



Dimensionamento de um reator para carbonização hidrotérmica de biomassa

FILIPE ANDRÉ DA SILVA CARVALHO

novembro de 2018

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO ENERGIA E BIORREFINARIA



Orientação:
Co-Orientação:



Esta página está propositadamente em branco.

Dimensionamento de um reator para carbonização hidrotérmica de biomassa

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a paciente orientação da Professora Doutora Albina Ribeiro e da Professora Doutora Paula Neto, a quem estou muito grato.

Obrigado à minha filha Francisca e à minha companheira Maria, pelo tempo que me emprestaram na realização deste trabalho. Sem vós, este trabalho não teria sido possível.

Obrigado à minha Mãe por todo o apoio incondicional ao longo de todo o meu percurso académico e pessoal.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo o dimensionamento de um reator à escala piloto, para carbonização hidrotérmica de bagaço de uva, bem como o dimensionamento de equipamentos adjacentes. A reacção em estudo é caracterizada pela temperatura de 220 °C e 1h de tempo de reacção, estando a rampa de aquecimento, desde a temperatura ambiente até à temperatura de reacção, fixada em 5 °C/min. Com recurso a um reator fechado de 34 L, e a partir de 10 kg de bagaço de uva com 65% de humidade é possível produzir 2,4 kg de carbonizado seco, 0,9 kg de bio-óleo e 0,2 kg de dióxido de carbono, resultando num rendimento em carbonizado de 69%. Dos equipamentos adjacentes ao reator constam um triturador, decantador e secador. O triturador é utilizado para reduzir o tamanho de partícula do bagaço de uva de 20 mm para 8 mm, e é do tipo *Hammer mill* com potência de 1,1 kW. Após a reacção, no decantador ocorre a separação da fase líquida rica em bio-óleo, e fase sólida rica em carbonizado. O decantador tem a capacidade de 70 L. O secador dimensionado tem como objectivo reduzir a humidade do carbonizado, proveniente do decantador, de 65% para 8%. Para a operação de secagem, recorre-se a 2,1 m³/min de ar previamente aquecido a 77 °C com 10% de humidade relativa, que sai do secador a 50 °C com 90% de humidade relativa. A carbonização hidrotérmica é um processo termoquímico de tratamento de biomassa, com vista à produção de carbonizado. O carbonizado pode ser, posteriormente, utilizado como combustível, ou como agente no tratamento de solos.

Palavras chave: Carbonização hidrotérmica, reactor, biomassa, carbonizado.

Esta página está propositadamente em branco.

Abstract

This work has the objective of designing a pilot scale reactor for hydrothermal carbonization of grape marc, as well as the design of adjacent equipment. The reaction under study is characterized by the temperature of 220 ° C and 1h, being the heating rate, from room temperature up to the reaction temperature, set at 5 ° C/min. Using a closed reactor with 34 L of volume, and from 10 kg of grape marc with 65% moisture it is possible to produce 2.4 kg of dry hydrochar, 0.9 kg of bio-oil and 0.2 kg of carbon dioxide, resulting in a hydrochar yield of 69%. The equipment adjacent to the reactor includes a crusher, decanter and dryer. The crusher is used to reduce the particle size of grape pomace from 20 mm to 8 mm, and is Hammer mill type with a power of 1.1 kW. After the reaction, in the decanter, the phase separation occurs between the liquid phase rich in bio-oil, and solid phase rich in hydrochar. The decanter has a capacity of 70 L. The dryer aims to reduce hydrochar humidity from 65%, coming from the decanter, to 8% for storage purposes. For the drying operation, 2,1 m³/min of air is prewarmed at 77 ° C with 10% relative humidity, which exits the dryer at 50 ° C with 90% relative humidity. Hydrothermal carbonization is a thermochemical process for treatment of biomass for the production of hydrochar. The hydrochar may subsequently be used as a fuel, or as an agent in the treatment of soils.

Key words: Hydrothermal carbonization, reactor, biomass, hydrochar.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Objetivo	1
1.2. Energias renováveis	1
2. A Biomassa	13
2.1. Tipos de biomassa	13
2.2. Caracterização da biomassa	17
2.3. Processos químicos e biológicos e termoquímicos	19
3. Carbonização Hidrotérmica - Revisão bibliográfica	21
4. Dimensionamento dos equipamentos	35
4.1. Triturador	35
4.2. Reator	36
4.2.1. Balanço de massa	36
4.2.2. Balanço de Energia	37
4.2.3. Dimensões e materiais	40
4.2.4. Agitação	41
4.3. Decantador	42
4.4. Secador	42
5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	45

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Recursos energéticos do mundo	1
Figura 1.2 – Distribuição das publicações científicas por tipo de energia renovável, no período 1979-2009	2
Figura 1.3 – Potência cumulativa instalada da energia geotérmica nos principais países produtores, em 2012 (a) e a distribuição entre aproveitamento de calor direto e produção de energia elétrica até 2050 (b)	3
Figura 1.4 – Dez principais países produtores de energia hidrelétrica, em 2012	4
Figura 1.5 – Capacidade instalada, a nível mundial, entre 2004 e 2013, para energia derivada das ondas e correntes oceânicas	5
Figura 1.6 – Representação de uma célula fotovoltaica (A), um módulo fotovoltaico (B) e um conjunto de módulos fotovoltaicos (C)	5
Figura 1.7 – Distribuição dos tipos de painéis no mercado europeu, em 2010	6
Figura 1.8 – Evolução da potência fotovoltaica instalada 2000 - 2013	7
Figura 1.9 – Distribuição da potência instalada pelos principais países – Centrais de concentração de energia solar	8
Figura 1.10 – Potência eólica total e global 1996-2012 (a) e potência total instalada nos principais países produtores de energia eólica (b)	9
Figura 1.11 – Alguns processos termoquímicos para valorização de biomassa	10
Figura 1.12 – Previsão de potência instalada em centrais de biomassa até 2025	11
Figura 2.1 – Estrutura molecular da celulose	14
Figura 2.2 – Distribuição de celulose, hemicelulose e lignina na parede celular vegetal	14
Figura 2.3 – Estrutura molecular de uma hemicelulose, o xilano	15
Figura 2.4 – Algumas unidades estruturais da lignina	15
Figura 2.5 – Digestão anaeróbia de resíduos urbanos biodegradáveis	17
Figura 2.6 – Processos de conversão da biomassa. Processos termoquímicos a roxo e processos bioquímicos a amarelo	19
Figura 2.7 – Carbonizado proveniente de carbonização hidrotérmica de biomassa de origem vegetal	20
Figura 3.1 – Rendimento mássico na reação CHT para fibra de coco e folhas de eucalipto, em função da temperatura de reação	23
Figura 3.2 – P&I da instalação experimental utilizada por Fiori <i>et al.</i> (2014)	24

Figura 3.3 – Poder calorífico do carbonizado para diferentes tempos de residência e diferentes temperaturas	25
Figura 3.4 – Aumento do poder calorífico da celulose, hemicelulose (xilano) e lenhina, em função da temperatura de reação	26
Figura 3.5 – Solo comum (esquerda) e solo com carbonizado adicionado (direita)	27
Figura 3.6 – Representação da instalação experimental usada por Erista <i>et al.</i> (2016)	28
Figura 3.7 – P&I da instalação experimental utilizada por Gallifuoco, <i>et al.</i> , (2017)	29
Figura 3.8 – (a) Condutividade elétrica da fase líquida; (b) Percentagem em carbono da fase sólida, em função do tempo de reação	30
Figura 3.9 – Ilustração do percurso desde a uva até ao carbonizado de bagaço de uva	32
Figura 4.1 – Diagrama de blocos para a carbonização hidrotérmica à escala piloto	35
Figura 4.2 - Ilustração de um triturador to tipo hammer mill (hammermills.com)	36
Figura 4.3 – Diagrama da instalação dimensionada	43
Figura B1 – Carta de Humidades	56

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Critérios e avaliação na seleção do tipo de reator e aquecimento	28
Tabela 3.2 – Análise elementar e análise próxima de bagaço da uva e carbonizado, rendimento mássico e energético do carbonizado	31
Tabela 3.3 – Coeficientes a e b bem como R^2 relativos à equação 3.4, para rendimento da fase sólida, fase gasosa, para diferentes tempos de residência	33
Tabela 3.4 – Resumo de algumas propriedades do carbonizado, temperatura e tempo de reação, e PCS do carbonizado e do bagaço de uva	33
Tabela 4.1 – Quantidade de cada um dos intervenientes na reação de CHT, no reator dimensionado	37
Tabela B1 - Calor específico de biomassa e carbonizado	55
Tabela B2 - Calor específico de alguns gases	55

Lista de Nomenclatura

A	Área	m ²
cp	Capacidade calorífica	kJ/Kg.°C
cm	Caudal mássico	ton/h
e	Espessura da parede	mm
E	Energia calorífica	J
De	Diâmetro externo	mm
Di	Diâmetro interno	mm
f	factor de pressão	N/A
M	Massa molecular	g/mol
m	Massa	kg
n	Número de moles	mol
P	Pressão	bar/atm
Pi	Pressão interna	N/mm ²
q	potência térmica	W
r	raio	m
R	Constante dos gases ideais	kmol/(m ³ °C)
T	Temperatura	°C/K
ΔT	Diferença de temperatura	°C/K
ΔU	Varição de Energia interna do sistema	J
Ui	Energia interna do sistema inicial	J
Uf	Energia interna do sistema final	J
W	Trabalho	J
Wi	Work Index	kW/ton
WG	Potência do triturador	kW
λ	Calor latente de vaporização	kJ/Kg

1. Introdução

1.1. Objetivo

A presente dissertação tem como objetivo o estudo do dimensionamento de um reator, à escala piloto, para a carbonização hidrotérmica de bagaço de uva, com vista à produção de carbonizado. Este trabalho está inserido no âmbito da disciplina Dissertação do Mestrado em Energia e Biorefinaria do ISEP.

1.2. Energias renováveis

O desenvolvimento das sociedades industrializadas é acompanhado pelo consumo de energia. Em parte, devido ao aumento da população mundial, espera-se que o consumo energético aumente, no futuro próximo. Os recursos energéticos podem ser divididos em três categorias: energia nuclear, combustíveis fósseis e energias renováveis. O uso da energia nuclear é acompanhado de um risco potencial para o ambiente e para a saúde humana, com efeitos graves, de larga escala e prolongados, como se assistiu no acidente de Chernobil em 1986. Os combustíveis fósseis são a fonte de energia mais utilizada a nível mundial. Contudo, as suas reservas são limitadas, e existem efeitos negativos para o ambiente derivados da sua utilização massiva, tal como o efeito estufa, alterações climáticas, chuvas ácidas e deterioração da camada de ozono. Atualmente, a libertação de gases com efeito estufa e o aumento do preço dos combustíveis fósseis são impulsionadores do recurso a energias renováveis (Manzano-Agugliaro *et al.*, 2013).

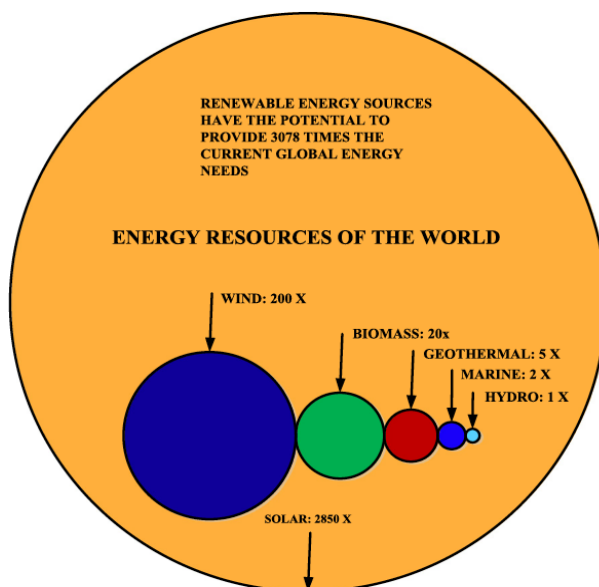


Figura 1.1 – Recursos energéticos do mundo (Ellabban, et al., 2014)

As energias renováveis podem ser definidas como provenientes de fontes sustentáveis, que são cíclica e naturalmente renovadas na natureza, considerando a escala temporal humana. As energias renováveis incluem a biomassa, energia hidroelétrica, solar, eólica, geotérmica e energia derivada dos oceanos (Manzano-Agugliaro *et al.*, 2013; Ellabban *et al.*, 2014). Atualmente, as energias renováveis representam 14% do total de energia produzida no mundo, com perspectiva de ocupar 30-80% no ano de 2100. Na figura 1.2 está representada a distribuição de publicações científicas por tipo de energia renovável, no período 1979-2009, onde a biomassa é o tema que ocupa a maioria das publicações.

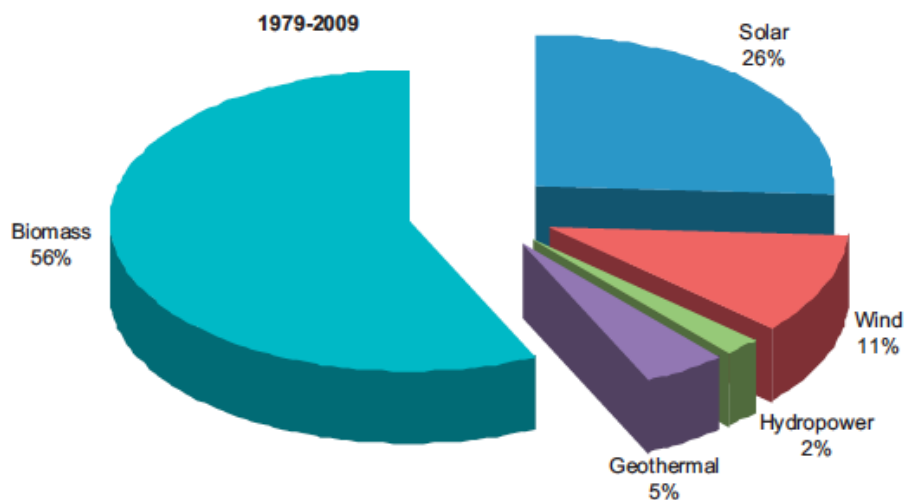


Figura 1.2 – Distribuição das publicações científicas por tipo de energia renovável, no período 1979-2009 (Adaptado de Manzano-Agugliaro *et al.*, 2013)

De seguida, estão descritas com mais detalhe as fontes de energia renováveis acima enunciadas.

Energia geotérmica

A energia geotérmica consiste na energia térmica armazenada no interior da Terra, seja em rochas, água, ou vapor retido no subsolo. Trata-se de uma fonte de energia de baixo impacto ambiental, fiável e com boa relação custo/benefício. Os sistemas geotérmicos são encontrados em diferentes ambientes geológicos, e, por conseguinte, a temperatura e profundidade desses sistemas varia de acordo com esses ambientes. As temperaturas mais elevadas (acima de 180 °C) encontram-se em sistemas de atividade vulcânica recente. As temperaturas de médio e baixo espectro (entre 100 °C e 180 °C, e menos do que 100 °C, respetivamente) encontram-se em zonas continentais, onde o calor produzido pela decomposição radioativa de isótopos, aumenta o fluxo térmico no interior da Terra. Consoante as condições disponíveis nos sistemas de temperatura elevada, intermédia ou

baixa, a energia geotérmica é utilizada para produção de energia elétrica, uso direto do calor, ou então a combinação de ambos através de cogeração. A bomba de calor geotérmica é um exemplo de aplicação do uso direto do calor. Atualmente, o único exemplo de aplicação de cogeração, para energia elétrica e uso direto de calor, comercialmente viável, são as centrais hidrotérmicas. Em 2012, os Estados Unidos da América ocupavam a maior parcela da produção de energia elétrica com origem em energia geotérmica, 3,4 GW (29,6% do total mundial), seguidos das Filipinas (2,0 GW), Indonésia (1,3 GW) e México (0,8 GW). A previsão para 2050 é que as centrais de energia geotérmica atinjam entre 140 GW e 160 GW de potência instalada, a nível mundial, enquanto que as centrais de uso direto de calor, atinjam os 800 GW. A figura 1.3 tem representado a potência cumulativa instalada da energia geotérmica nos principais países produtores, em 2012 (a) e a distribuição entre aproveitamento de calor direto e produção de energia elétrica até 2050 (b).

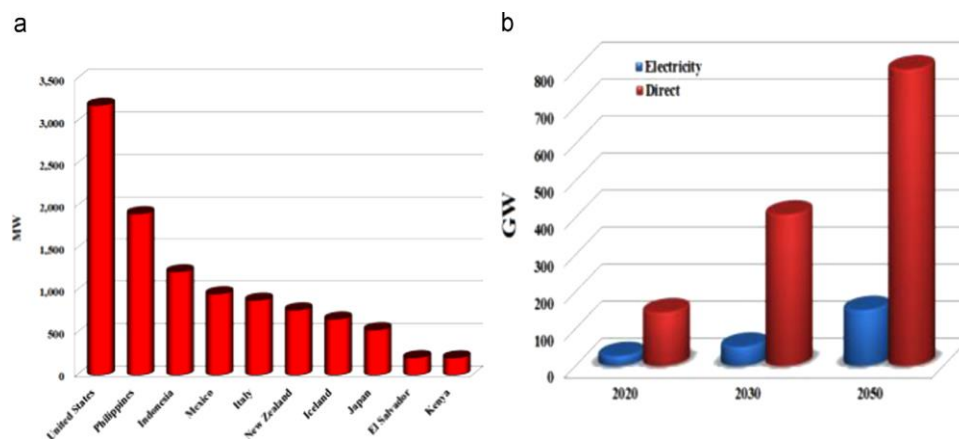


Figura 1.3 – Potência cumulativa instalada da energia geotérmica nos principais países produtores, em 2012 (a) e a distribuição entre aproveitamento de calor direto e produção de energia elétrica até 2050 (b) (Adaptado de Ellabban *et al.*, 2014)

Energia Hidroelétrica

A energia hidroelétrica é derivada do movimento da queda de água, onde a energia potencial é convertida em energia cinética. A forma mais comum de conversão da energia cinética da queda de água em energia elétrica, é a barragem, embora existam outras formas de conversão, mas sem projeção. De uma forma geral, desde que exista uma diferença de cotas entre o mesmo curso de água, é possível produzir energia elétrica. A potência instalada nas barragens é ampla, e pode ir desde alguns Watt até vários giga Watt. Atualmente, as barragens com maior potência instalada são a de Itaipu, no Brasil, com 14000 MW, e a barragem das Três Gargantas, na China, com 22400 MW, ambas produzindo entre 80 a 100 TWh de energia, anualmente. Metade da energia hidroelétrica no mundo é produzida por cinco países: China, Canadá, Brasil, EUA e Rússia. Na figura 1.4

estão representados os 10 principais países produtores de energia hidroelétrica, em 2012. Espera-se que ao longo da próxima década a potência instalada aumente 180 GW. Um terço desse aumento vai verificar-se na China.

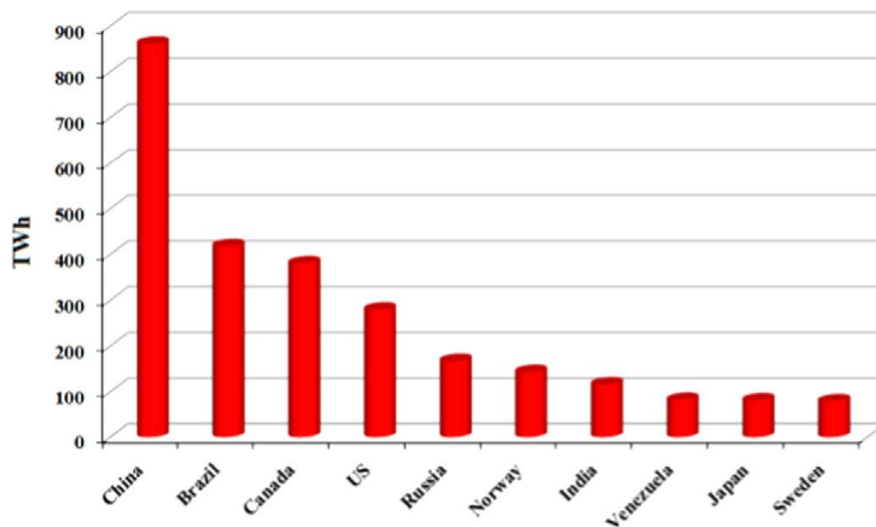


Figura 1.4 – Dez principais países produtores de energia hidroelétrica, em 2012
(Ellabban *et al.*, 2014)

Atualmente a tecnologia hidroelétrica conta com mais de cem anos de maturação. É uma tecnologia flexível e com uma taxa de conversão elevada (90% da energia hidráulica em hidroelétrica). Contudo, exige ainda espaço para melhorias na tecnologia e afinação do processo, bem como na redução de impactos ambientais e sociais.

Energia dos oceanos

A energia derivada dos oceanos pode ser categorizada em seis tipos: ondas, amplitude das marés, correntes derivadas das marés, correntes oceânicas, conversão térmica do oceano e gradiente de salinidade. Atualmente, as tecnologias associadas à energia dos oceanos estão aplicadas com baixo nível de maturação, apenas à escala laboratorial, ou de demonstração, embora exista já forte investigação e desenvolvimento das mesmas. Dado o estado da tecnologia, apenas 3 MW de capacidade foram instalados, anualmente, entre 2004 e 2009, apesar do potencial energético dos oceanos ultrapassar as necessidades de consumo de toda a população do mundo. Na figura 1.5 está representada a capacidade instalada, entre 2004 e 2013, para energia derivada das ondas e correntes oceânicas.

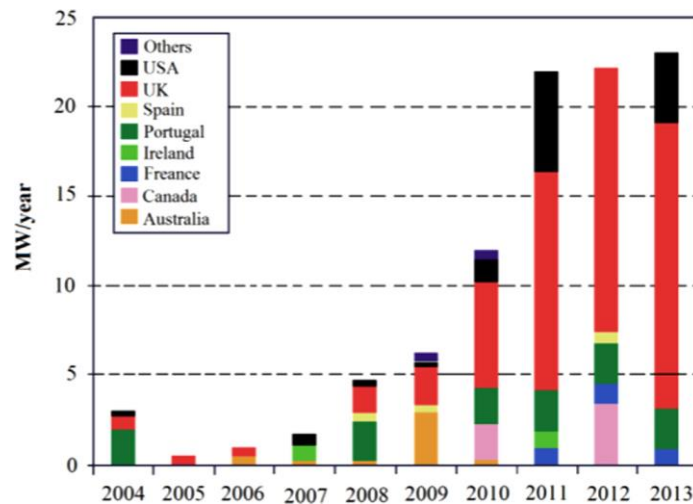


Figura 1.5 – Capacidade instalada, a nível mundial, entre 2004 e 2013, para energia derivada das ondas e correntes oceânicas (Ellabban *et al.*, 2014)

Energia solar

A energia solar pode ser dividida em três categorias, onde se encontram a energia fotovoltaica, sistemas térmicos, e concentração de energia solar. As tecnologias existentes encontram-se em utilização por todo o mundo (Ellabban *et al.*, 2014).

A energia fotovoltaica converte energia radiante solar em energia elétrica, através de um painel, ou aglomerado de painéis fotovoltaicos. Alguns materiais são capazes de ceder elétrons quando excitados com luz solar. O resultado da emissão sucessiva desses elétrons é a energia elétrica. Uma célula fotovoltaica, representado na figura 1.6, é definida como um semicondutor no formato estruturado para formar um campo elétrico. Adjacente a esse semicondutor, estão condutores elétricos capazes de conduzir os elétrons cedidos. Ao conjunto de células fotovoltaicas dispostas numa estrutura designa-se um módulo fotovoltaico (ou painel fotovoltaico).

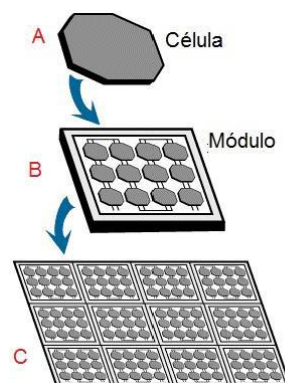


Figura 1.6 – Representação de uma célula fotovoltaica (A), um módulo fotovoltaico (B) e um conjunto de módulos fotovoltaicos (C) (Andreoni, 2017)

Existem várias formas de classificar os painéis fotovoltaicos. Uma das quais é a classificação por geração, seja em 1ª, 2ª e 3ª geração.

Os módulos de 1ª geração são os módulos de silício cristalino (c-Si), de estrutura policristalina ou monocristalina. Os de 2ª geração são os módulos constituídos de filmes finos. Estes filmes são colocados sobre um substrato (ex. vidro, aço inoxidável, etc.) e podem ser de uma ou mais camadas. O filme pode ser feito de diferentes materiais, como silício amorfo (a-Si), cádmio-telúrio ou CIGS (cobre, índio, gálio, selênio). A 3ª geração é composta pelas tecnologias emergentes. Alguns exemplos são os módulos de CPV (*“concentrator photovoltaics”*), os módulos DSSC (*“Dyesensitized solar cell”*), as células orgânicas e as células híbridas. O CPV utiliza lentes para focar a luz do sol e utiliza células de silício ou compostos do grupo III-V, como GaAs. Os DSSC são compostos por materiais orgânicos e inorgânicos como TiO₂. As células orgânicas são compostas geralmente por materiais poliméricos ou pequenas moléculas orgânicas. Finalmente, as células híbridas são células que combinam silício cristalino e silício amorfo. No mercado, predominam os módulos de 1ª geração. Na figura 1.7 está representada a distribuição dos tipos de painéis no mercado europeu, em 2010.

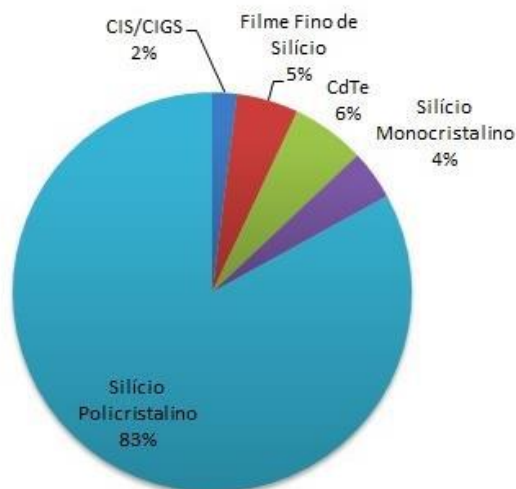


Figura 1.7 – Distribuição dos tipos de painéis no mercado europeu, em 2010 (Andreoni, 2017)

A localização geográfica de Portugal é bastante favorável ao aproveitamento de energia solar, sendo um dos países europeus com maiores potencialidades neste sector. Portugal dispõe de um número médio anual de horas de sol compreendido entre 2200 e 3000 horas, no continente, e entre as 1700 e 2200 horas nos arquipélagos. Por sua vez a Alemanha dispõe anualmente de 1200 a 1700 horas, liderando a produção de energia fotovoltaica na Europa. As novas instalações concluídas em 2012, aumentaram a potência

global instalada para os 100 GW, um aumento de 43,3% face ao ano anterior, a nível mundial, de acordo com Ellabban *et al.*, 2014.

A evolução de instalação de produção fotovoltaica, ao longo dos últimos anos, a nível Europeu, está representado na figura 1.8.

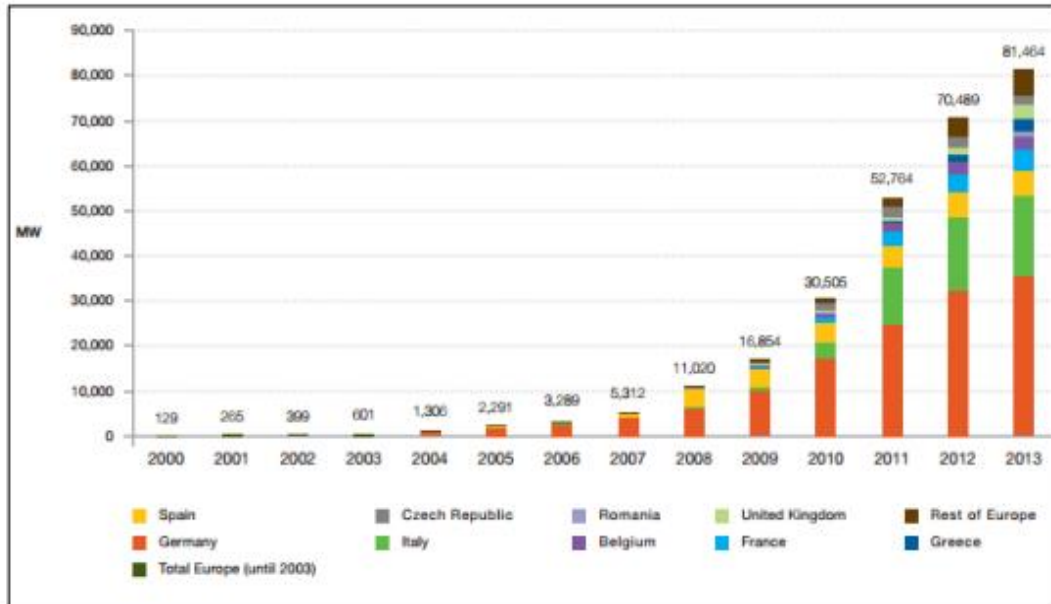


Figura 1.8 – Evolução da potência fotovoltaica instalada 2000 - 2013 (EPIA)

As tecnologias de concentração de energia solar permitem a produção de energia elétrica a partir da concentração da radiação solar, com o objetivo de aquecer um líquido, sólido ou gás, posteriormente usados na produção de energia elétrica. Em 2012, no mercado global, a potência instalada era de 2550 MW, mais do dobro do ano anterior, sendo Espanha o principal contributo para este aumento, com a finalização de uma central de 970 MW. Na figura 1.9 está representada distribuição da potência, nas centrais de concentração de energia solar, instalada pelos principais países.

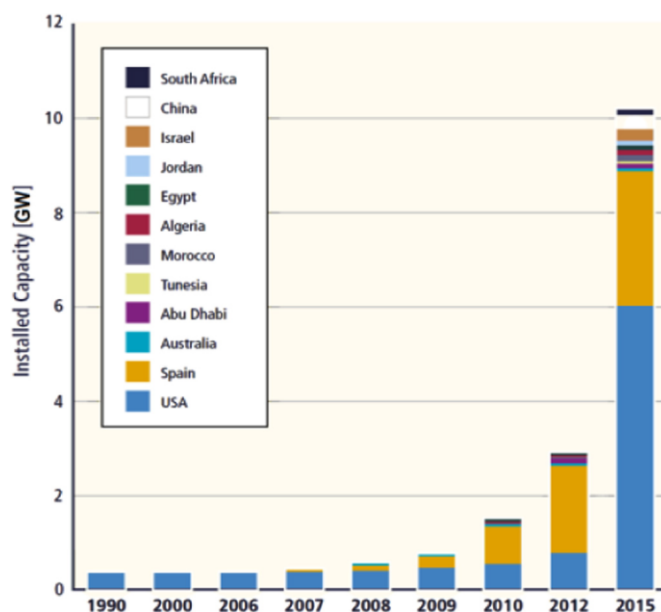


Figura 1.9 – Distribuição da potência instalada pelos principais países – Centrais de concentração de energia solar (Ellabban *et al.*, 2014)

Energia eólica

As primeiras formas de conversão de energia do vento em eletricidade, através de turbinas foram desenvolvidas no início de século XX. Contudo, desde o início da década de 1970 é que se notaram os maiores progressos na tecnologia. Em meados da década de 1990, a energia eólica apresenta-se bem estabelecida como fonte de energia renovável, a nível mundial.

A energia eólica consiste na conversão da energia cinética do ar em movimento e energia mecânica, e desta última em energia elétrica. A quantidade de energia cinética disponível aumenta com a velocidade do vento numa relação cúbica. Contudo, uma turbina apenas consegue captar uma fração (40-50%) da energia disponível. A conceção das turbinas está focada em maximizar a energia captada no vento.

Durante o ano de 2012, cerca de 45 GW de capacidade entraram no ativo, o que representou um crescimento de 19% do total mundial, para 283 GW. Nesse ano, os EUA e China representavam 60% do mercado global, seguidos pela Alemanha, Índia e Reino Unido, tal como representado na figura 1.10.

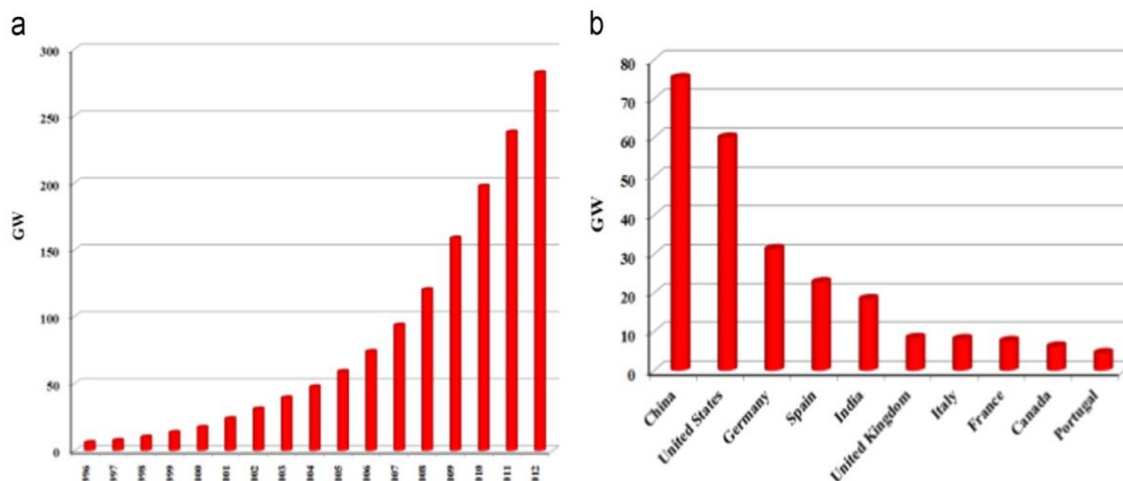


Figura 1.10 – Potência eólica total e global 1996-2012 (a) e potência total instalada nos principais países produtores de energia eólica (b) (adaptado de Ellabban *et al.*, 2014)

Biomassa

No contexto do aproveitamento energético, recorre-se a biomassa oriunda de culturas dedicadas, ou de resíduos agrícolas, resíduos industriais e municipais. A biomassa é uma fonte de energia renovável, mas partilha algumas características com os combustíveis fósseis tradicionais. Por um lado, a queima da biomassa para a geração de energia, e por outro, a sua utilização como matéria prima na produção de biocombustíveis. Por sua vez, os biocombustíveis podem ser armazenados e utilizados à medida das necessidades, em sistemas de energias mistos, onde existe intermitência de fontes energéticas, tal como solar ou eólica.

A biomassa pode ser valorizada em energia através de processos químicos, termoquímicos e bioquímicos. Os processos termoquímicos incluem combustão, pirólise e gaseificação, tal como indicado na figura 1.11.

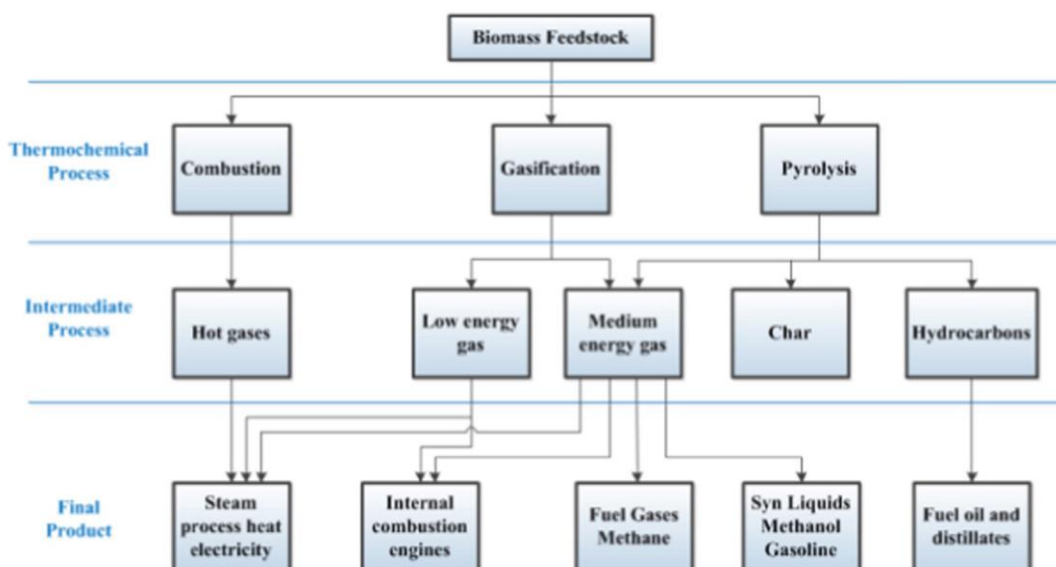


Figura 1.11 – Alguns processos termoquímicos para valorização de biomassa. (Ellabban *et al.*, 2014)

Em contraste com os benefícios associados aos biocombustíveis derivados de biomassa, é de salientar que estes possuem baixa densidade energética, e por isso, os custos associados ao armazenamento e transporte podem impedir a sua viabilidade económica.

Globalmente, a potência instalada nas unidades consumidoras de biomassa, aumentou de 66 GW em 2010 para 72 GW em 2011. A capacidade acumulada em 2012 foi de 76 GW. É expectável que a potência acumulada em 2030 atinja 270 GW, como indicado na figura 1.12 (Ellabban *et al.*, 2014).

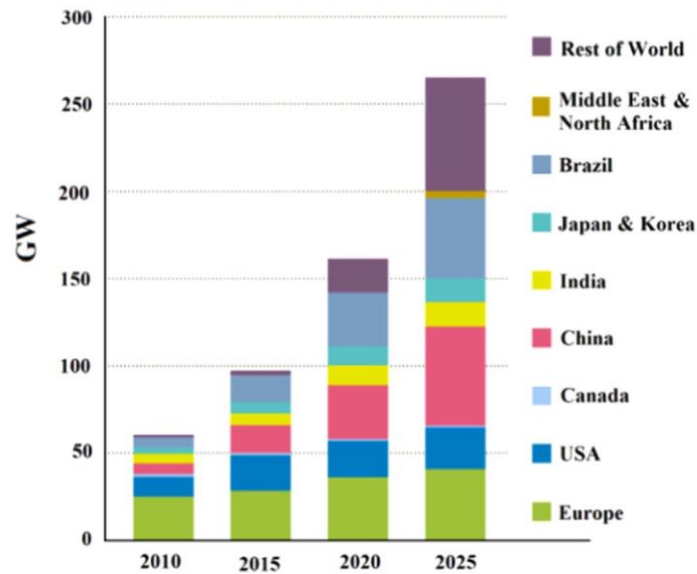


Figura 1.12 – Previsão de potência instalada em centrais de biomassa até 2025 (adaptado de Ellabban *et al.*, 2014)

1.3. Organização da dissertação

No primeiro capítulo foi realizado um enquadramento relativo ao panorama global das energias renováveis. No capítulo 2, são apresentadas considerações gerais sobre a biomassa, a sua caracterização e os tipos de biomassa. São também apresentados alguns processos de tratamento da biomassa, tal como processos químicos e biológicos, e processos termoquímicos. O capítulo 3 tem presente a revisão bibliográfica relevante relativa ao processo de carbonização hidrotérmica. No capítulo 4 encontra-se o estudo do dimensionamento do reator e dos equipamentos adjacentes. Por fim, o quinto capítulo inclui algumas conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

Esta página está propositadamente em branco.

2. A Biomassa

A biomassa pode ser caracterizada como sendo toda a matéria orgânica derivada de plantas ou animais que vivem ou viveram num passado recente. Não existe, contudo, uma definição universalmente aceite. Todavia, a definição usada em 2005 pela UNFCCC, Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima, é relevante: “*matéria orgânica não fossilizada e biodegradável originada em plantas, animais ou microrganismos. Estão incluídos produtos principais, produtos secundários e resíduos de atividades agrícolas, florestais e afins, bem como a fração biodegradável de resíduos urbanos.*”

A biomassa também inclui a fase gasosa e líquida originada na decomposição de matéria orgânica biodegradável.

Com base na sua origem, a biomassa classifica-se em quatro categorias abrangentes: 1. biomassa derivada da madeira; 2. biomassa herbácea; 3. biomassa derivada de fruta; 4. misturas de biomassa com diferentes origens. Com efeito, a biomassa pode ser também dividida em dois grandes grupos, segundo o autor Basu (2013): 1. Biomassa virgem, que inclui madeira, plantas e folhas (lignocelulósica), alguns produtos agrícolas e vegetais (hidratos de carbono); 2. Biomassa proveniente de resíduos (líquidos e sólidos), esgotos, dejetos animais e humanos, metano proveniente de aterros e resíduos agrícolas.

2.1. Tipos de biomassa

A maior parte da biomassa é lignocelulósica. Os principais constituintes são a celulose, hemicelulose e lenhina. Ao contrário de açúcares ou amido, o material lignocelulósico não é digerido pelo corpo humano. Por conseguinte, a valorização da biomassa lignocelulósica para biogás ou bio-óleo, não compete com os recursos disponíveis para a alimentação humana. Um bom exemplo deste tipo de biomassa é a madeira e plantas fibrosas (Basu, 2013).

Celulose

A celulose, é o material orgânico mais abundante na terra e é o principal constituinte da parede celular vegetal na biomassa. A sua percentagem mássica varia entre 90% no algodão, a 33% para as restantes plantas. Representada pela fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ a celulose é um polímero de cadeia longa com elevado grau de polimerização (<10 000) e elevada massa molecular (<500 000 g/mol). A sua estrutura é cristalina e tem milhares de unidades constituídas por inúmeras moléculas de glucose, conforme figura 2.1.

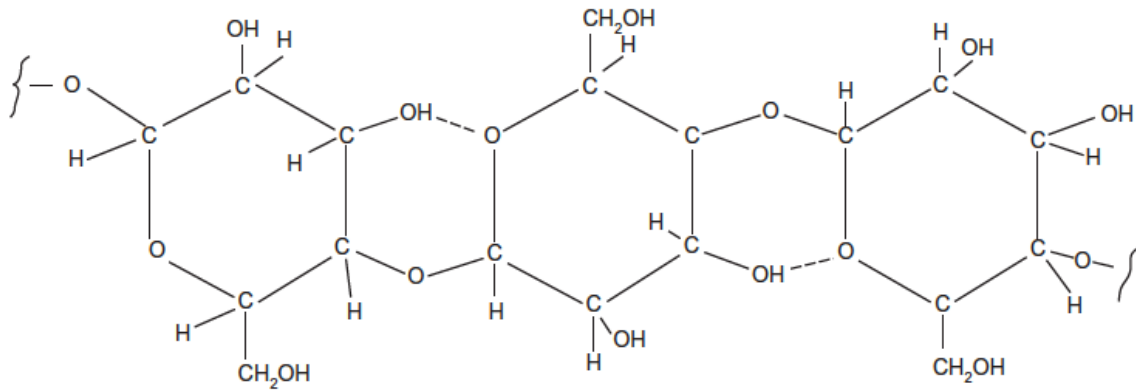


Figura 2.1 – Estrutura molecular da celulose (Basu, 2013)

Esta configuração confere elevada rigidez estrutural à biomassa. A figura 2.2 tem representada a distribuição de celulose, hemicelulose e lignina na parede celular vegetal.

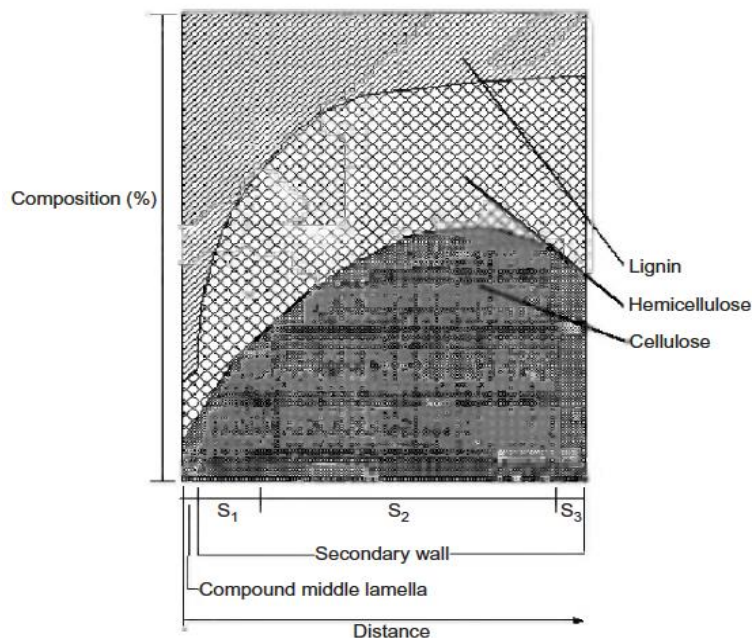


Figura 2.2 – Distribuição de celulose, hemicelulose e lignina na parede celular vegetal (Basu, 2013)

Hemicelulose

A hemicelulose apresenta estrutura amorfa, ao contrário da celulose, o que diminui a sua resistência à hidrólise. Trata-se de um grupo de hidratos de carbono estruturados em cadeia, com um grau de polimerização baixo (<100-200), cuja fórmula química é $(C_5H_8O_5)_n$. Na figura 2.3 está representada configuração de uma hemicelulose típica, o xilano. A hemicelulose é solúvel em soluções levemente alcalinas, e hidrolisada quando numa solução ácida. Esta constitui cerca de 20-30% da massa da madeira (base seca).

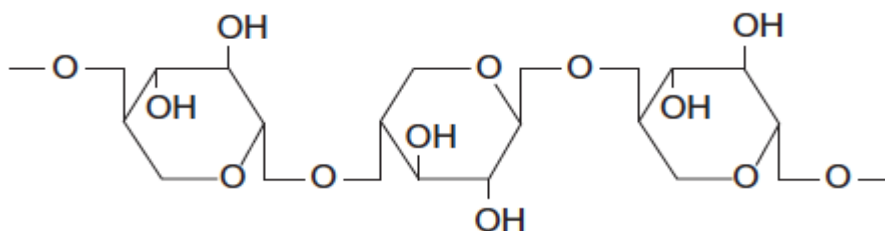


Figura 2.3 – Estrutura molecular de uma hemicelulose, o xilano (Basu, 2013)

A composição da hemicelulose varia consoante a origem da biomassa. A maioria da hemicelulose contém pequenas quantidades de açúcares simples como a D-xilose. Contudo, também se pode encontrar D-glucose, D-galactose, D-ababinose, entre outros. Tipicamente, entre 50 a 200 unidades desses açúcares simples nas suas cadeias.

Lignina

A lignina é também um dos polímeros orgânicos mais abundantes na natureza (apenas ultrapassado pela celulose). A lignina atua como agregador das fibras de celulose entre células vegetais adjacentes, da mesma forma que a cola une duas placas de cartão. O seu monómero principal é o anel aromático. A lignina é insolúvel em água e em ácido sulfúrico. As madeiras mais duras são constituídas por 18-25% lignina, enquanto que as madeiras mais moles contêm 25-35% (base seca). Na figura 2.4 estão representadas algumas unidades estruturais da lignina.

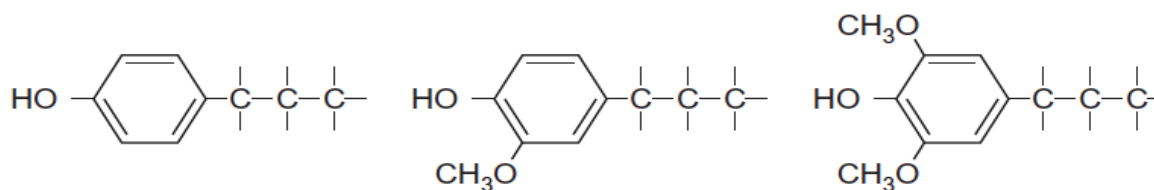


Figura 2.4 – Algumas unidades estruturais da lignina (Basu, 2013)

Existe um interesse em cultivar plantas lignocelulósicas, exclusivamente, para produção de energia. Tipicamente, estas plantas apresentam um tempo de crescimento curto, necessitam de pouco ou nenhum fertilizante, e é possível obter elevadas quantidades, ocupando pouca área de plantação, como por exemplo miscanthus, salgueiro ou *Panicum virgatum* (Basu, 2013).

Biomassa não celulósica

A parte não celulósica da planta (frutos ou grãos de cereais) são uma fonte de hidratos de carbono, amido ou açúcares. O uso deste tipo de biomassa pode afetar de forma negativa a disponibilidade de recursos alimentares para a população.

Quando comparados com compostos lignocelulósicos, os hidratos de carbono são solúveis em água, e é possível obter combustíveis líquidos, com relativa facilidade através de processos fermentativos. Por esta razão, a maior parte de bioetanol é obtido a partir de culturas vegetais.

Para além de açúcares e amido, algumas culturas vegetais (girassol, coco, mostarda e canola) são boas fontes de óleo vegetal (Basu, 2013).

Biomassa proveniente de resíduos

A biomassa proveniente de resíduos é biomassa secundária, derivada de biomassa primária (vegetal ou animal), oriunda dos diferentes estágios da sua produção ou uso.

Os resíduos sólidos urbanos são uma boa fonte de biomassa de origem renovável, pois contém resíduos alimentares, de jardinagem, papel, folhas e plantas. Os resíduos provenientes de esgotos, que contém dejetos animais, gorduras e resíduos alimentares, são uma fonte importante de biomassa.

Os aterros são, tradicionalmente, uma forma de deposição deste tipo de biomassa. Uma área de terreno é coberta de lixo, onde a decomposição da biomassa gera gás metano. Os aterros modernos, para além de recolherem o metano gerado, possuem também sistemas de recolha de líquido, impedindo que este contamine os lençóis de água subterrâneos, tal como indicado na figura 2.5.

Um número cada vez maior de municípios tem vindo a separar os resíduos sólidos, valorizando os biodegradáveis através de fermentação anaeróbia ou aeróbia. Desta forma é possível reduzir o volume de resíduos depositados no aterro, e a produção de energia mediante a queima do gás metano obtido no processo fermentativo (Basu, 2013).

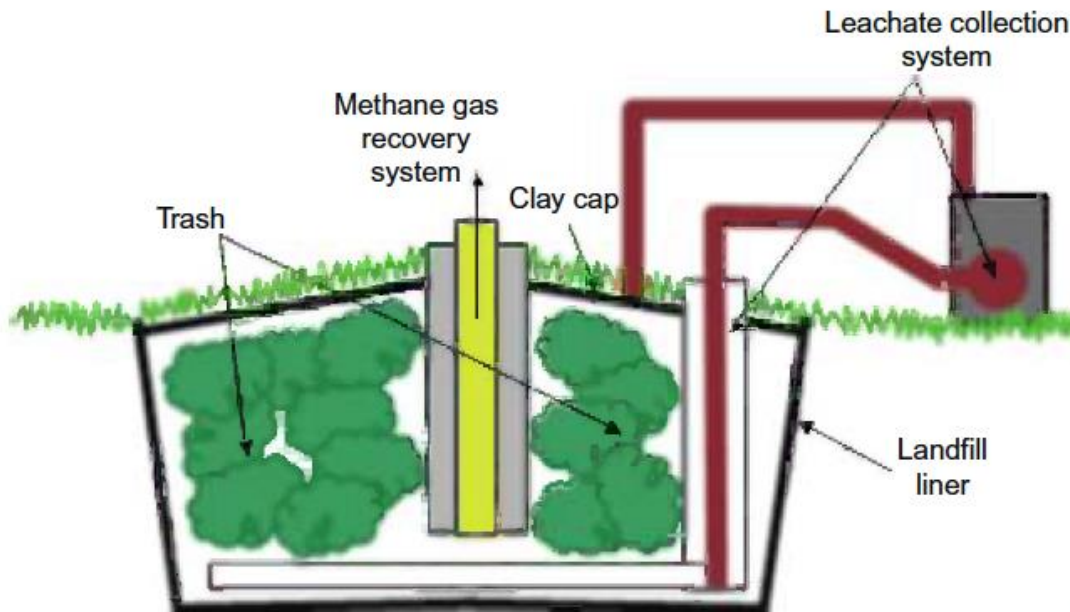


Figura 2.5 – Digestão anaeróbia de resíduos urbanos biodegradáveis (Basu, 2013)

2.2. Caracterização da biomassa

De uma forma geral, a biomassa é constituída por um grande número de compostos orgânicos complexos, água e uma pequena quantidade de inorgânicos, também designados de cinzas. Os compostos orgânicos podem ser caracterizados em termos de em quatro elementos principais: carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O) e azoto (N). Alguma biomassa de origem animal pode conter cloro (Cl) e enxofre (S).

Antes de se proceder à valorização da biomassa, seja por processos termoquímicos ou bioquímicos, é necessário saber qual a sua composição. No contexto do aproveitamento da biomassa para energia, utiliza-se a análise última ou elementar, e a análise próxima, na determinação do potencial energético da biomassa.

Análise última ou elementar

Na análise última ou elementar, a composição da biomassa é expressa em relação aos seus elementos constituintes, em percentagem mássica. De uma forma típica pode-se recorrer à relação seguinte:

$$C + H + O + N + S + ASH + M = 100\% \quad (2.1)$$

Os elementos carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N), enxofre (S), cinzas (ASH) estão representados nas suas percentagens mássicas e a humidade (M) é representada, separadamente. Por conseguinte, oxigénio e hidrogénio da humidade não são contabilizados na equação 2.1.

O facto de o teor em enxofre da biomassa lignocelulósica ser muito baixo, torna a sua utilização como combustível atrativa, sob o ponto de vista ambiental, uma vez que as emissões de SO₂ são, praticamente, inexistentes.

Análise próxima

A análise próxima permite obter a composição da biomassa em, essencialmente, quatro aspetos: humidade (M), matéria volátil (VM), carbono fixo (FC) e cinzas (ASH). Trata-se de uma análise relativamente simples e económica.

Humidade

Um teor elevado de humidade é uma característica da biomassa em geral. Em alguma biomassa, a humidade pode atingir os 90%. Retirar a humidade da biomassa pode ser um desafio ao nível energético, uma vez que a energia gasta na evaporação, não é recuperada.

Matéria volátil

A matéria volátil num combustível corresponde à fração condensável e não condensável de vapores libertador quando o combustível é aquecido. A quantidade vai depender da temperatura a que o combustível é submetido.

Carbono Fixo

O carbono fixo, num combustível, é definido pela seguinte expressão, onde FC representa o carbono fixo, *M* a humidade, VM a matéria volátil e ASH o teor em cinzas.

$$FC = 1 - M - VM - ASH \quad (2.2)$$

O carbono presente na biomassa é proveniente da fixação do CO₂ atmosférico, através do processo fotossintético.

O carbono fixo é determinado de forma indireta, pois depende do teor em matéria volátil (VM). O carbono fixo é um parâmetro importante, pois na maioria dos gaseificadores, a conversão da reação de carbono fixo em gás, determina o volume dos reatores.

Cinzas

As cinzas correspondem ao conteúdo inorgânico do combustível, resultante da sua queima total. De uma forma geral, a biomassa é pobre em inorgânicos. Contudo, a presença de metais alcalino-terrosos como Potássio, ou halogénios como o Cloro, podem causar problemas, tais como acumulação e corrosão dos ebulidores ou gaseificadores. Este

problema é mais prevalente nas madeiras proveniente de demolições. É de sublinhar que a maioria da matéria inorgânica não vem da biomassa propriamente dita, mas sim das contaminações do solo, nos vários estágios de manipulação da biomassa (Basu, 2013).

2.3. Processos químicos e biológicos e termoquímicos

Os processos de conversão de biomassa diferem consoante o produto final pretendido e, naturalmente, da biomassa usada como matéria prima. Os processos de conversão podem dividir-se em dois grupos, os termoquímicos e bioquímicos. Os processos termoquímicos utilizam calor como principal agente de transformação, bem como o teor de oxigénio presente durante o processo. Estes são os mais utilizados, pois os produtos resultantes possuem valor energético. Por outro lado, os processos bioquímicos assentam na atividade enzimática e microbiana para a obtenção do produto final (Saião, 2009). Na figura 2.6 estão representados alguns processos de conversão de biomassa, bem como a sua matéria prima e destino final.

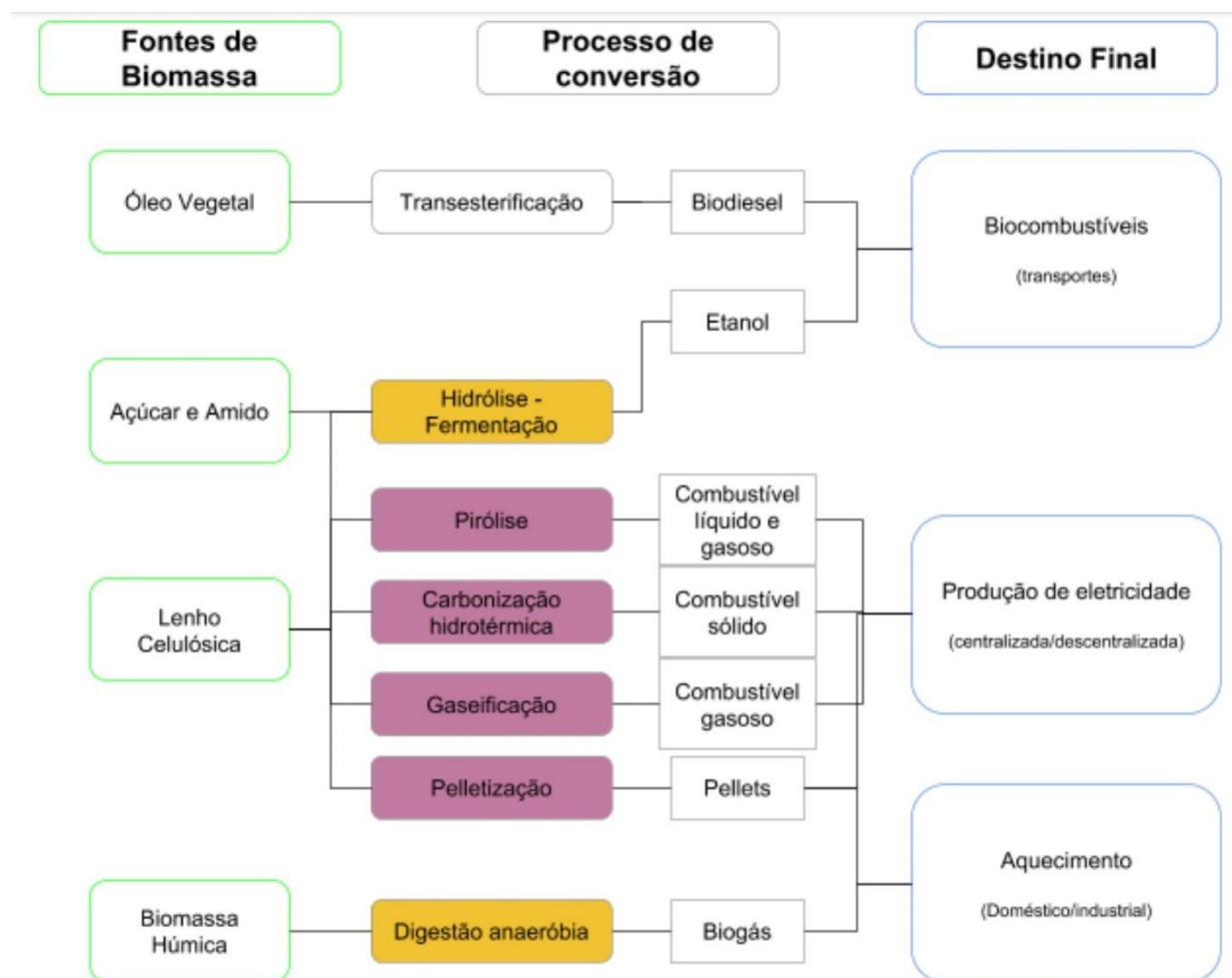


Figura 2.6 – Processos de conversão da biomassa. Processos termoquímicos a roxo e processos bioquímicos a amarelo. (Adaptado de Saião, 2009)

A carbonização hidrotérmica, é um método termoquímico de tratamento da biomassa que tem como finalidade a produção de um carbonizado com elevado poder calorífico, quando comparado com a biomassa que lhe deu origem. No capítulo seguinte, este método está descrito com maior detalhe.



Figura 2.7 – Carbonizado proveniente de carbonização hidrotérmica de biomassa de origem vegetal.
(<http://www.biogreen-energy.com>)

3. Carbonização Hidrotérmica - Revisão bibliográfica

Tal como visto anteriormente, a biomassa no seu estado natural, apresenta sérias desvantagens quanto ao seu potencial energético, nomeadamente, elevada humidade, elevado teor em metais alcalino-terrosos, elevado teor em oxigénio e baixo potencial calorífico. Torna-se, com efeito, interessante o desenvolvimento de técnicas de conversão termoquímica. A carbonização hidrotérmica (CHT) é um dos métodos mais práticos, económicos e com necessidades térmicas reduzidas, quando comparada, por exemplo, com a pirólise ou gaseificação. De uma forma genérica, a CHT é aplicada quando se pretende converter a biomassa num produto sólido com uma relação O/C reduzida, elevado poder calorífico, facilidade de moagem e melhor hidrofobia, quando comparado com biomassa não tratada (Liu *et al.*, 2013; Perez *et al.*, 2017). O produto resultante tem temperatura de queima superior à da biomassa não tratada, o que permite a sua incorporação em centrais de queima de carvão, para produção de eletricidade (Liu *et al.*, 2012).

A CHT permite homogeneizar biomassa proveniente de diferentes fontes, conduzindo a melhorias na gestão das flutuações sazonais da sua disponibilidade, diferenças de densidade energética, bem como o tamanho. Portanto, as vantagens evidentes da CHT no aumento do poder calorífico, e aumento da hidrofobia da biomassa, são complementadas pelas vantagens inerentes ao transporte, armazenamento e logística do produto final.

Para além do produto carbonizado, na reação de CHT é possível obter uma fase líquida rica em bio óleo e uma fase gasosa rica em dióxido de carbono, sendo a composição e quantidades altamente dependentes das condições reacionais. Atualmente, alguma da investigação tende para as fases líquida e gasosa, de forma a otimizar a sua composição e tirar o máximo partido da CHT. Contudo, devido ao forte carácter ácido do bio óleo, e da dificuldade em purificar e separar a fase gasosa, estas fases necessitam de tratamento e purificação posterior, o que limita a sua utilização à escala industrial (Balasubramanian *et al.*, 2013).

Liu e Balasubramanian (2012) procederam ao estudo da carbonização hidrotérmica de biomassa proveniente de resíduos de fibra de coco e de folhas de eucalipto, com temperaturas entre 150 °C e 375 °C e tempo de residência de 30 minutos. O reator usado foi do tipo “semi-batch” 500 ml Parr autoclave (USA). A biomassa utilizada sofreu uma pré trituração até se conseguir um tamanho de partícula abaixo de 5mm, e secagem a 105 °C, durante 24h. Os autores investigaram a cinética de reação, e observaram que a carbonização hidrotérmica segue uma cinética de primeira ordem, com uma energia de ativação aparente entre 67,41 e 179,54 KJ/mol para fibra de coco, e 59,18 e 173,70 KJ/mol para folhas de eucalipto, com temperaturas entre 150-300 °C, e 300-375 °C,

respetivamente. A reação global de CHT pode ser descrita usando a equação 3.1.

$$\frac{da}{dt} = A \left(-\frac{E}{RT}\right)^{(1-a)} \quad (3.1)$$

E é a energia de ativação aparente, A é o fator pré-exponencial, T e t são temperatura e tempo de reação, respetivamente. R é a constante dos gases ideais e a é a perda de massa, que pode ser determinada com recurso à equação 3.2.

$$a = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3.2)$$

O termo m_0 representa a massa inicial de biomassa, m_t e m_f são a massa de biocarvão no instante t e no valor de temperatura máxima de reação, respetivamente. Para uma taxa de aquecimento constante $\beta = \frac{dT}{dt}$ a equação 3.1 pode ser rearranjada na equação 3.3.

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (3.3)$$

Neste estudo, os autores concluíram que a CHT permite homogeneizar biomassa proveniente de diferentes origens. Concluíram também que o biocarvão apresentou comportamento distinto da biomassa que lhe deu origem, no que diz respeito à combustão, nomeadamente, elevada temperatura de ignição e intervalo de temperaturas de queima maior e mais abrangente. Este comportamento sugere que o biocarvão pode ser usado em centrais carvão, juntamente com lenhite, para produção de energia.

Mais tarde, os mesmos autores publicaram um estudo semelhante. Liu *et al.* (2013) pretendiam investigar efeitos da CHT na obtenção de biocarvão, baseado nos mesmos dados obtidos experimentalmente, no trabalho acima referido.

Neste estudo, os autores observaram também que o biocarvão é hidrofóbico, e apresenta elevado teor em carbono e elevada densidade energética quando comparado com lenhite. A celulose e hemicelulose foram totalmente decompostas abaixo dos 250 °C, enquanto que a lenhina a 300 °C. Os autores concluíram que a temperatura ótima para a produção de biocarvão é de 250 °C. Na figura 3.1 está representado o rendimento mássico do carbonizado em função da temperatura de reação, para a fibra de coco e folhas de eucalipto.

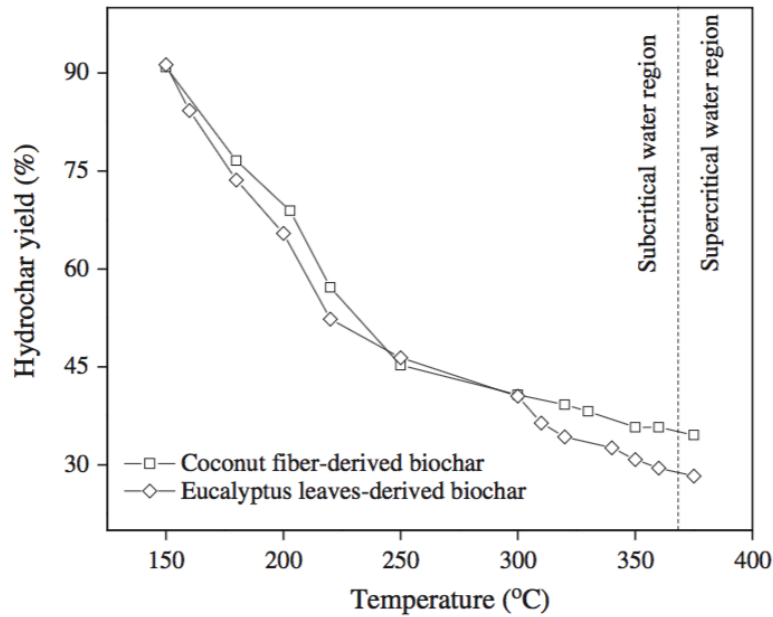


Figura 3.1 – Rendimento mássico na reação CHT para fibra de coco e folhas de eucalipto, em função da temperatura de reação (Liu *et al.*, 2013)

Por outro lado, Fiori *et al.* (2014) procederam ao dimensionamento de um reator *batch* com capacidade 50 ml, em aço inoxidável (AISI 360), e efetuaram ensaios preliminares. O diagrama P&I da instalação experimental está representado na figura 3.2. No diagrama observam-se dois tubos com 2mm de diâmetro interno, com uma válvula na extremidade (V1 e V2), ligados ao reator. Através de V1, é adicionado gás inerte (azoto) para purgar o ar do interior do reator. V2 é usada no fim do processo, para retirar a fase gasosa originada na reação. Instrumentos de pressão (PT e PI) estão ligados ao tubo na esquerda. Um termopar está inserido no reator e ligado ao sistema de controlo de temperatura, por forma a que o *setpoint* de temperatura seja mantido.

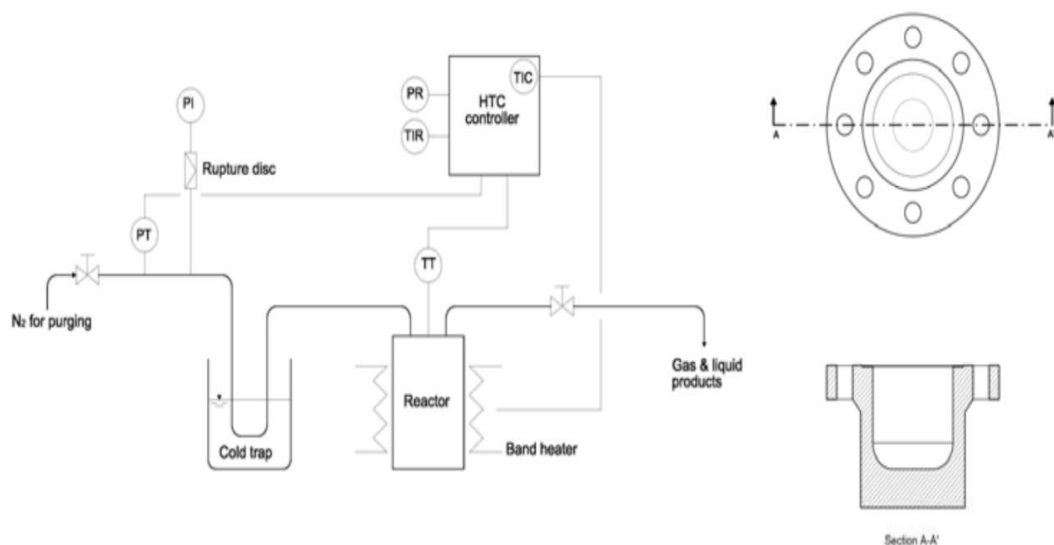


Figura 3.2 – P&I da instalação experimental utilizada por Fiori *et al.* (2014)

Os autores realizaram ensaios de carbonização hidrotérmica a açúcar, com temperatura 220°C e tempos de reação de 1h, 3h e 8h. Foi também utilizado bagaço de uva, para temperaturas 180, 220 e 250 °C, e tempo de reação igual ao referido para o açúcar, para cada valor de temperatura. A razão entre substrato e água foi mantida a 0,3 para todos os ensaios. O poder calorífico do carbonizado é tanto maior quanto a temperatura e tempo de residência, sendo que o máximo obtido para açúcar foi de 25,4 MJ/kg, para 220 °C e 8h, e 29,8 MJ/kg para a bagaço, correspondendo a 250 °C e 8h. Contudo, os autores indicam que são necessários mais ensaios para determinar as condições que otimizem a produção de biocarvão, com recurso ao reator dimensionado. Os autores sublinham também a importância de ser realizado um estudo de viabilidade económica a nível industrial, uma vez que existe uma quantidade elevada de consumo energético na reação de carbonização hidrotérmica.

Numa outra perspetiva, Basso *et al.*, (2016) também realizaram um estudo que visava avaliar a possibilidade de a carbonização hidrotérmica ser utilizada como método termoquímico no tratamento de resíduos agrícolas provenientes da atividade vinícola, nomeadamente o bagaço de uva. Este subproduto é essencialmente lenho celulósico, com elevada humidade e está presente em abundância nas regiões produtoras de vinho. Os autores recorreram às mesmas condições experimentais adotadas por Fiori *et al.* (2014). Os resultados obtidos permitem afirmar que o biocarvão apresentava um poder calorífico superior atrativo, bem como características físico-químicas propícias para a sua utilização como combustível. A figura 3.3 tem representado o poder calorífico do carbonizado, para os vários ensaios. Os valores apresentados na figura 3.3 são próximos dos valores acima

citados para o trabalho de Fiori *et al.* (2014).

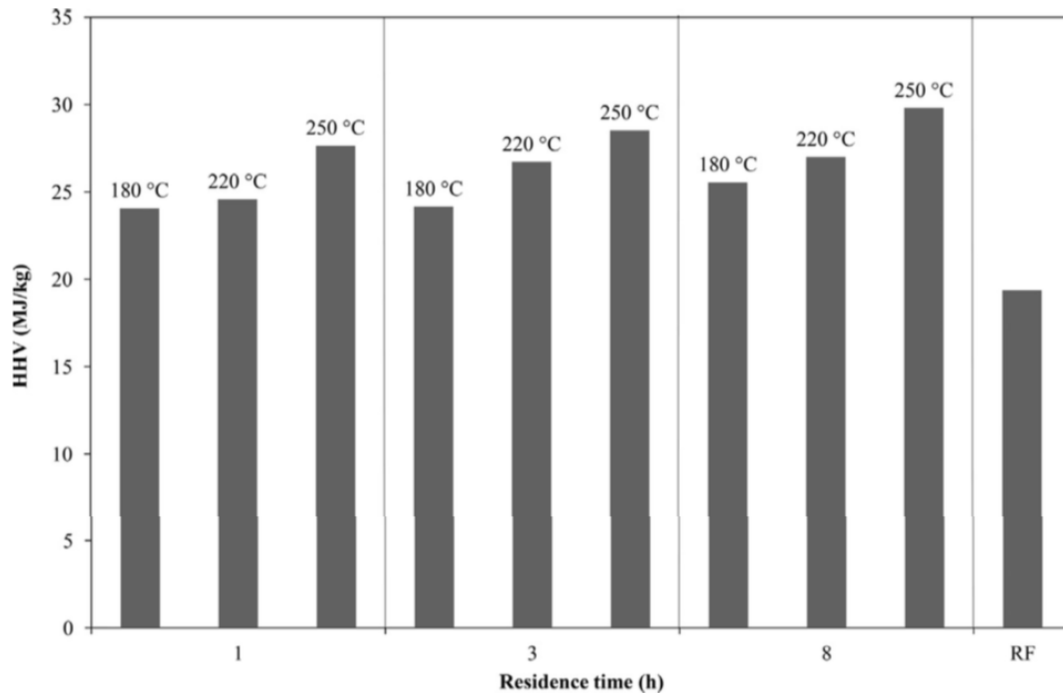


Figura 3.3 – Poder calorífico do carbonizado para diferentes tempos de residência e diferentes temperaturas. (Basso *et al.*, 2016)

Por outro lado, a quantidade de gás produzido é baixa, o que torna a CHT atrativa ao nível ambiental, como método de tratamento dos resíduos em estudo. Dentro da gama de temperatura e tempo de reação em estudo, os autores concluíram que a temperatura tem uma influência maior do que o tempo de reação nas características do biocarvão. Os autores concluíram também que o aumento da severidade das condições reacionais aumenta a estabilidade do biocarvão produzido. Contudo, sublinham que deverá ser realizado um estudo de viabilidade económica para aferir a viabilidade industrial da CHT aplicada ao bagaço de uva.

Kim *et al.* (2016) realizaram ensaios em biomassa lignocelulósica e observaram as alterações em cada um dos principais componentes, a celulose, a hemicelulose e a lenhina. Os ensaios foram realizados na gama 150-280 °C. Durante os ensaios, os autores recorreram a um reator fechado de 1L com gás inerte (azoto). A pressão de operação corresponde à pressão de saturação da água no interior do reator, para a temperatura de reação. Os autores obtiveram biocarvão com poder calorífico superior entre 23-26 MJ/kg. O aumento do poder calorífico da celulose, hemicelulose (xilano) e lenhina, em função da temperatura de reação, está representada na figura 3.4.

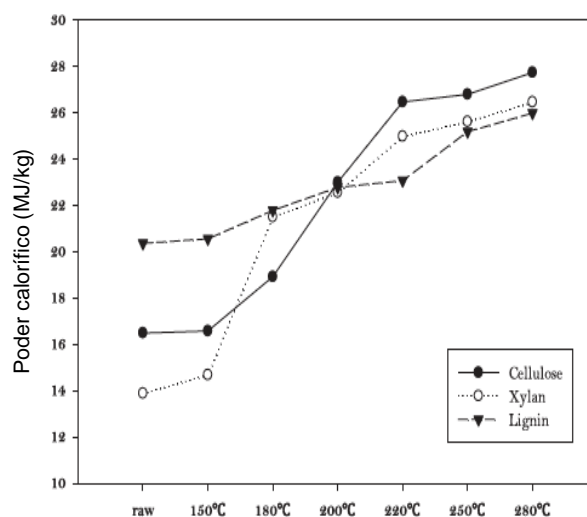


Figura 3.4 – Aumento do poder calorífico da celulose, hemicelulose (xilano) e lenhina, em função da temperatura de reação (Kim *et al.* 2016)

Os autores verificaram que as propriedades de cada um dos componentes foi melhorada e se assemelham à de combustíveis, incluído uma redução na relação H/C e O/C. Por conseguinte, os autores concluíram que para biomassa lignocelulósica, que é uma mistura de celulose, hemicelulose e lenhina, a temperatura que maximiza a retenção energética é aproximadamente 220 °C.

Rohrdanz *et al.* (2016) testaram a capacidade do biocarvão, proveniente de carbonização hidrotérmica, ser utilizado no melhoramento de solos. As propriedades físicas e químicas do biocarvão dependem, largamente, do tipo de biomassa, temperatura de reação e tempo de reação. Os autores submeteram biomassa à reação de carbonização hidrotérmica, para diferentes valores de temperatura e tempo de reação. Verificaram que para as condições mais drásticas de temperatura e tempo de reação, o biocarvão apresenta menor capacidade de retenção de água, bem como menor capacidade de permuta catiónica e menor relação O/C. Os autores relacionaram estes factos à diminuição da polaridade na superfície do biocarvão. Os autores concluíram que o biocarvão pode ser utilizado para melhorar as condições de solos arenosos. No entanto, sublinham que mais estudos devem ser feitos neste campo.



Figura 3.5 - Solo comum (esquerda) e solo com carbonizado adicionado (direita)
(<http://www.biochar.org>)

Erista *et al.* (2016), por sua vez procederam ao dimensionamento de um reator *batch*, com agitação, para o estudo da influência da temperatura nas características do biocarvão, usando como substratos papel, resíduos de arroz e aparas de madeira. O reator foi construído com aço inoxidável 304 e com volume de 1L. O aquecimento do reator foi feito com manta de aquecimento elétrica. Os ensaios experimentais foram realizados a 160, 190 e 260 °C e tempo de residência 60 min, bem como pressão inicial de azoto 1MPa. É relevante mencionar que o tipo de reator, bem como tipo de aquecimento utilizado neste estudo foi alvo de avaliação criteriosa. Esta avaliação segue uma escala de 1 a 5, sendo 1 equivalente a “não satisfatório” e 5 equivalente a “satisfatório”. A tabela 3.1. apresenta a indicação dos critérios utilizados pelos autores. O tipo de reator e tipo de aquecimento com mais pontos corresponde ao selecionado para a execução do trabalho. Importa referir que os critérios de avaliação utilizados estão adaptados a países em desenvolvimento, segundo os autores. A manta elétrica de aquecimento tem elevadas perdas de calor, mas apresentou-se como uma alternativa mais económica face a um sistema de óleo ou vapor. O mesmo pode não se aplicar em outros países, com realidades energéticas distintas dos países em desenvolvimento.

Tabela 3.1 – Critérios e avaliação na seleção do tipo de reator e aquecimento (adaptado de Erista *et al.* 2016)

Critérios	Tipo de reator		Sistema de aquecimento		
	Contínuo	<i>Batch</i>	Óleo	Vapor	Elétrico
Custo	2	4	3	2	3
Disponibilidade	2	4	3	2	4
Durabilidade	3	4	4	2	4
Segurança	3	3	4	1	4
Manuseamento	3	4	3	1	4
Maturidade	2	4	4	2	4
Total	15	23	21	10	23

O diagrama da instalação experimental está representado na figura 3.5, onde se pode observar o reator com agitação, fonte de azoto que alimenta o reator no início de cada ciclo, e um condensador para recolha de parte da fase líquida proveniente a alta pressão e temperatura, no final da reação.

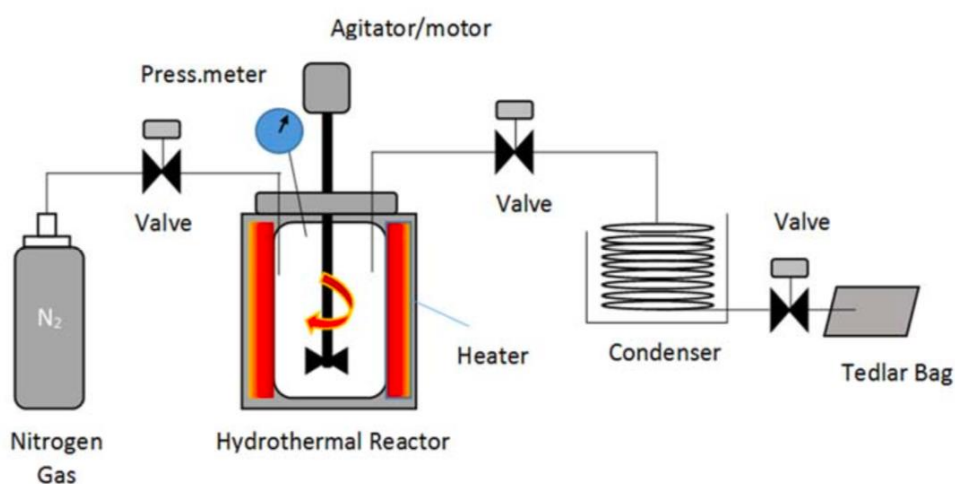


Figura 3.6 – Representação da instalação experimental usada por Erista *et al.* (2016)

No estudo realizado por Gallifuoco *et al.* (2017) foi encontrada uma relação linear entre a condutividade elétrica da fase líquida e o teor em carbono do biocarvão, para uma temperatura de reação de 200 °C. O estudo consistiu em submeter madeira de abeto prateado a carbonização hidrotérmica, com temperaturas entre 200-300 °C e tempo de reação de 120 minutos, e uma relação 7:1 entre água e sólido. Para executar o procedimento experimental, na Universidade de L'Aquila, foram construídos especificamente dois reatores, com 200 mL de volume em aço do tipo AISI 316. O diagrama P&I da instalação experimental usada neste trabalho está representado na figura 3.6.

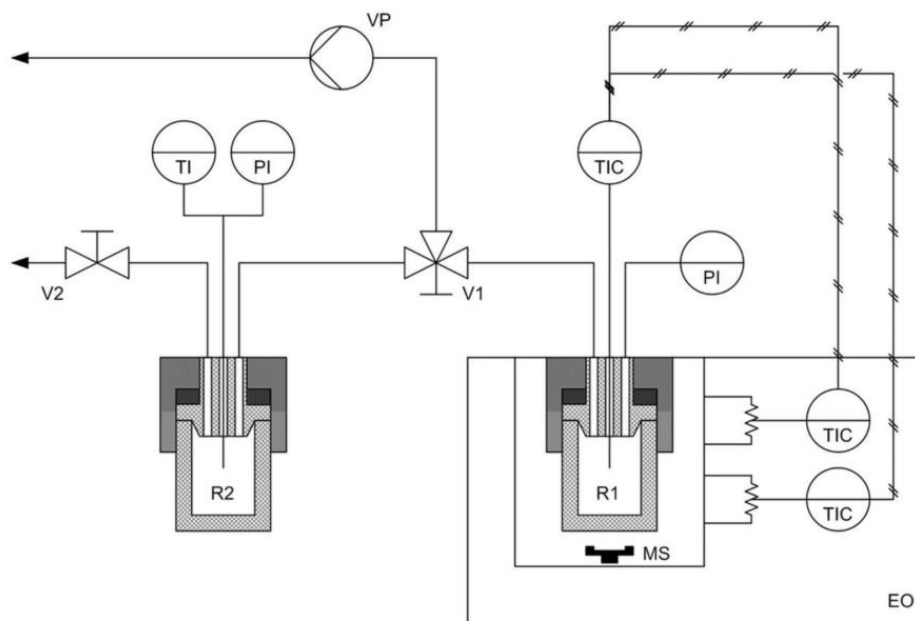


Figura 3.7 – P&I da instalação experimental utilizada por Gallifuoco, *et al.*, (2017)

Os reatores estão representados por R1 e R2. As ligações entre componentes são em aço inoxidável de 1,0 mm de diâmetro. Antes de cada ensaio, é criado vácuo pela bomba VP através da válvula V1. No fim de cada ensaio, V1 permite uma expansão rápida que origina a separação dos produtos em R2. Esta expansão, permite também o arrefecimento mais rápido de R2 no fim de cada ensaio. A válvula V2 permite retirar a fase gasosa formada durante a reação de CHT. Ambos os reatores possuem medidores de pressão (PI) e termopares para fazer a leitura da temperatura no interior dos reatores. A informação da temperatura e da pressão é enviada para um controlador, que mantém a temperatura no *setpoint* desejado. A pressão nos reatores equivale à pressão de equilíbrio, para cada um dos ensaios. Na figura 3.7 estão representadas a condutividade elétrica da fase líquida e a percentagem em carbono da fase sólida, em função do tempo de reação.

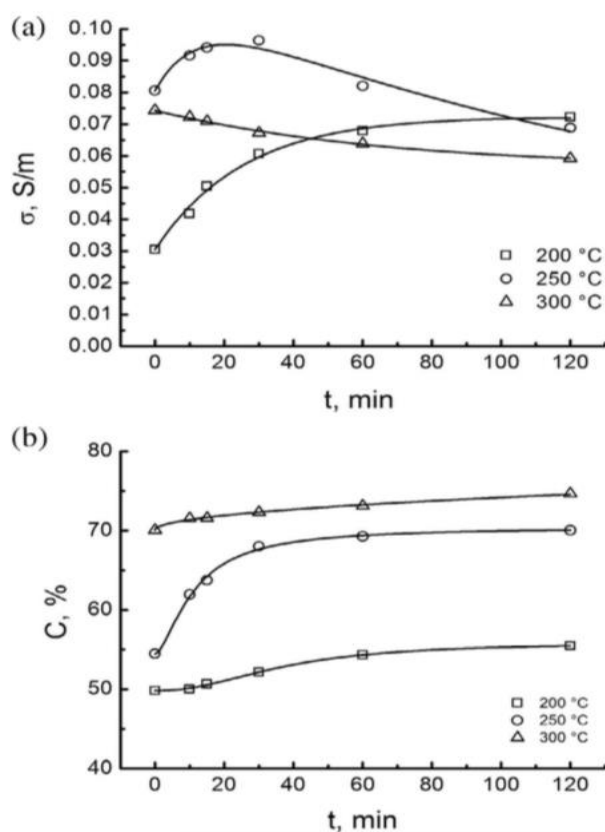


Figura 3.8 – (a) Condutividade elétrica da fase líquida; (b) Percentagem em carbono da fase sólida, em função do tempo de reação (Gallifuoco, *et al.*, 2017)

Neste trabalho foi também investigada a influência da expansão *flash* do interior do reator, no final da reação, em relação ao tempo de arrefecimento e separação de fase líquida e sólida. Durante os ensaios, os autores obtiveram um teor em sólido de 20% com expansão *flash* e 7% sem expansão. Atualmente, as instalações industriais possuem um sistema mecânico de secagem que permitem atingir 20-25% em sólido.

Estes autores propõem que a correspondência entre a condutividade elétrica da fase líquida e o teor em carbono do biocarvão seja utilizado para monitorizar a reação de carbonização hidrotérmica a nível industrial. Os autores recomendam que a expansão a jusante do reator seja utilizada a nível industrial de forma a reduzir o tempo de arrefecimento e facilitar a secagem da fase sólida resultante.

Em sintonia com todos os outros trabalhos apresentados anteriormente, os autores concluem que o teor em carbono e o poder calorífico do carbonizado aumenta com o aumento da temperatura de reação. Com efeito, os autores afirmam que este estudo não permitiu aferir as condições que otimizam a reação, e que é necessário procederem a mais ensaios neste âmbito.

Petrovic *et al.*, (2016) procederam à caracterização detalhada do carbonizado produzido a partir de polpa de uva. A tabela 3.2 resume os parâmetros de caracterização,

nomeadamente, a análise elementar e análise próxima da polpa de uva e do carbonizado, proveniente da reação a 220 °C.

Tabela 3.2 – Análise elementar e análise próxima da polpa de uva e carbonizado, rendimento mássico e energético do carbonizado. Petrovic *et al.*, (2016)

Parameter		GP	HC-220
Yield ^a (wt%)		–	66
Elemental analysis (%)	Carbon	49.48 ± 0.18	60.51 ± 0.05
	Hydrogen	6.86 ± 0.03	6.50 ± 0.06
	Oxygen ^b	34.34 ± 0.19	23.87 ± 0.09
	Nitrogen	2.84 ± 0.04	2.37 ± 0.02
	Sulfur	0.22 ± 0.01	–
	HHV ^c (MJ kg ⁻¹)	21.64 ± 0.13	26.13 ± 0.08
	Energy densification ^d	–	1.21 ± 0.01
	Energy yield ^e (%)	–	79.69 ± 0.52
Proximate analysis (wt%)	Moisture	0.74 ± 0.02	3.23 ± 0.04
	Volatiles	75.49 ± 0.05	63.38 ± 0.08
	Ash	6.48 ± 0.04	6.75 ± 0.04
	Fixed carbon ^b	17.29 ± 0.07	26.65 ± 0.09
Inorganics (%)	K	1.02 ± 0.01	0.62 ± 0.01
	Mg	0.12 ± 0.04	0.11 ± 0.02
	Ca	0.64 ± 0.02	0.93 ± 0.04
	Na	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
	Fe	0.12 ± 0.02	0.27 ± 0.01
	Si	0.94 ± 0.04	1.06 ± 0.08
	Pb	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
	Cu	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
	Cd	<0.01	<0.01
	Ni	<0.01	<0.01
	P	0.67 ± 0.03	0.84 ± 0.02
	P _{highsoluble}	0.35 ± 0.01	0.47 ± 0.01

Na tabela 3.2 verifica-se que o poder calorífico superior obtido para o carbonizado é de 26,13 MJ/kg. O rendimento mássico do carbonizado é de 66% e o rendimento energético é de 79,69%. Os autores indicam que a reatividade da hemicelulose e celulose causada pelo aumento de temperatura, está na origem da maioria de alterações estruturais do bagaço da uva, durante o processo de CHT. A formação de biocarvão com elevada densidade energética e capacidade elevada de absorção de inorgânicos e compostos fosforados foi conseguida com temperatura de reação 220 °C. Com efeito, os autores concluem que o carbonizado apresenta características favoráveis para ser utilizado como combustível sólido, absorvente, e potencial agente de remediação de solos.

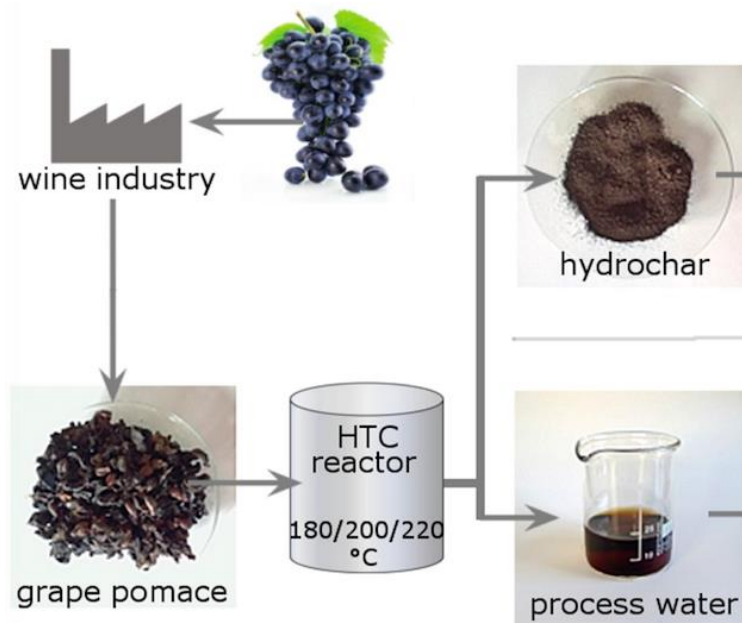


Figura 3.9 – Ilustração do percurso desde a uva até ao carbonizado de bagaço de uva. (Adaptado de Petrovic *et al.*, (2016)

Por outro lado, Lucian e Flori (2017) procederam ao dimensionamento de uma unidade industrial de CHT, para valorização de bagaço de uva, com base em dados experimentais de laboratório, provenientes do trabalho de Basso *et al.*, (2016) e Fiori *et al.* (2014), acima mencionados. Os autores verificaram que as condições que otimizam a produção de carbonizado, a partir de bagaço de uva (com 65% de humidade), são 220 °C e 1h, para uma razão biomassa seca/água, no reator, de 0,19. Nestas condições, e para a instalação dimensionada, a energia térmica consumida foi de 1170 kWh/ton carbonizado e a energia elétrica consumida foi de 160 kWh/ton carbonizado. A eficiência térmica da instalação foi de 78%.

Para o cálculo dos balanços de massa, os autores recorreram ao rendimento obtido nos trabalhos precedentes, tanto da fase sólida como da fase gasosa. O rendimento da fase líquida foi calculado por diferença. Os dados experimentais indicam que a temperatura influencia o rendimento das fases sólida e gasosa, de uma forma mais forte do que o tempo de residência, e que o rendimento dessas fases relaciona-se com a temperatura de uma forma linear (equação 3.4). Os coeficientes a e b estão presentes da na tabela 3.3.

$$\gamma = \alpha T + b \quad (3.4)$$

Y - Rendimento da fase sólida ou gasosa, em base seca (%)

T - Temperatura (°C)

a e b - Coeficientes obtidos a partir de dados experimentais por Lucian e Flori, 2017

Tabela 3.3 – Coeficientes a e b bem como R^2 relativos à equação 3.4, para rendimento da fase sólida, fase gasosa, para diferentes tempos de residência (Lucian e Flori 2017)

	Residence Time (h)	GM		
		a	b	R^2
Solid yield	1	-0.0018	1.0949	0.9840
	3	-0.0020	1.0812	0.9408
	8	-0.0029	1.2724	0.9382
Gas yield	1	0.0007	-0.1085	0.9989
	3	0.0007	-0.0985	0.9989
	8	0.0009	-0.1241	0.9884

Apesar da equação 3.4 e os coeficientes da tabela 3.3 serem válidos entre temperaturas 180-220 °C tempo de residência 1-8 h, sublinha-se, novamente, que o valor de temperatura, e tempo de reação, que favorecem a otimização energética da instalação estudada pelos autores são 220 °C e 1h.

Um breve resumo das propriedades do carbonizado e do bagaço que lhe deu origem, bem como temperatura e tempo de residência que otimizam o processo sob o ponto de vista energético estão presentes na tabela 3.4. A tabela 3.4 foi elaborada com recurso a informação proveniente de Lucian e Flori (2017). Esta informação servirá de ponto de partida para o dimensionamento do reator, a escala piloto, adiante neste trabalho.

Tabela 3.4 – Resumo de algumas propriedades do bagaço de uva, temperatura e tempo de reação, e PCS do carbonizado e do bagaço de uva. Elaborado com base em Lucian e Flori (2017)

Propriedades	
Temperatura (°C)	220
Tempo de residência (h)	1
Rendimento fase sólida (%)	69,9
Rendimento fase gasosa (%)	4,5
Rendimento fase líquida (%)	25,6
PCS Carbonizado, 8% Humidade (MJ/kg)	25,64
PCS Bagaço de uva, 65% Humidade (MJ/kg)	6,78

Esta página está propositadamente em branco.

4. Dimensionamento dos equipamentos

Na figura 4.1 está representado o diagrama, onde constam os equipamentos usados no processo de carbonização hidrotérmica, à escala piloto. A biomassa é inicialmente triturada, e misturada com água. Após a reação de carbonização hidrotérmica, a fase sólida constituída por carbonizado deverá ser decantada da fase líquida, e de seguida, seca.

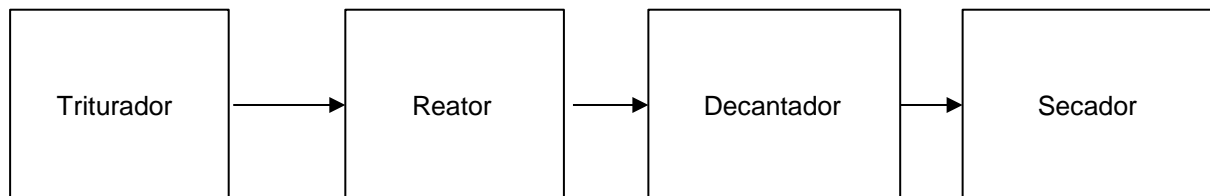


Figura 4.1 – Diagrama de blocos para a carbonização hidrotérmica à escala piloto

4.1. Triturador

A redução do tamanho das partículas de biomassa permite uma maior área de contacto entre a fase sólida e o meio envolvente, aumentando a reatividade da mistura. De entre os vários tipos de trituradores, Lucian e Flori (2017) sugerem o triturador do tipo *hammer mill*, uma vez que é apropriado para biomassa com fibras moles, como a bagaço da uva. A potência requerida depende do tamanho de partícula pretendido e do tipo de biomassa. Com efeito, os autores apresentam uma forma de determinar a potência do triturador, com recurso à equação 4.1. Considera-se que os 10 kg de biomassa a tratar possam ser triturados em 5 minutos, originando um caudal mássico de 0,12 ton/h. Tendo em conta o rendimento energético do triturador de 40%, a potência mínima é de 1,1 kW. O cálculo detalhado da potência encontra-se no anexo A1. Na figura 4.3 está presente uma ilustração do um moinho do tipo *hammer mill*.

$$WG = 0.3162m Wi \left(\frac{1}{\sqrt{De}} - \frac{1}{\sqrt{Di}} \right) \quad (4.1)$$

WG - Potência do triturador (kW)

m - Caudal mássico de biomassa a triturar (ton/h)

Wi - Work Index e tem o valor de 13 kW/ton

Di - Diâmetro de partícula médio do bagaço de uva à entrada (20 mm)

De - Diâmetro médio à saída do triturador (0,8 mm)



Figura 4.2 - Ilustração de um triturador do tipo *hammer mill* (hammermills.com)

4.2. Reator

4.2.1. Balanço de massa

Neste trabalho pretende-se estudar o dimensionamento de um reator à escala piloto, para a carbonização hidrotérmica de bagaço de uva. O reator a dimensionar é do tipo tanque agitado e fechado, que opera em regime descontínuo. Por conseguinte, foi definido um volume de 34 L, que servirá para tratar 10 kg de bagaço de uva. O volume de 34 L segue a proporção biomassa seca/volume de reator encontrada em Fiori *et al.* (2014) onde os autores recorreram a um reator de 50 ml para tratar 5,13 g de biomassa. Após a carga do reator com a biomassa e água, e o fecho do mesmo, é necessário tornar a atmosfera inerte, para tal, introduz-se azoto no reator com o objetivo de substituir o ar ambiente, que será purgado.

Os 34 L de capacidade serão suficientes para acomodar a mistura reacional, constituída por 10 kg de bagaço de uva, com 65% de humidade, e 11,9 kg de água adicionada, perfazendo 21,9 kg de mistura reacional. Considerando que a densidade da água a 25 °C é de 997 kg/m³ (Incropera, 2008) e que a densidade do bagaço da uva não será inferior à da água, a mistura reacional ocupa um volume próximo de 22 L. O volume não ocupado pela mistura reacional será ocupado pelo azoto, cerca de 12 L. O reator vai operar em regime descontínuo. A temperatura e reação, bem como tempo de residência serão 220 °C e 1 h, com base em Lucian e Flori (2017).

A água adicionada tem como propósito cumprir a razão biomassa seca/água de 0,19, de acordo com os mesmos autores. Na tabela 4.1 encontram-se estabelecidas as quantidades dos intervenientes na reação. As quantidades de carbonizado e de produtos gasosos foram determinadas com recurso à tabela 3.4, e a quantidade de bio-óleo foi determinada por diferença. Um exemplo de cálculo para o rendimento em carbonizado, encontra-se no anexo A2.

Tabela 4.1 – Quantidade de cada um dos intervenientes na reação de CHT, no reator dimensionado

Intervenientes	Unidades	Quantidade
Biomassa recebida	kg	10
Humidade na biomassa	%	65
Biomassa seca	kg	3,5
Água presente no bagaço de uva	kg	6,5
Água adicionada	kg	11,9
Total de água no início da reação	kg	18,4
Massa total no reator	kg	21,9
Razão Biomassa seca/água	kg seca/kg água	0,19
Carbonizado após decantação (50% humidade)	kg	4,8
Água no carbonizado	kg	2,4
Carbonizado seco	kg	2,4
Bio óleo	kg	0,9
Produtos gasosos	kg	0,2
Total de água no fim da reação	kg	18,4
Rendimento em carbonizado	%	69

Pela análise da tabela 4.1 verifica-se que 3,5 kg de bagaço de uva seca originam 2,9 kg de carbonizado seco, 0,9 kg de bio-óleo e 0,2 kg de produtos gasosos. A quantidade de água total, 18,4 kg, mantém-se do início para o fim da reação, ou seja, no início da reação existem 11,9 kg de água adicionada ou água livre, e a água presente no bagaço da uva, 6,5 kg. No final da reação, existem 16 kg de água livre, e 2,4 kg no carbonizado, associada à sua humidade de 50%.

A rampa de aquecimento utilizada é de 5 °C/min. Segundo Wang *et all*, 2018, esta rampa de aquecimento promove a conversão da biomassa em carbonizado.

4.2.2. Balanço de Energia

O balanço de energia ao reator segue o balanço de energia a um reator fechado convencional, indicado na equação 4.1.

$$\Delta U = q + W \quad (4.1)$$

ΔU - Variação da energia interna do sistema fechado (kW)

q - Energia calorífica do sistema (kW)

W - Trabalho exercido pelo sistema fechado para o exterior (kW)

A energia interna inicial do sistema tem em consideração a energia interna relativa à biomassa seca, a água total presente no reator e o azoto. A temperatura inicial está definida com 20 °C e temperatura final 220 °C. Sabendo que o processo decorre a volume constante, a equação 4.1, toma a seguinte forma:

$$q = U_f - U_i \quad (4.2)$$

U_f - Energia interna do sistema fechado no estado final (kW)

U_i - Energia interna do sistema fechado no estado inicial (kW)

q - Energia calorífica do sistema (kW)

Em que U_i e U_f são calculados da seguinte forma:

$$U_i = m_{\text{Água}} \cdot C_{p\text{Água}} (T_i - T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_i} n_{N_2} \cdot C_{vN_2} \cdot dT + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_i} m_{\text{biomassa}} C_{p\text{biomassa}} dT \quad (4.3)$$

U_i - Energia interna do sistema fechado no estado inicial (kJ)

$m_{\text{Água}}$ - Massa total de água no sistema reacional (kg)

$C_{p\text{Água}}$ - Calor específico da água a pressão constante (kJ/kg.K)

T_i - Temperatura do sistema no instante inicial (K)

T_{ref} - Temperatura de referência (K)

n_{N_2} - Quantidade de azoto (mol)

C_{vN_2} - Calor específico do azoto a volume constante (J/mol.K) sendo que $C_{vN_2} =$

$C_{pN_2} - R$ onde C_p é o calor específico a pressão constante (J/mol.K) e R é a constante dos gases ideais (J/mol.K)

m_{biomassa} - Quantidade de biomassa na mistura reacional(kg)

$C_{p\text{biomassa}}$ - Calor específico da biomassa a pressão constante (kJ/kg.K)

$$U_f = m_{\text{Água}} \cdot C_{p\text{Água}} (T_f - T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_f} n_{CO_2} \cdot C_{vCO_2} \cdot dT + \int_{T_{ref}}^{T_f} m_{\text{carbonizado}} C_{p\text{carbonizado}} dT \quad (4.4)$$

U_f - Energia interna do sistema fechado no estado final (kW)

$m_{\text{Água}}$ - Massa total de água no sistema reacional (kg)

$C_{p\text{Água}}$ - Calor específico da água a pressão constante (kJ/kg.K)

T_i - Temperatura do sistema no instante inicial (K)

T_{ref} - Temperatura de referência (K)

n_{CO_2} - Quantidade de dióxido de carbono (mol)

C_{vCO_2} - Calor específico do dióxido de carbono a volume constante (J/mol.K) sendo que $C_{vCO_2} = C_{pCO_2} - R$ onde C_p é a calor específico a pressão constante (J/mol.K) e R é a constante dos gases ideais (J/mol.K)

$m_{\text{carbonizado}}$ - Quantidade de carbonizado na mistura reacional(kg)

$C_{p\text{carbonizado}}$ - Calor específico do carbonizado a pressão constante (kJ/kg.K)

A equação para o cálculo do calor específico da biomassa está presente em 4.5 e a equação para o cálculo do calor específico do azoto está presente em 4.6. Ambas equações relacionam os calores específicos com a temperatura (T) em Kelvin. As equações foram consultadas em Basu (2013) e estão presentes nas tabelas B1 e B2 no Anexo B. A equação 4.5 é válida entre 40 °C e 140 °C. Este intervalo de temperatura ditou a temperatura de referência T_{ref} de 40 °C, usado no balanço de energia, uma vez que é o valor mínimo para o qual a equação é válida.. A equação 4.6 é válida entre 300 e 5000 K.

$$C_{p\text{Biomassa}} = 0,1031 + 0,003867 \cdot T \quad (4.5)$$

$$C_{pN_2} = 27,1 + 0,0042 \cdot T \quad (4.6)$$

A energia interna final do sistema tem em consideração o carbonizado, a água existente após a reação, o bio-óleo formado, os produtos gasosos (maioritariamente, dióxido de carbono, de acordo com Balasubramanian *et al.* (2013). A temperatura do estado final, corresponde à temperatura de reação, 220 °C, e a temperatura de referência é a mesma do estado inicial, 40 °C. Com efeito, uma vez que a quantidade de bio-óleo é reduzida (0,9 kg) quando comparada com a de água (18,4 kg), considera-se que o calor específico da mistura água-bio-óleo é aproximadamente igual ao da água.

Outra aproximação a ter em consideração concerne a fase gasosa. Os produtos gasosos da reação ascendem a 200 g, e apenas existem 7 g de azoto no reator. Uma vez

que o principal produto gasoso é o dióxido de carbono, de acordo com Balasubramanian *et al.* (2013, apenas se considera o calor específico do dióxido de carbono para determinar a energia interna da fase gasosa, no estado final. A equação para o cálculo do calor específico do carbonizado está presente em 4.7 e a equação para o cálculo do calor específico do dióxido de carbono está presente em 4.8. Ambas equações relacionam os respectivos calores específicos com a temperatura (T) em Kelvin. As equações foram consultadas em Basu (2013) e estão presentes nas tabelas B1 e B2 no Anexo B. A equação 4.7 é válida 40 °C e 423 °C, e a equação 4.8 é válida entre 300 e 5000 K.

$$C_{p_{\text{Carbonizado}}} = -0,0038 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,00598 \cdot T - 0,795 \quad (4.7)$$

$$C_{p_{\text{CO}_2}} = 43,28 + 0,0114 \cdot T - 818,363/T^2 \quad (4.8)$$

O valor do calor, proveniente da equação 4.2, é de 15360 kJ. Considerando o tempo de total, desde o início do aquecimento e a reação (1h e 40 minutos) é possível converter a energia calorífica em potência, cujo valor é de 2,56 kW. Os cálculos encontram-se no anexo A3.

Por um lado, a reação é exotérmica, e segundo Lucian e Flori (2017), é possível adotar o valor de 500 J/g de biomassa seca como calor libertado durante a reação. Este valor é proveniente de valores experimentais para madeira de choupo. Ao aplicar este valor à biomassa seca em estudo (3,5 kg), é possível determinar calor libertado na reação, 1750 kJ. Considerando o período de reação de 1h (3600 s), temos que a potência térmica associada ao calor de reação deverá ser, aproximadamente, 0,5 kW. Contudo, é possível que o valor apresentado não corresponda inteiramente à reação em estudo, pois provém de uma biomassa diferente. A diferença entre o calor calculado pelo balanço de energia, é significativa. O calor de reação calculado com base em 500 J/g de biomassa seca, também não inclui o calor necessário ao aquecimento da mistura reacional, como visto no balanço de energia. Pode-se, contudo, associar a diferença de 2,06 kW entre o calor calculado pelo balanço de energia e o calor de reação acima mencionado, como a energia necessária ao aquecimento da mistura reacional, e eventuais perdas de calor para o exterior.

4.2.3. Dimensões e materiais

O reator deverá suportar a pressão de operação, que no caso da reação apresentada, corresponde à pressão de saturação da água a 220 °C, 23,2 bar (Incropera, 2008). O reator terá o formato cilíndrico, com 25 cm de diâmetro interno e 70 cm de altura, construído em aço inoxidável, com material refratário a revestir as paredes laterais. De

acordo com Coulson e Richardson (1989) a espessura da parede de qualquer recipiente, cujo diâmetro interno seja inferior a 1 m, não deverá ser menor do que 5 mm, sendo este o valor escolhido para a espessura da parede do reator. O aquecimento do reator será feito com recurso a resistências elétricas colocadas entre o material refratário que reveste as paredes laterais do reator. A rampa de aquecimento de 5 °C/min, e a manutenção da temperatura a 220 °C durante 1h, serão concretizadas com auxílio de um sistema de controlo de temperatura. Para a determinação da potência das resistências elétricas, está considerado o balanço de energia. A potência será de 2,56 kW. Com efeito, e por forma a compensar possíveis perdas de calor para o exterior, a potência calculada sobre um incremento de 10%, resultando então na potência total de 2,8 kW. Devido à pressão de operação elevada, é necessário equipar o reator de um manómetro e válvula de segurança no seu topo. O reator conta também com uma válvula, utilizada para evacuar os produtos gasosos, no final da reação, e purgar o ar com azoto, antes do início do aquecimento do reator. Uma terceira válvula equipa o reator, colocada na base, para evacuar a mistura de carbonizado com toda a fase líquida, para o decantador, por gravidade, com o objetivo da sua separação.

Depois de decorrida 1h de reação a 220 °C, a válvula é aberta, e todos os produtos gasosos são evacuados do reator com o objetivo de ser medida a sua quantidade com o auxílio de um cilindro invertido. O seu armazenamento tem em vista a posterior análise por cromatografia gasosa. Contudo, a análise dos produtos gasosos não está inserida no âmbito deste trabalho. O arrefecimento deste até a temperatura ambiente é feito de forma natural.

4.2.4. Agitação

A carga do reator vai ser efetuada manualmente, no que diz respeito à biomassa triturada. A água é alimentada ao reator por uma fonte externa, e a mistura de biomassa e água é feita com o agitador existente no interior do reator. De acordo com Coulson e Richardson (1989), a potência de agitação para um reator varia entre 0,2 kW/m³ para mistura moderada e 2 kW/m³ para mistura intensa. Pretende-se a maior dispersão possível das partículas de bagaço de uva no meio aquoso. Por conseguinte, a potência de agitação mínima deverá ser de 0,07 kW (2 kW/m³ x 0,034 m³). Existem variados tipos de agitadores. Segundo Coulson e Richardson (1989), o agitador mais apropriado para uma determinada aplicação depende do tipo de mistura, a capacidade do recipiente e as propriedades do fluido, especialmente, a viscosidade. O fluxo em globo é o mecanismo predominante para misturas sólido-líquido. A hélice e a turbina de pás inclinadas são os agitadores de fluxo axial, apropriados para mistura de fluido em globo. Com efeito, escolheu-se o agitador em hélice para o presente reator, com a potência mínima acima mencionada. Segundo os

mesmos autores, o quociente entre o diâmetro da hélice e o diâmetro interno do reator é de 0,95. Por conseguinte o diâmetro da hélice é de 23,8 cm. É necessário munir o reator de chicanas internas para minimizar possíveis efeitos causados por vórtice.

4.3. Decantador

Após a reação de carbonização hidrotérmica ocorrer no reator, é necessário proceder à separação da fase aquosa da fase sólida. Dada a quantidade reduzida de carbonizado produzida na reação, a separação da fase líquida e fase sólida será feita por gravidade, com recurso a um decantador com capacidade de 70 L, de forma a ser possível decantar duas descargas do reator, se necessário. O decantador é feito em aço inoxidável. De acordo com Lucian e Flori (2017) a fase sólida tem ainda humidade de 50% depois da separação das fases. A humidade deverá ser retirada com recurso ao processo de secagem. Após decantação a fase líquida que contém o bio-óleo é armazenada, com o objetivo de, posteriormente, se proceder à separação do bio-óleo. Contudo essa separação não consta do âmbito deste trabalho.

4.4. Secador

O processo de secagem tem como objetivo tratar a fase rica em sólidos proveniente do decantador, reduzindo a sua humidade de 50% para 8%. Este último valor de humidade é considerado aceitável para o armazenamento e utilização do carbonizado como combustível, de acordo com Lucian e Flori (2017).

Os autores sugerem que a abordagem do processo de secagem deva ser feita com base em dados psicométricos. Para tal, definiu-se que o ar a alimentar ao secador seja, previamente, aquecido até 77 °C com 10% de humidade relativa, e saia do secador a 50 °C com 90% de humidade relativa. Após o processo de decantação e a partir de 4,8 kg de carbonizado com 50 % de humidade, será necessário retirar 2,2 kg de água ao carbonizado, para que este fique com 8% de humidade. Como resultado do processo de secagem, obtém-se 2,6 kg de carbonizado com 8% de humidade. A determinação da quantidade de ar a alimentar ao secador é feita com recurso ao balanço à água, indicado na equação 4.7.

$$Y_e * m_{ar\ seco} + m_{evap}/t = Y_s * m_{ar\ seco} \quad (4.7)$$

Y_e - Humidade do ar à entrada do secador (kg de água/kg de ar seco)

$m_{ar\ seco}$ - Caudal massico de ar seco (kg/min)

m_{evap} - Massa de água a evaporar (kg)

Y_s - Humidade do ar à saída do secador (kg de água/kg de ar seco)

t - Tempo de secagem (min)

Considerando um tempo de secagem de 30 minutos, o caudal de ar a alimentar ao secador será de 2,1 m³/min. Os cálculos encontram-se presentes no anexo A4. Na figura 4.2 está presente o diagrama simplificado da instalação piloto.

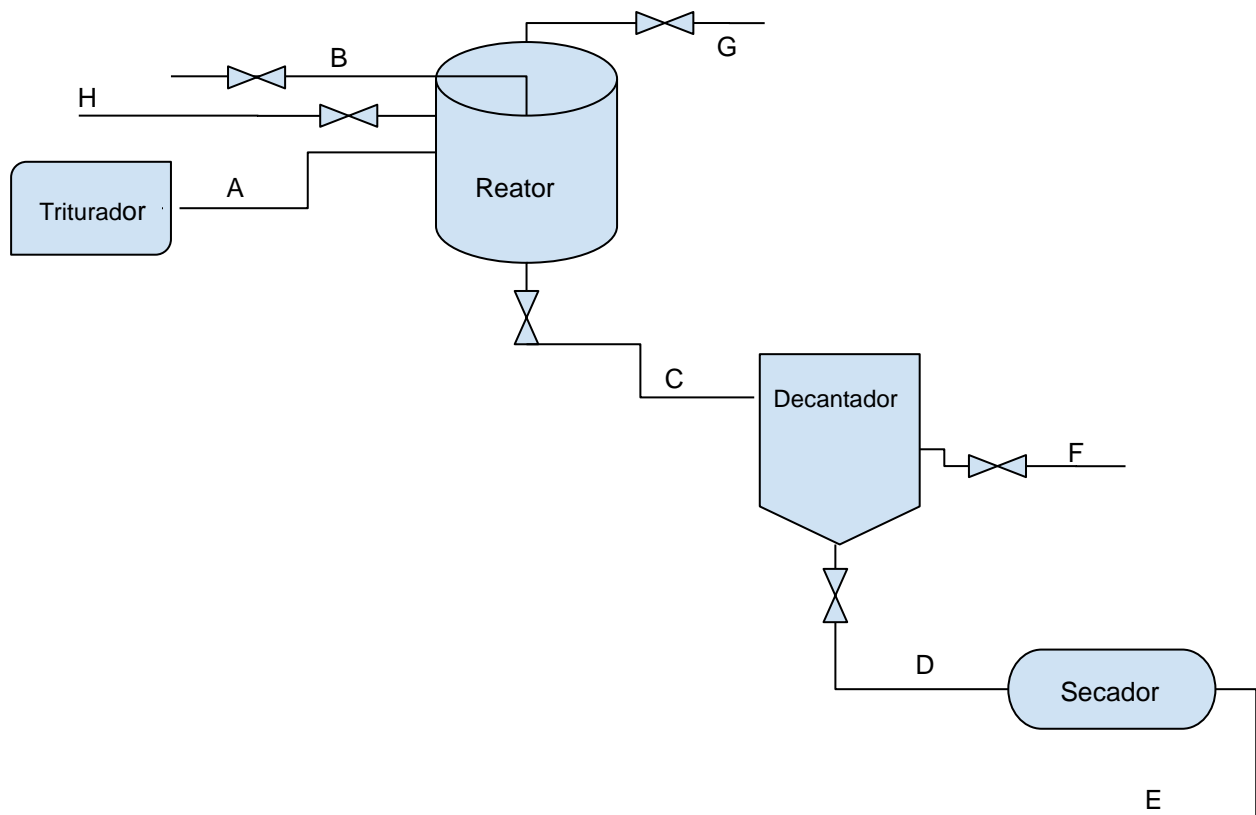


Figura 4.3 – Diagrama da instalação dimensionada.

Legenda:

- A - Bagaço de uva triturado;
- B - Água;
- C - Mistura de água residual, bio-óleo e carbonizado;
- D - Carbonizado com 50% de humidade;
- E - Carbonizado com 8% de humidade;
- F - Água residual com bio-óleo;
- G - Produtos gasosos da reação/purga de ar com Azoto;
- H - Entrada de azoto.

Esta página está propositadamente em branco.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

A carbonização hidrotérmica apresenta-se como um método termoquímico capaz de produzir carbonizado com rendimento elevado, em que no caso deste estudo atinge os 69%. O estudo do dimensionamento apresentado neste trabalho permitiu o levantamento de aspetos importantes da reação, tal como condições de pressão e temperatura, a energia em jogo no processo e a determinação das quantidades dos intervenientes na reação de carbonização hidrotérmica do bagaço de uva. A reação em estudo é caracterizada pela temperatura de 220 °C e 1h, sendo a rampa de aquecimento, desde a temperatura ambiente até à temperatura de reação fixada em 5 °C/min. Com recurso a um reator fechado de 34 L, e a partir de 10 kg de bagaço de uva com 65% de humidade é possível produzir 2,4 kg de carbonizado seco, 0,9 kg de bio-óleo e 0,2 kg de dióxido de carbono, resultando num rendimento em carbonizado de 69%.

Para trabalho futuro, apresenta-se como sugestão o estudo da viabilidade do aproveitamento do bio-óleo produzido e a análise da composição dos produtos gasosos. Outra sugestão relaciona-se com o estudo de uma solução de arrefecimento rápido do reator. Um estudo de rentabilidade económica também se apresenta como sugestão, embora este esteja dependente da escala industrial e do respetivo dimensionamento de uma potencial unidade.

Bibliografia

- Andreoni, V. (2017) Energy Metabolism of 28 World Countries: A Multi-scale Integrated Analysis. *Ecological Economics* 142, 56–69.
- Andreoni, V. (2017) Energy Metabolism of 28 World Countries: A Multi-scale Integrated Analysis. *Ecological Economics* 142, 56–69.
- Basso, D., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., Rada, E. C., Weiss-Hortala, E., and Fiori, L. (2016) Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. *Waste Management* 47, 114–121.
- Basu, P. (2013) Biomass Cofiring and Torrefaction. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* 353–373.
- Basu, P. (2013) Biomass Cofiring and Torrefaction. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* 353–373.
- Ellabban, O., Abu-Rub, H., and Blaabjerg, F. (2014) Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, 748–764.
- Eriska, H., Dewi, K., Pasek, A. D., and Damanhuri, E. (2017) Hydrothermal Carbonization Of Biomass Waste By Using A Stirred Reactor: An Initial Experimental Results. *Reaktor* 16, 212.
- Gallifuoco, A., Taglieri, L., Scimia, F., Papa, A. A., and Giacomo, G. D. (2017) Hydrothermal carbonization of Biomass: New experimental procedures for improving the industrial Processes. *Bioresource Technology* 244, 160–165.
- Kim, D., Lee, K., and Park, K. Y. (2016) Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 42, 95–100.
- Liu, Z., and Balasubramanian, R. (2012) Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass for Energy Generation. *Procedia Environmental Sciences* 16, 159–166.
- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., and Balasubramanian, R. (2013) Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel* 103, 943–949.

- Lucian, M., and Fiori, L. (2017) Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Process Design, Modeling, Energy Efficiency and Cost Analysis. *Energies* 10, 211.
- Manzano-Agugliaro, F., Alcayde, A., Montoya, F., Zapata-Sierra, A., and Gil, C. (2013) Scientific production of renewable energies worldwide: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 134–143.
- Petrović, J., Perišil, N., Maksimović, J. D., Maksimović, V., Kragović, M., Stojanović, M., Laušević, M., and Mihajlović, M. (2016) Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 118, 267–277.
- Röhrdanz, M., Rebling, T., Ohlert, J., Jasper, J., Greve, T., Buchwald, R., Frieling, P. V., and Wark, M. (2016) Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management – Influence of process parameters on soil properties of hydrochars. *Journal of Environmental Management* 173, 72–78.
- Steurer, E., and Ardisson, G. (2015) Hydrothermal Carbonization and Gasification Technology for Electricity Production Using Biomass. *Energy Procedia* 79, 47–54.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., and Zeng, G. (2018) A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90, 223–247.
- Yan, W., Perez, S., and Sheng, K. (2017) Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: Dry torrefaction and hydrothermal carbonization. *Fuel* 196, 473–480.
- Yan, W., Perez, S., and Sheng, K. (2017) Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: Dry torrefaction and hydrothermal carbonization. *Fuel* 196, 473–480.
- Yan, W., Perez, S., and Sheng, K. (2017) Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: Dry torrefaction and hydrothermal carbonization. *Fuel* 196, 473–480.

Yan, W., Perez, S., and Sheng, K. (2017) Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: Dry torrefaction and hydrothermal carbonization. *Fuel* 196, 473–480.

EPIA ,Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018, 2014

Coulson, J.M. e Richardson, J.F., Tecnologia Química, Uma Introdução ao Projecto em Tecnologia Química, Vol. VI, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989

Incropera, et al. Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 2008, 6ª edição. Wiley

Smith, J. M., & Van, N. H. C. (1959). Introduction to chemical engineering thermodynamics. New York: McGraw-Hill.

www.hammermills.com, consultado em 01/10/2018

<http://www.biogreen-energy.com>, consultado em 26/09/2018

www.wolframalpha.com, consultado em 26/09/2018

Anexos

ANEXO A

Anexo A1

Cálculo da potência do triturador

A potência do triturador foi calculada com recurso à equação 4.1,

$$WG = 0.3162m W_i \left(\frac{1}{\sqrt{D_e}} - \frac{1}{\sqrt{D_i}} \right) \quad (4.1)$$

WG - Potência do triturador (kW)

m - Caudal mássico de biomassa a triturar (ton/h)

W_i - Work Index e tem o valor de 13 kW/ton

D_i - Diâmetro de partícula médio do bagaço de uva à entrada (20 mm)

D_e - Diâmetro médio à saída do triturador (0,8 mm)

$$WG = 0.3162 * 0,12 * 13 \left(\frac{1}{\sqrt{0,8}} - \frac{1}{\sqrt{20}} \right) = 0,44 \text{ kW}$$

WG toma o valor de 0,44 kW. Contudo, considerando o rendimento energético de 40% mencionado pelos autores, a potência mínima do triturador deverá ser de 1,1 kW.

Anexo A2

Exemplo de cálculo na determinação da quantidade de carbonizado, bio-óleo e fase gasosa para 10 kg de bagaço de uva com 65% de humidade (cálculo da quantidade carbonizado)

Com recurso à equação 3.4

$$\gamma = \alpha T + b \quad (3.4)$$

Y - Rendimento da fase sólida ou gasosa, em base seca (%)

T - Temperatura (°C)

a e b - Coeficientes obtidos a partir de dados experimentais por Lucian e Flori, 2017

Em que para o efeito do presente exemplo de cálculo do carbonizado (fase sólida), as variáveis tomam os seguintes valores:

$$\gamma = -0,0018 * 220 + 1,0949$$

Resultando em $Y = 0,6989$, ou seja, o rendimento em carbonizado é de 69,89%. Multiplicando o rendimento em formação de carbonizado pela quantidade de bagaço de uva seca ($0,35 \times 10 \text{ kg} = 3,5 \text{ kg}$ bagaço de uva seco), ou seja, $0,6989 \times 3,5$, obtém-se 2,4 kg de carbonizado seco.

Anexo A3

Cálculo do balanço de energia ao reator

O cálculo seguinte diz respeito à energia interna inicial do reator imediatamente antes do aquecimento iniciar, U_i . U_i é definido por:

$$U_i = m_{\text{Água}} \cdot C_{p\text{Água}} (T_i - T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_i} n_{N_2} \cdot C_{vN_2} \cdot dT + \int_{T_{ref}}^{T_i} m_{\text{biomassa}} C_{p\text{biomassa}} dT \quad (4.3)$$

U_i - Energia interna do sistema fechado no estado inicial (kJ)

$m_{\text{Água}}$ - Massa total de água no sistema reacional (kg)

$C_{p\text{Água}}$ - Calor específico da água a pressão constante (kJ/kg.K)

T_i - Temperatura do sistema no instante inicial (K)

T_{ref} - Temperatura de referência (K)

n_{N_2} - Quantidade de azoto (mol)

C_{vN_2} - Calor específico do azoto a volume constante (J/mol.K) sendo que $C_{vN_2} = C_{pN_2} - R$ onde C_p é o calor específico a pressão constante (J/mol.K) e R é a constante dos gases ideais (J/mol.K)

m_{biomassa} - Quantidade de biomassa na mistura reacional(kg)

$C_{p\text{biomassa}}$ - Calor específico da biomassa a pressão constante (kJ/kg.K)

O valor de $C_{p\text{Biomassa}}$ e C_{vN_2} utilizados para efeitos de cálculo resultam da integração das respetivas expressões entre 20 °C e 40 °C, convertidos em Kelvin. A quantidade de azoto n_{N_2} foi determinada com recurso à lei dos gases ideais:

$$PV = nRT \quad (A1)$$

P - Pressão no reator no estado inicial (kPa)

V - Volume do reator livre para o azoto (34 L de volume total do reator - 22 L ocupados pela mistura reacional = 12 L livres para azoto)

n - Quantidade de Azoto (mol)

R - Constante dos gases ideais (kJ/kmol.K)

T - Temperatura do reator no estado inicial

$$101,3 \cdot 12 = n \cdot 8,314 \cdot 293$$

A quantidade de azoto é 0,5 mol. Convertendo em massa esta quantidade, obtém-se 7 g de azoto. A massa de azoto foi calculada com o objetivo de ser comparada com a massa de produtos gasosos que concerne ao cálculo de U_f , adiante no documento. As equações do calor específico da biomassa e do azoto são as equações 4.5 e 4.6, respetivamente.

Assim sendo, a equação 4.3 toma a seguinte forma:

$$U_i = 18,4 \cdot 4,18 (293-313) + \int_{313}^{293} 0,5 \cdot ((27,1 + 0,0042 \cdot T) - 8,314) \cdot dT + \int_{313}^{293} ((3,5 \cdot (0,1031 + 0,003867 \cdot T)) \cdot dT = 1628 \text{ kJ}$$

Desta forma, U_i tem o valor de 1628 kJ.

O cálculo seguinte diz respeito à energia interna final do reator após a reação com a temperatura da mistura a 220 °C, U_f . O valor de $C_{p_{\text{carbonizado}}}$ e $C_{v_{\text{CO}_2}}$ utilizados para efeitos de cálculo resultam da integração das respetivas expressões entre 220 °C e 40 °C, convertidos em Kelvin.

$$U_f = m_{\text{Água}} \cdot C_{p_{\text{Água}}} (T_f - T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_f} n_{\text{CO}_2} \cdot C_{v_{\text{CO}_2}} \cdot dT + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_f} m_{\text{carbonizado}} C_{p_{\text{carbonizado}}} dT \quad (4.4)$$

U_f - Energia interna do sistema fechado no estado final (kJ)

$m_{\text{Água}}$ - Massa total de água no sistema reacional (kg)

$C_{p_{\text{Água}}}$ - Calor específico da água a pressão constante (kJ/kg.K)

T_i - Temperatura do sistema no instante inicial (K)

T_{ref} - Temperatura de referência (K)

n_{CO_2} - Quantidade de dióxido de carbono (mol)

C_{vCO_2} - Calor específico do dióxido de carbono a volume constante (J/mol.K) sendo que $C_{vCO_2} = C_{pCO_2} - R$ onde C_p é a calor específico a pressão constante (J/mol.K) e R é a constante dos gases ideais (J/mol.K)

$m_{carbonizado}$ - Quantidade de carbonizado na mistura reacional(kg)

$C_{p_{carbonizado}}$ - Calor específico do carbonizado a pressão constante (kJ/kg.K)

Tal como visto em 4.2.2, considera-se que o principal produto gasoso da reação é o dióxido de carbono. Apesar de existirem apenas 7 g de azoto no reator, este torna-se insignificante quando comparado com os 200 g de dióxido de carbono formado. Os 200 g de dióxido de carbono correspondem a 4,5 mol. As equações do calor específico do carbonizado e do dióxido de carbono são as equações 4.7 e 4.8, respetivamente.

$$U_f = 18,4 * 4,18 (493-313) + \int_{313}^{493} (4,5 * (43,28 + 0,0114.T - 818,363/T^2) - 8,314).dT + \int_{313}^{493} 2,4 * (-0,0038.10^{-3}.T^2 + 0,00598.T - 0,795).dT = 16956 \text{ kJ}$$

Desta forma, U_f tem o valor de 16956 kJ. Considerando o tempo total desde o aquecimento até ao final da reação (40 minutos mais 60 minutos), é possível determinar a potência térmica em jogo:

$$P = (U_f - U_i) / (100 * 60) \quad (A2)$$

$$P = (16956 - 1628) / 6000 = 2,56 \text{ kW.}$$

A potência térmica em jogo no reator tem o valor de 2,56 kW.

Anexo A4

Cálculo da massa de ar a alimentar ao secador

O cálculo da massa de ar a alimentar ao secador foi realizado considerando o calor envolvido na evaporação de 2,2 kg de água, a evaporar em 30 minutos definiu-se que o ar a alimentar ao secador seja aquecido até 77 °C com 10% de humidade relativa, e saia do secador a 50 °C com 90% de humidade relativa. O balanço à água envolvida no processo de secagem é o seguinte:

$$Y_e * m_{\text{ar seco}} + m_{\text{evap}}/t = Y_s * m_{\text{ar seco}} \quad (4.7)$$

$$0,044 * m_{\text{ar seco}} + 2,2/30 = 0,075 * m_{\text{ar seco}}$$

Y_e - Humidade do ar à entrada do secador (kg de água/kg de ar seco)

$m_{\text{ar seco}}$ - Caudal massico de ar seco (kg/min)

m_{evap} - Massa de água a evaporar (kg)

Y_s - Humidade do ar à saída do secador (kg de água/kg de ar seco)

t - Tempo de secagem (min)

Os valores de Y_e e Y_s foram consultados na carta de humidades, figura B1, no anexo B. A massa de ar seco calculada é de 2,36 kg/min. Contudo, é necessário considerar a quantidade de água presente no ar húmido à entrada (0,044 kg de água/kg de ar seco * 2,36 kg de ar seco = 0,1 kg de água) o que perfaz 2,46 kg/min de ar húmido a alimentar ao secador.

Sabendo que a densidade do ar a 50 °C é de 1,09 kg/m³ (valor consultado em WolframAlpha.com), obtém-se um caudal volumétrico de ar de 2,1 m³/min no processo de secagem.

ANEXO B

Tabela B1 - Calor específico de biomassa e carbonizado (Basu, 2013)

Reference	Fuel	Specific Heat in kJ/kg K	Validity (°C)
Ragland et al. (1991)	Dry wood	$C_{p,dry} = 0.1031 + 0.003867T$	
	Wet wood	$[(C_{p,dry} + 4.19M_{dry})/(1 + M_{dry})] + A$, where M_{dry} is moisture fraction on dry basis, T in K, and $A = (0.02355T - 1.32M - 6.191)M_{dry}$	
Ragland et al. (1991) ^a	Wood char	$1.39 + 0.00036T$	420–1720
Gupta, et al (2003) ^b	Softwood	$0.00546T - 0.524$	40–140
	Char from softwood	$-0.0038 \times 10^{-3}T^2 + 0.00598T - 0.795$	40–413
Simpson and Tenwolde (1999) ^c	Wood	$C_{p,dry} = 0.1031 + 0.003867T$	7–147°C
		$C_p = (C_{p,dry} + 4.19M)/(1 + 0.01M) + A_c$, where $A_c = M(-0.06191 + 2.36 \times 10^{-4}T - 1.33 \times 10^{-4}M)$	7–147
Jenkins (1989), p. 876	Various wood	$C_{p,dry} = 0.266 + 0.00116(T - 273)$	0–106°C
		$C_p = C_{p,dry}(1 - M_{wet}) + 4.19M_{wet}$, where M_{wet} is moisture fraction on wet basis	0–106

^aRagland, K.W., Aerts, D.J., Baker, A.J. (1991). *Properties of wood for combustion analysis Bioresource Technol.* 37, 161–168.
^bGupta, M., Yang, J., Roy, C. (2003). *Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. Fuel* 82, 919–927.
^cSimpson, W., Tenwolde, A. (1999). *Physical Properties and Moisture Relations of Wood (Chapter 3)* 3–17.

Tabela B2 - Calor específico de alguns gases (Basu, 2013)

TABLE C.4 Temperature Dependence of Molar Specific Heat of Some Gases			
Gas	Molecular Weight	Specific Heat (kJ/kmol K) at Temperature, T (K)	Range of Validity (K)
H ₂ S	34	$30.139 + 0.015T$	300–600
H ₂ O _{steam}	18	$34.4 + 0.000628T + 0.0000052T^2$	300–2500
H ₂	2	$27.71 + 0.0034T$	273–2500
CH ₄	16	$22.35 + 0.048T$	273–1200
CO	28	$27.62 + 0.005T$	273–2500
CO ₂	44	$43.28 + 0.0114T - 818,363/T^2$	273–1200
O ₂	32	$34.62 + 0.00108T - 785,712/T^2$	300–5000
N ₂	28	$27.21 + 0.0042T$	300–5000

Source: Adapted from Perry and Green (1997).

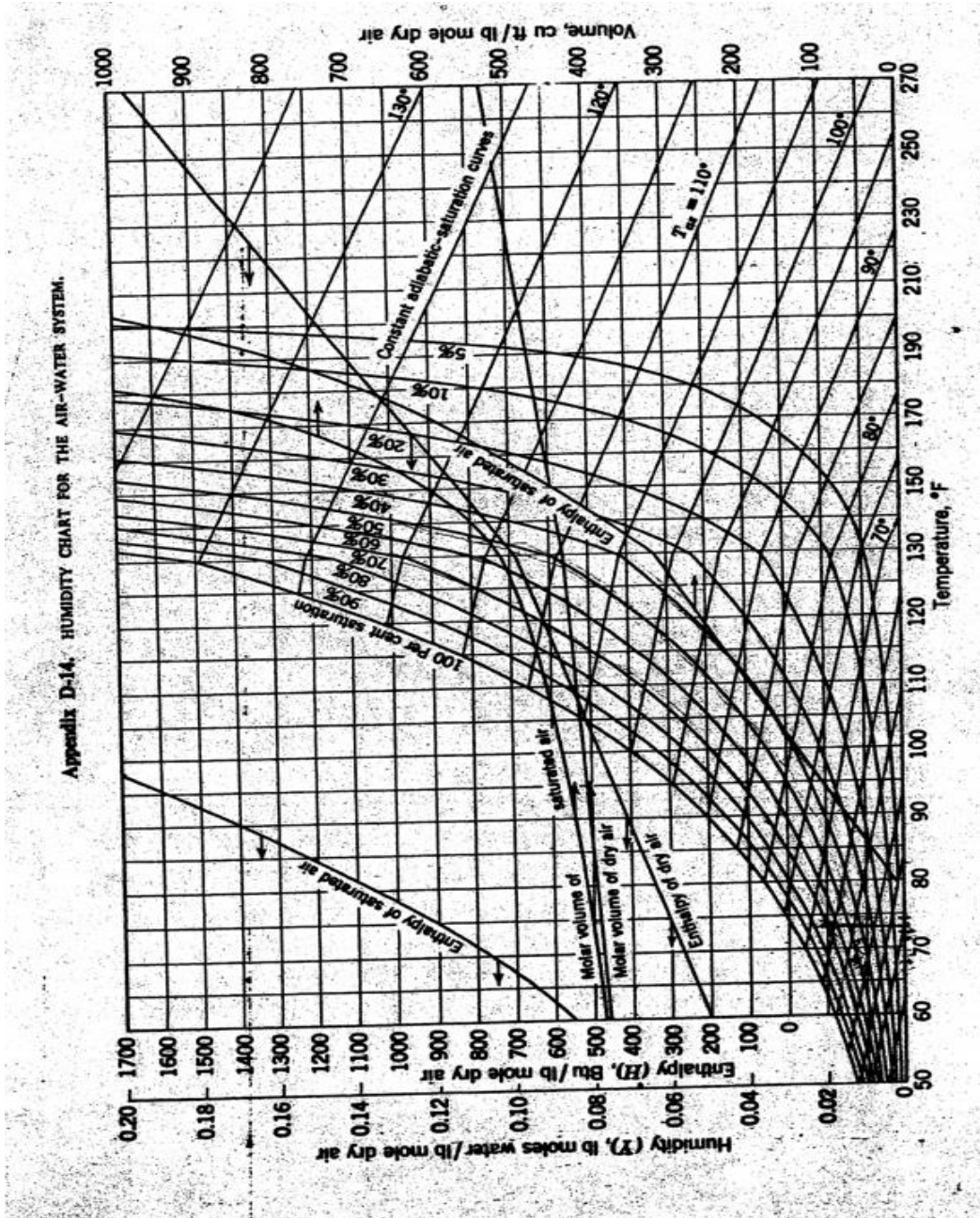


Figura B1 - Carta de Humidades (J.M. Smith, 1959)