887	6516,07	6598,64	8816,45	1117,77
15	11,46%	1,8708	22%		0,2973	6674,56	0,2204	6773,52	6724,04	12579,34	1459,74
16	10,86%	2,3722	29%		0,3696	6882,17	0,2547	6870,14	6876,16	16311,62	1993,79

Ensaio	%humidade	Biochar									
		Massa de Biochar obtido (g)	% obtida	Massa total obtida (g)	Poder calorífico				energia obtida total (cal)	quantidade de energia por massa de borra de café (cal)	
					Massa da amostra (g)	PCS (cal/g)					
					Ensaio1	Massa de amostra (g)	Ensaio2	Média			
17	9,04%	1,5806	17%		0,1953	6637,80	0,2035	6685,10	6661,45	10529,09	1164,15
18	9,20%	1,7949	21%		0,3628	6582,02	0,2145	6498,25	6540,13	11738,89	1401,87
19	10,00%	2,5881	28%		0,2035	6602,15	0,1987	6572,98	6587,57	17049,29	1837,46
20	44,26%	1,1160	13%		0,2586	6736,85	0,1780	6710,88	6723,87	7503,84	884,82
21	44,57%	0,9929	11%		0,2997	6710,69	0,2587	6689,58	6700,14	6652,57	755,27
22	44,57%	1,2112	15%		0,3103	6675,33	0,1789	6650,66	6663,00	8070,22	973,02
23	44,05%	1,6939	21%		0,3005	6974,01	0,2247	6899,32	6936,66	11750,02	1429,96
24	30,96%	1,5516	17%		0,2133	6755,40	0,2135	6760,22	6757,81	10485,42	1135,80
25	30,59%	1,3711	16%		0,3280	6584,91	0,3655	6599,21	6592,06	9038,37	1035,76
1	30,74%	1,4716	16%		0,1933	6841,80	0,2544	6865,54	6853,67	10085,86	1098,34
9	44,59%	2,8311	27%		0,2155	6359,95	0,1476	6401,03	6380,49	18063,81	1747,84
10	31,05%	1,8506	23%		0,3254	7325,21	0,2779	7236,32	7280,76	13473,78	1664,78
14	31,05%	0,9609	11%		0,2175	6644,25	0,1887	6545,25	6594,75	6336,90	727,81
26	26,7%	1,5300	19,00%								
27	25,8%	1,5700	19,50%								
28	0,0%	2,2029	27,50%								
29	0,0%	2,2844	28,60%								
30	37,9%	1,3699	20,70%								
31	0,0%	2,1560	29,00%								

B.2.2. Resultados obtidos para a caracterização do *Bio-oil*

Tabela B.0.12: Resultados obtidos para a caracterização do *Bio-oil*.

Ensaio	% humidade	Massa (g)			<i>Bio-oil</i>						
		Kitasato + água (g)	Kitasato+ água+ <i>Bio-oil</i> (g)	<i>Bio-oil</i> (g)	% obtida	Quantidade de energia por massa de borra de café (cal)	Massa total obtida (g)	Massa da Tara (g)	Massa total obtida após destilação (g)	Poder calorífico (cal/g)	Quantidade de energia total (cal)
1	31,09%					1432,67	83,2	297,7	272,8	5481,646	2531,01
2	44,46%	1670,2	1672,6	2,4	28%	1524,55					2581,97
3	44,46%	1663,1	1663,6	0,5	6%	307,90					1474,43
4	9,40%	1670,2	1673,7	3,5	42%	2319,16					4247,98
5	8,90%	1668,2	1670,2	2	25%	1343,36					2835,08
6	30,98%	1673,7	1676,3	2,6	32%	1752,03					2536,79
7	9,38%	1664,8	1668,2	3,4	40%	2165,85					3801,73
8	44,55%	1676,3	1680,9	4,6	51%	2797,81					3631,23
9	44,55%	1680,9	1682,3	1,4	18%	969,62					2949,14
10	30,91%	1682,3	1683,6	1,3	13%	734,89					2406,72
11	9,13%	1683,6	1688,8	5,2	59%	3228,95					5205,78
12	31,16%	1688,8	1690,3	1,5	16%	901,91					2149,62
13	45,00%	1690,3	1692,3	2	20%	1073,63					1937,36
14	30,75%	1692,3	1699,8	7,5	95%	5212,34					6330,11
15	11,46%	1699,8	1702,9	3,1	36%	1971,93					3431,67
16	10,86%	1702,9	1705,1	2,2	27%	1474,06					3467,85
17	9,04%	1705,1	1709,4	4,3	48%	2606,15					3770,30
18	9,20%	1708,6	1709,2	0,6	7%	392,77					1794,65
19	10,00%	1709,2	1712,6	3,4	37%	2008,64					3846,10

Ensaio	% humidade	Massa (g)			Bio-oil						
		Kitasato + água (g)	Kitasato+ água+ Bio-oil (g)	Bio-oil (g)	% obtida	Quantidade de energia por massa de borra de café (cal)	Massa total obtida (g)	Massa da Tara (g)	Massa total obtida após destilação (g)	Poder calorífico (cal/g)	Quantidade de energia total (cal)
20	44,26%	1712,6	1717,2	4,6	54%	2973,32					3858,14
21	44,57%	1717,2	1721,7	4,5	51%	2800,53					3555,81
22	44,57%	1721,7	1726,9	5,2	63%	3436,76					4409,78
23	44,05%	1726,7	1727,9	1,2	15%	800,53					2230,49
24	30,96%	1727,9	1733,8	5,9	64%	3503,33					4639,13
25	30,59%	1733,8	1736,3	2,5	29%	1570,43					2606,20
1	30,74%	1736	1738,4	2,4	26%	1432,67					2531,01
9	44,59%	1747,2	1748,8	1,6	15%	848,64					2596,48
10	31,05%	1738,4	1739,3	0,9	11%	609,56					2274,35
14	31,05%	1739,3	1742,2	2,9	33%	1825,80					2553,62
26	26,7%	1841,6	1846,2	4,6	57%	3136,26					
27	25,8%	1845,2	1849,4	4,2	52%	2863,54					
28	0,0%	18822,6	1822,6	0	0%	-					
29	0,0%	18822,6	1824,5	1,9	24%	-					
30	37,9%	1824,5	1829,2	4,7	71%	-					
31	0,0%	1829,2	1830,5	1,3	17%	-					

B.2.3. Resultados obtidos para energia de cada produto e total

A Tabela B.13 mostra os resultados obtidos para a quantidade de energia por massa de borra de café de cada produto e a total.

Tabela B.13: Resultados obtidos para energia de cada produto e total.

Ensaio	Biochar	Bio-oil	Quantidade de energia total (cal)
	quantidade de energia por massa de borra de café (cal)	Quantidade de energia por massa de borra de café (cal)	
1	1136,90	1432,67	2531,01
2	1057,42	1524,55	2581,97
3	1166,52	307,90	1474,43
4	1928,81	2319,16	4247,98
5	1491,72	1343,36	2835,08
6	784,76	1752,03	2536,79
7	1635,87	2165,85	3801,73
8	833,41	2797,81	3631,22
9	1979,51	969,62	2949,14
10	1671,83	734,89	2406,72
11	1976,83	3228,95	5205,78
12	1247,70	901,91	2149,61
13	863,730	1073,63	1937,36
14	1117,77	5212,34	6330,11
15	1459,74	1971,93	3431,67
16	1993,79	1474,06	3467,85
17	1164,15	2606,15	3770,30
18	1401,87	392,77	1794,65
19	1837,46	2008,64	3846,10
20	884,82	2973,32	3858,14
21	755,27	2800,53	3555,81
22	973,02	3436,76	4409,78
23	1429,96	800,53	2230,49
24	1135,86	3503,33	4639,13
25	1035,76	1570,43	2606,20
1	1098,34	1432,67	2531,01
9	1747,84	848,64	2596,48
10	1664,78	609,56	2274,35
14	727,81	1825,80	2553,62
26	1283,83	3136,26	4420,09
27	1395,90	2863,54	4259,44
28		0	0
29		1302,77	1302,77
30		3894,45	3894,45
31		956,88	956,88

Exemplo de cálculo ensaio 2 do *Biochar*.

A equação 24 expressa o cálculo da percentagem de produto obtida, a equação 25 a quantidade de energia por massa de borra de café e a equação 26 a quantidade de energia total por massa de borra de café.

$$\text{produto obtido}(\%) = \frac{\text{produto obtido}}{\text{amostra}} \times 100 \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

Amostra – massa de amostra (g);

Produto obtido – massa de produto obtido (g).

$$\text{produto obtido}(\%) = \frac{1,2821}{8,6294} \times 100 = 15\% \quad \text{Equação 25}$$

B.2.4. Resultados obtidos a partir do software JMP

- Resultados do software para o conjunto de ensaios A:
- Percentagem de *Bio-oil*:

$$\begin{aligned} & -5,48 \times 10^{-2} \\ & -3,01 \times 10^{-3} \times t \\ & +7,83 \times 10^{-4} \times T \\ & +3,16 \times 10^{-1} \times H \\ & +(t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times 6,92 \times 10^{-4})] \\ & + (t-10) \times [(T-500) \times (-1,29 \times 10^{-4})] \\ & +(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 7,03 \times 10^{-2}] \\ & +(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 5,73 \times 10^{-4}] \quad \text{Equação 26} \end{aligned}$$

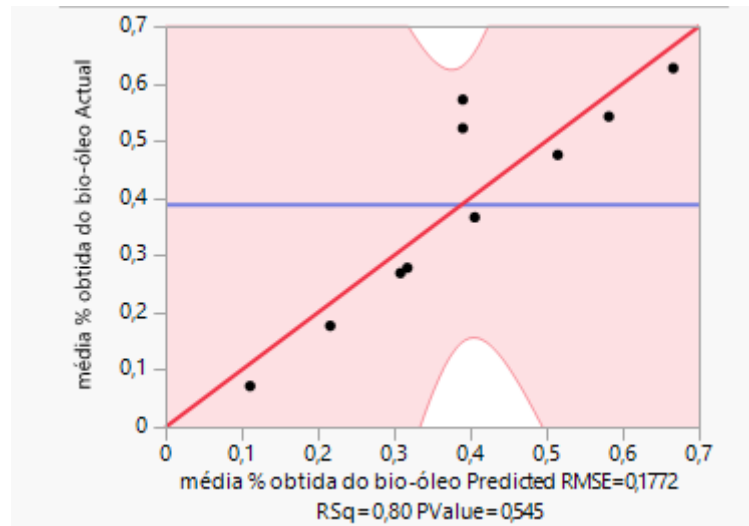


Figura B.1: Percentagem prevista de Bio-oil vs percentagem obtida Bio-oil, ensaios grupo A.

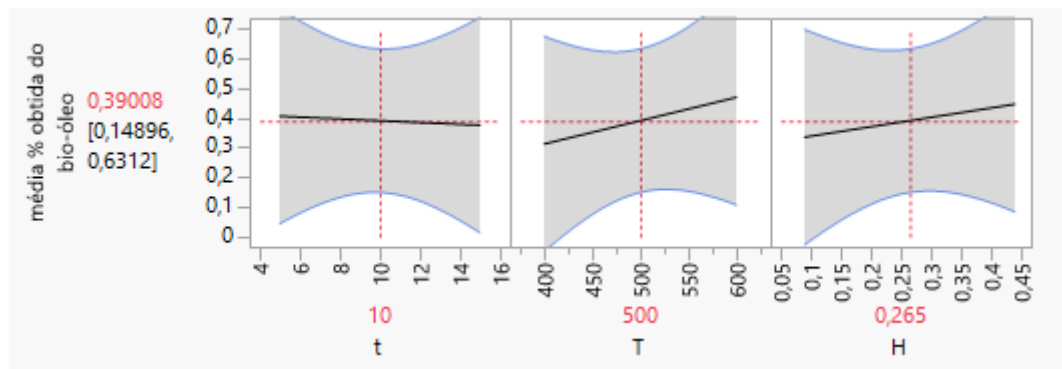


Figura B.2: Percentagem de Bio-oil obtida vs variável manipulada, ensaios grupo A.

- Quantidade de energia do *Biochar* por massa de borra de café:

$$\begin{aligned}
 &+3397,41 \\
 &-18,81 \times t \\
 &-3,06 \times T \\
 &-1073,22 \times H \\
 &+((t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times 8,80 \times 10^{-1}) \\
 &+(t-10) \times [(T-500) \times 3,51 \times 10^{-1}] \\
 &+(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-130,75)] \\
 &+(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 6,15 \times 10^{-1}] \text{ Equação 27}
 \end{aligned}$$

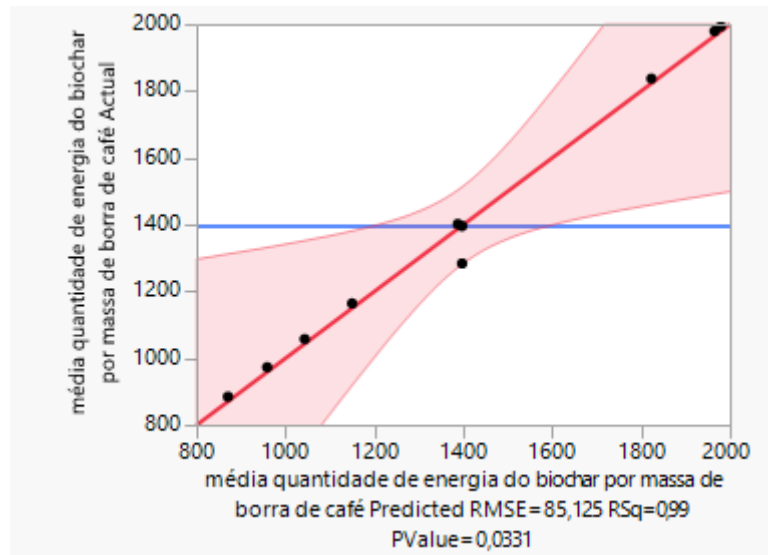


Figura B.3: Quantidade prevista de energia do Biochar por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia do Biochar por massa de borra de café, ensaios grupo A.

- Poder calorífico superior do *Biochar*:

$$+6857,56+7,03t$$

$$-4,47 \times 10^{-1}T$$

$$+145,67H$$

$$+((t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-1,40))$$

$$+(t-10) \times [(T-500) \times (-1,61 \times 10^{-1})] + (t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 157,29]$$

$$+(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 1,19]; \text{Equação 28}$$

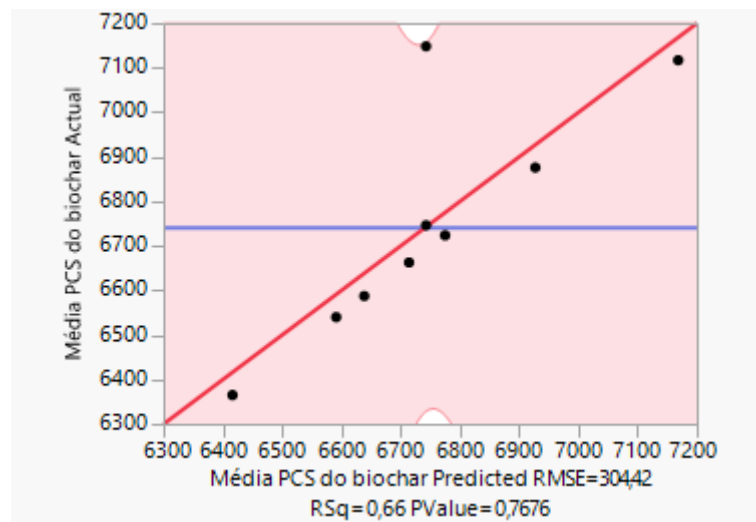


Figura B.4: PCS do Biochar prevista vs PCS do Biochar obtido, ensaios grupo A.

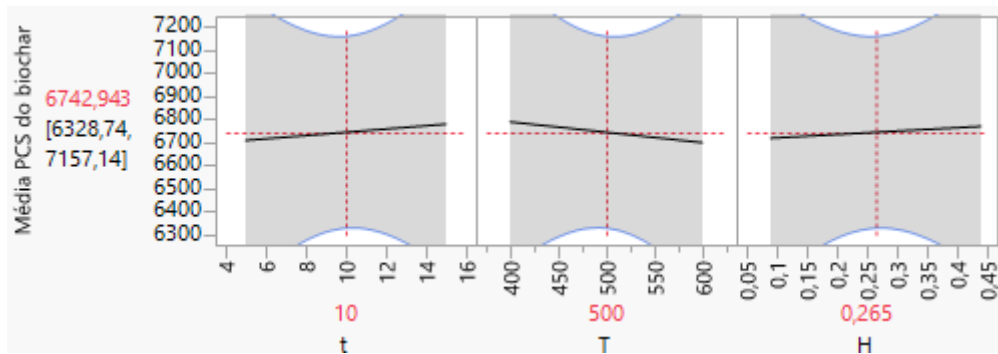


Figura B.5: PCS do Biochar vs variável manipulada, ensaios grupo A.

- Quantidade de energia total:

$$+3097,44+(-35,32)\times t$$

$$+1,23\times T$$

$$+657,23\times H$$

$$+((t-10)\times[(T-500)\times((H-2,65\times 10^{-1})\times 4,68]$$

$$+(t-10)\times[(T-500)\times(-3,59\times 10^{-1})]$$

$$+(t-10)\times[(H-2,65\times 10^{-1})\times 254,55]$$

$$+(T-500)\times[(H-2,65\times 10^{-1})\times 32,04]; \text{ Equação 29}$$

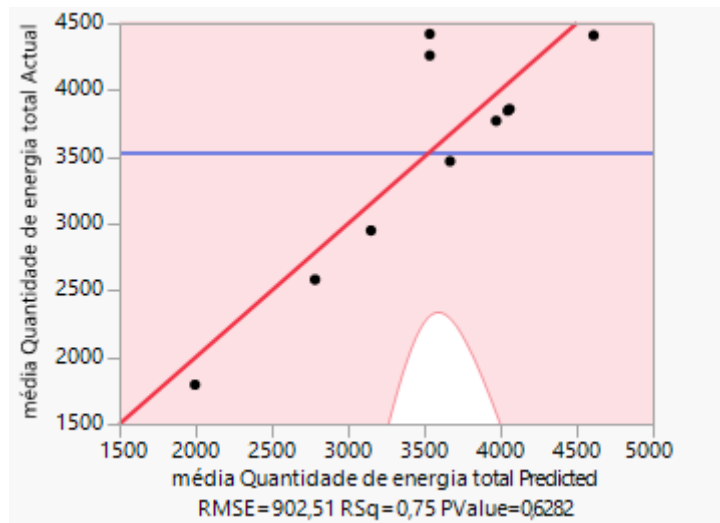


Figura B.6: Quantidade prevista de energia total por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia total por massa de borra de café, ensaios grupo A.

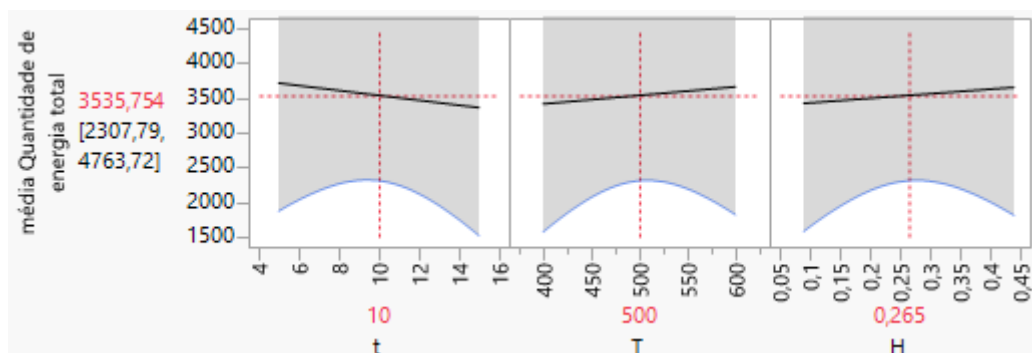


Figura B.7: Quantidade de energia total por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo A.

- Resultados do software para o conjunto de ensaios B:

- Percentagem de *Bio-oil*:

$$+607 \times 10^{-1} - 1,71 \times 10^{-2} \times t$$

$$+1,21 \times 10^{-4} \times T$$

$$-5,06 \times 10^{-1} \times H$$

$$+(t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-3,94 \times 10^{-4}))]$$

$$+(t-10) \times [(T-500) \times (-4,43 \times 10^{-5})]$$

$$+(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-1,77 \times 10^{-2})]$$

$$+(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 6,51 \times 10^{-3}]; \text{ Equação 30}$$

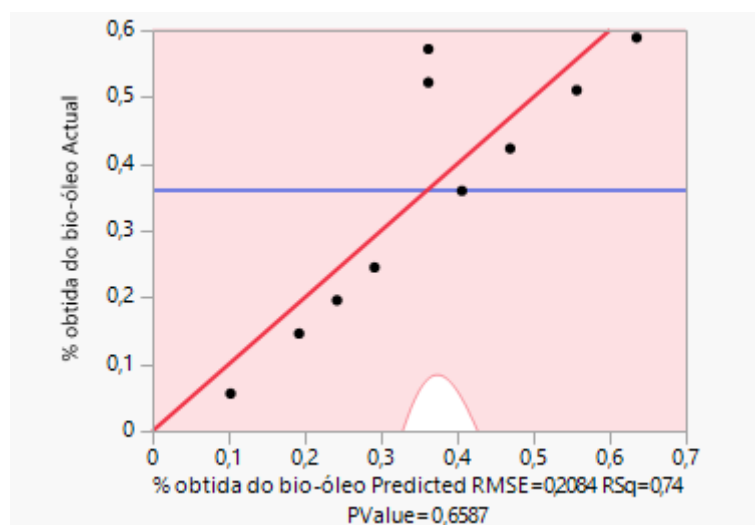


Figura B.8: Percentagem prevista de *Bio-oil* vs percentagem obtida de *Bio-oil*, ensaios grupo B.

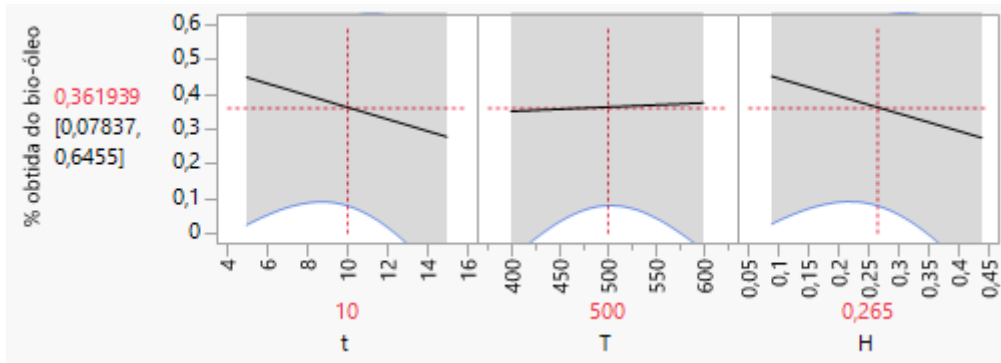


Figura B.9: Percentagem obtida de Bio-oil vs variável manipulada, ensaios grupo B.

- Poder calorífico superior do *Biochar*:

$$+7747,01+13,99t$$

$$-1,84T-268,46H$$

$$+((t-10) \times [(T-500) \times (H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-6,87 \times 10^{-1})])$$

$$+(t-10) \times [(T-500) \times 2,55 \times 10^{-2}]$$

$$+(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 49,98]$$

$$+(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-4,53)]; \text{Equação 31}$$

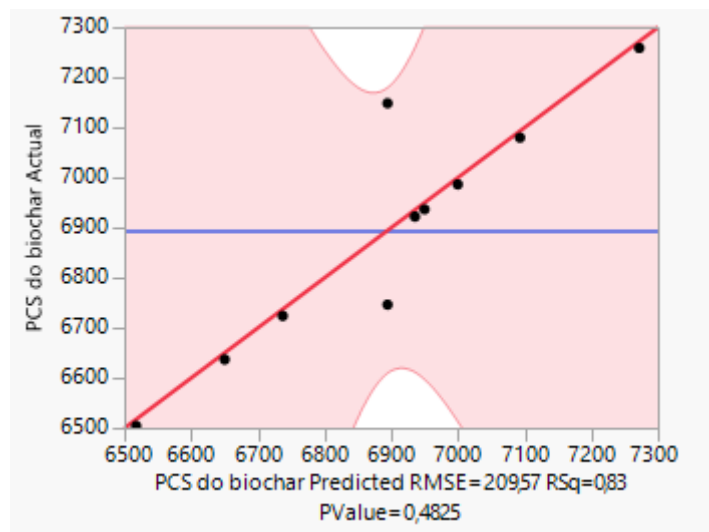


Figura B.10: PCS do Biochar prevista vs PCS do Biochar obtido, ensaios grupo B.

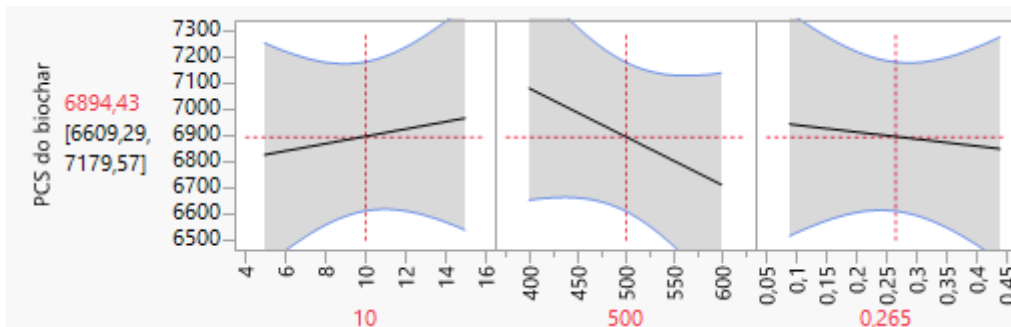


Figura B.11: PCS do Biochar vs variável manipulada, ensaios grupo B.

- Quantidade de energia do *Biochar* por massa de borra de café:

$$\begin{aligned}
 &+3089,02 \\
 &-6,23 \times t \\
 &-2,32 \times T \\
 &-1831,06 \times H \\
 &+((t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times 3,05 \times 10^{-1}) \\
 &+(t-10) \times [(T-500) \times 9,34 \times 10^{-2}] \\
 &+(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-31,01)] \\
 &+(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 3,92 \times 10^{-1}]; \text{Equação 32}
 \end{aligned}$$

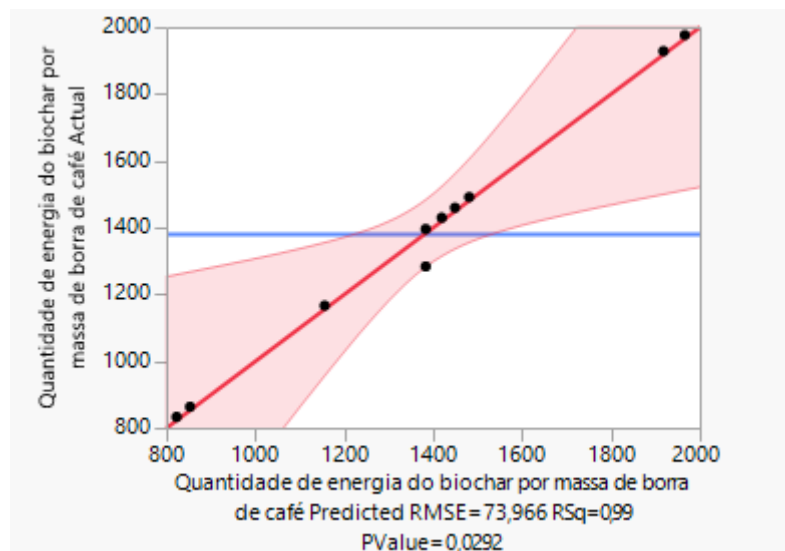


Figura B.12: Quantidade prevista de energia do Biochar por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia do Biochar por massa de borra de café, ensaios grupo B.

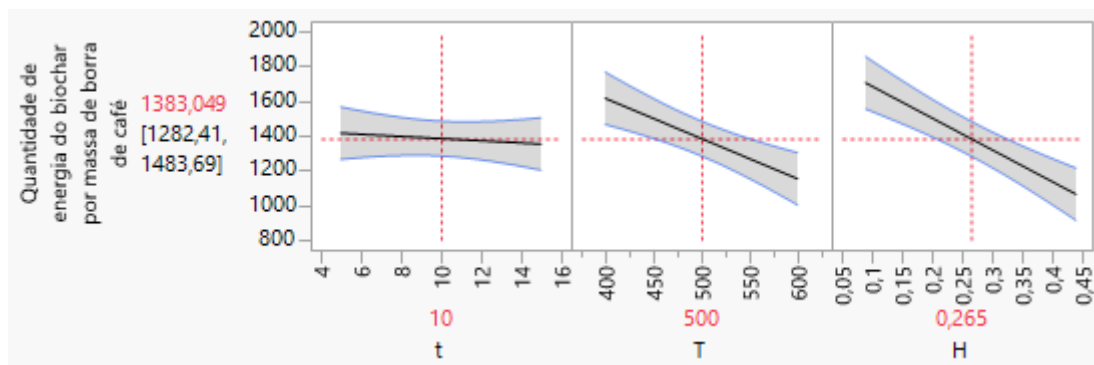


Figura B.13: Quantidade de energia do Biochar por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo B.

- Quantidade de energia total:

$$\begin{aligned}
 &+6415,85-100,11 \times t \\
 &-1,65 \times T \\
 &-4605,01 \times H \\
 &+((t-10) \times [(T-500) \times ((H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-1,86))]
 \end{aligned}$$

$$+(t-10) \times [(T-500) \times (-1,44 \times 10^{-1})]$$

$$+(t-10) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times (-127,94)]$$

$$+(T-500) \times [(H-2,65 \times 10^{-1}) \times 36,08]; \text{ Equação 33}$$

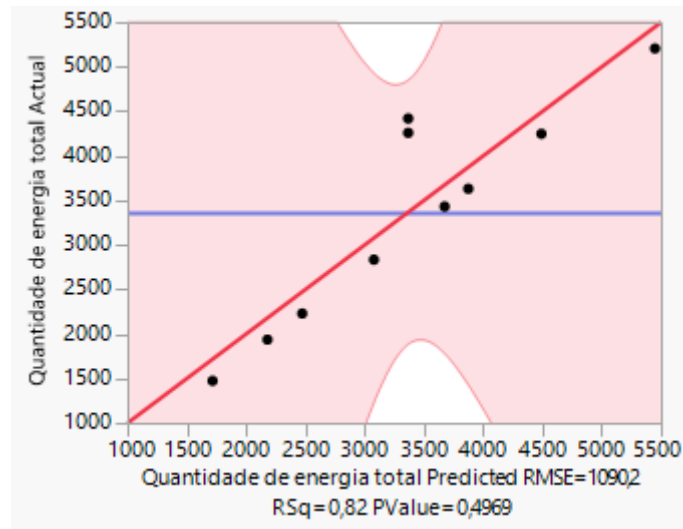


Figura B.14: Quantidade prevista de energia total por massa de borra de café vs quantidade obtida de energia total por massa de borra de café, ensaios grupo B.

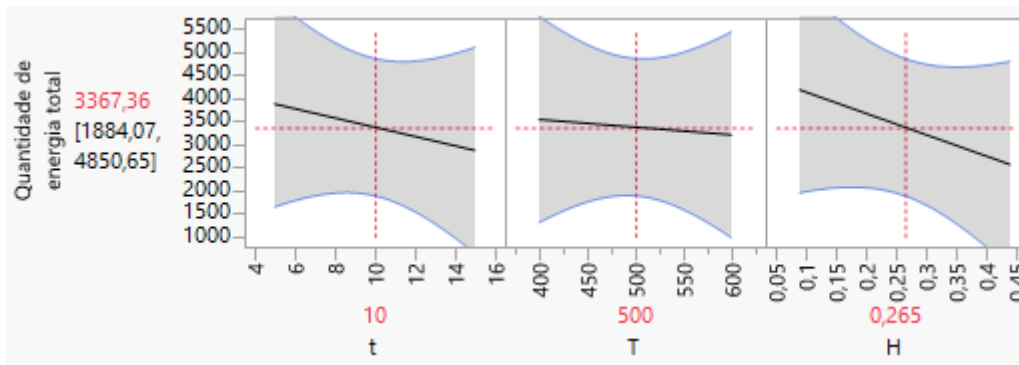


Figura B.15: Quantidade de energia do total por massa de borra de café vs variável manipulada, ensaios grupo B.