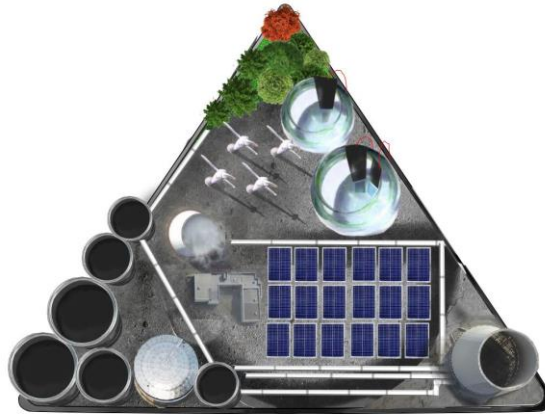




**ISEL**

INSTITUTO SUPERIOR DE  
ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de  
Engenharia Química



# **Utilização de biomassa liquefeita na produção eletrolítica de gás de síntese**

Ana Luísa Gonçalves

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor João Fernando Pereira Gomes  
Doutor João Carlos Moura Bordado

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria da Silva João  
Vogais:

Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna  
Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

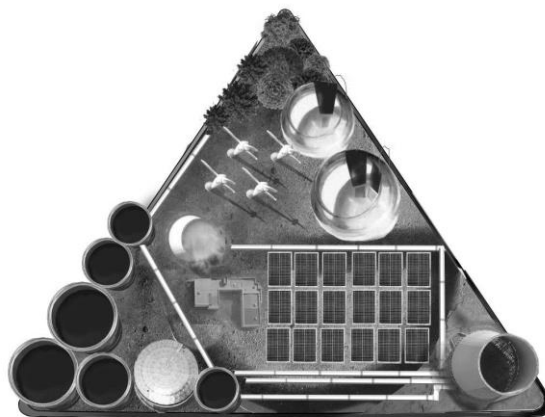
**Dezembro de 2017**



**ISEL**

INSTITUTO SUPERIOR DE  
ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de  
Engenharia Química



## **Utilização de biomassa liquefeita na produção eletrolítica de gás de síntese**

Ana Luísa Gonçalves

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor João Fernando Pereira Gomes  
Doutor João Carlos Moura Bordado

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria da Silva João  
Vogais:

Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna  
Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

**Dezembro de 2017**

## Epígrafe

*“Se não puderes destacar-te pelo talento, vence pelo esforço”*

*Dave Weinbaum*

## Agradecimentos

No decorrer deste último ano, a realização deste Trabalho Final de Mestrado, para além da dedicação do próprio autor, só foi possível devido ao apoio e colaboração de determinadas pessoas. Muitas foram as que contribuíram para a sua realização, pelo que todas merecem o meu público agradecimento. Sem ferir suscetibilidades, gostaria de enumerar e agradecer a algumas em particular.

Ao Doutor João Gomes, na qualidade de orientador, que demonstrou sempre total disponibilidade e dedicação para me auxiliar, colaborando com sugestões oportunas e respostas ajustadas a todas as minhas solicitações.

Ao Doutor Jaime Puna, ao Engenheiro Campos Rodrigues e ao Engenheiro Luís Guerra, o meu sincero agradecimento por todo o apoio incondicional e pela disponibilidade que sempre revelaram para comigo na execução do presente trabalho.

À Engenheira Margarida Mateus, e à empresa SECIL, pela disponibilização de matéria prima, nomeadamente, da biomassa liquefeita utilizada neste trabalho experimental e indispensável à concretização do mesmo.

À Engenheira Teresa Santos, que sempre disponibilizou o acesso e ajuda na utilização de equipamentos do Laboratório do Centro de Estudos de Engenharia Química do ISEL.

Ao Romeu Carvalho pela disponibilidade e cooperação na conceção da imagem de capa deste trabalho.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e ao meu inigualável irmão Francisco, bem como à minha prima, Catarina Barroso, um enorme obrigada por todo o apoio desmedido, por acreditarem em mim e por terem sempre uma palavra de conforto nos momentos mais ansiosos.

Com toda a estima possível, à minha tia e madrinha Helena, pelo acolhimento incondicional durante todo o meu percurso académico, bem como ao meu tio avô Daniel e filhas pela disponibilidade desinteressada sempre demonstrada.

Ao meu namorado, André, ouvinte incansável das minhas inquietações e desânimos, por sempre ter um espírito otimista, dando-me animo para continuar o trabalho e principalmente por acreditar em mim.

Às minhas amigas de infância e de percurso académico, nomeadamente, à Joana Delgado, à Rute Paz e à Neuza Ferreira pela amizade, companheirismo e apoio necessário durante este percurso no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

A todos os colegas e professores, pelas sugestões e ensinamentos transmitidos, que contribuíram para a materialização deste trabalho.

De igual modo um sentido agradecimento a todos aqueles a quem, direta ou indiretamente, recorri no âmbito desta tarefa, e que com estima sempre me apoiaram.

A todos o meu sincero muito obrigada!

Ana Gonçalves

## Resumo

A energia tornou-se um fator crucial para a humanidade continuar o crescimento económico e manter o alto padrão de vida, especialmente após a revolução industrial. Atualmente, a procura por alternativas aos combustíveis fósseis é uma constante e cada vez mais investigação tem vindo a ser desenvolvida nesse âmbito.

O presente trabalho tem como objetivo a produção de gás de síntese através da eletrólise alcalina da água com recurso a biomassa liquefeita como fonte de carbono, para uma futura produção de combustíveis sintéticos. O gás obtido na eletrólise não é separado e vai, de seguida, ser introduzido num reator com biomassa liquefeita, a diferentes temperaturas. O gás, ao entrar em contacto com a biomassa, liberta-se, originando-se assim um gás de síntese que é uma mistura constituída essencialmente por monóxido de carbono, hidrogénio, dióxido de carbono e ainda alguma quantidade de oxigénio que não reagiu. Deste modo, neste trabalho de investigação estudou-se o comportamento de parâmetros como a temperatura da biomassa e a utilização de diferentes massas de catalisador zeólito Y acidificado. Nestes ensaios verificou-se que para além do gás de síntese, era ainda obtido metano. Este facto tornou esta linha de investigação bastante atraente, sendo que os resultados mais favoráveis foram obtidos ao se realizar o ensaio com a biomassa a 300 °C juntamente com 4 g de catalisador. Deste modo obtiveram-se teores volumétricos de metano na ordem dos 35 %. Para além deste catalisador ainda foram realizados ensaios com um catalisador de zeólito Y ultra estabilizado, que não surtiram resultados tão satisfatórios.

Foi seguida uma outra linha de investigação, misturando-se a biomassa liquefeita com o eletrólito e realizaram-se ensaios de eletrólise onde se estudaram diferentes percentagens de biomassa misturadas no eletrólito de NaOH 1,2 M. Esta linha necessita ainda de investigação mais aprofundada por forma a serem otimizadas as condições operacionais.

**Palavras-chave:** Biomassa liquefeita; Eletrólise da água; Gás de síntese; Energia renovável.

## Abstract

Energy has become a crucial factor for humanity in order to continue economic growth and maintain a high standard of living, especially after the industrial revolution. Currently, the search for alternatives to fossil fuels is a must and increasingly research has been developed in this area.

This thesis is focused on the production of synthesis gas through alkaline electrolysis of water using liquefied biomass as a carbon source for further production of synthetic fuels. The gas obtained from electrolysis is not separated into its constituents and is introduced into a reactor together with liquefied biomass at different temperatures. The gas is released upon contact with the biomass, thus resulting in a synthesis gas which is a mixture consisting essentially of carbon monoxide, hydrogen, carbon dioxide and also some remains of unreacted oxygen. In this work, the behaviour of operational parameters such as biomass temperature and the use of different masses of acidified zeolite Y catalyst was investigated. In the performed tests it was found that, in addition to the synthesis gas, methane was also obtained. This fact made this research quite interesting, and the most favourable results were obtained by carrying out the biomass test at 300 °C, together with 4 g of catalyst, so, those methane volumetric concentrations were obtained around 35%. In addition to this catalyst, tests with an ultra stabilized Y zeolite catalyst were carried out, which did not produced so interesting results.

A further line of investigation was followed by mixing liquefied biomass with the electrolyte, and performing electrolysis tests were carry out, where different percentages of biomass mixed in the 1.2 M NaOH electrolyte were studied. This line still needs further investigation on optimal operating conditions.

**Keywords:** Liquefied biomass; Water electrolysis; Synthesis gas; Renewable Energy

# Índice Geral

<b>Epígrafe</b> .....	<b>ii</b>
<b>Agradecimentos</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vi</b>
<b>Índice Geral</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>xi</b>
<b>Índice de tabelas</b> .....	<b>xx</b>
<b>Lista de acrónimos</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>Lista de símbolos</b> .....	<b>xxv</b>
<b>Lista de Anexos</b> .....	<b>xxvii</b>
<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Principais objetivos do trabalho .....	2
1.2. Metodologia de investigação .....	2
1.3. Estrutura do trabalho final de mestrado .....	3
1.4. Trabalho publicado .....	4
1.5. Motivação pessoal .....	4
<b>Capítulo 2: Revisão bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
2.1. Enquadramento energético .....	6
2.2. Biomassa .....	12
2.2.1. Propriedades .....	12
2.2.2. Processos de conversão da biomassa em energia .....	15
2.2.3. Liquefação de biomassa .....	16
2.2.3.1. Liquefação convencional (liquefação direta utilizando solventes) ...	17
2.2.3.2. Liquefação por meio de micro-ondas .....	18
2.2.3.3. Liquefação por ultrassonografia assistida .....	18
2.2.4. Produto obtido da liquefação da biomassa .....	19
2.2.5. Biomassa liquefeita empregue neste trabalho .....	20
2.2.5.1. Liquefação da biomassa .....	20
2.2.5.2. Caracterização do produto da liquefação .....	21
2.3. Eletrólise .....	22
2.3.1. Tecnologias de eletrólise da água .....	23
2.3.1.1. Eletrólise alcalina da água .....	23
2.3.1.2. Eletrólise PEM .....	23
2.3.1.3. Eletrólise SOE .....	24

2.3.1.4.	Tecnologia de eletrólise recente: AEM .....	26
2.3.2.	História da eletrólise .....	27
2.3.3.	Estado de arte da eletrólise da água .....	28
2.3.3.1.	Eléttodos .....	29
2.3.3.2.	Eletrocatalisadores .....	29
2.3.3.3.	Eletrólitos e aditivos.....	30
2.4.	Gás de síntese .....	31
2.4.1.	Tecnologias de produção do gás de síntese.....	32
2.4.1.1.	<i>Steam reforming</i> ou <i>reforming</i> do gás natural.....	32
2.4.1.2.	Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e gaseificação do carvão .....	33
2.4.1.3.	Co-eletrólise da água.....	35
2.4.1.4.	Aplicações do gás de síntese .....	35
2.5.	Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás de síntese .....	36
2.5.1.	Metano .....	38
2.5.2.	Metanol.....	39
2.5.3.	DME .....	40
2.6.	GreenSynFuel – O valor da sustentabilidade energética .....	42
2.6.1.	Estado de arte do projeto .....	43
<b>Capítulo 3: Breve descrição das técnicas de caracterização das amostras .....</b>		<b>46</b>
3.1.	Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier.....	46
3.2.	Microscopia eletrónica de varrimento com difração de elétrões .....	47
<b>Capítulo 4: Trabalho Experimental .....</b>		<b>49</b>
4.1.	Organização dos ensaios a realizar .....	49
4.2.	Reagentes e amostras utilizados .....	49
4.3.	Material e equipamentos utilizados .....	50
4.4.	Procedimento experimental .....	54
4.4.1.	Linha de trabalho 1 .....	54
4.4.2.	Linha de trabalho 2.....	55
4.4.3.	Ensaio em célula aberta.....	57
<b>Capítulo 5: Resultados experimentais e discussão .....</b>		<b>59</b>
5.1.	Recolha de resultados experimentais – Linha de trabalho 1 .....	59
5.1.1.	Ensaio com eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M .....	59
5.1.2.	Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita ....	61
5.1.3.	Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita ..	62
5.1.4.	Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita ..	63
5.1.5.	Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita ..	64

5.2.	Recolha de resultados experimentais - Linha de trabalho 2.....	65
5.2.1.	Ensaio de aquecimento da biomassa liquefeita .....	65
5.2.2.	Ensaio inicial de produção de gás de síntese.....	67
5.2.3.	Ensaio de produção de gás de síntese sem catalisador .....	68
5.2.4.	Ensaio de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.....	69
5.2.5.	Ensaio de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.....	71
5.2.6.	Ensaio de produção de gás de síntese com a amostra 3.....	72
5.2.7.	Ensaio de produção de gás de síntese com a amostra 4.....	73
5.2.8.	Ensaio com a amostra 2 e 1 g de catalisador de zeólito Y ultra estabilizado .....	74
5.2.9.	Ensaio com a amostra 2 e 2 g de catalisador de zeólito Y ultra estabilizado .....	74
5.3.	Tratamento de resultados – Linha de trabalho 1 .....	75
5.3.1.	Ensaio com o eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M .....	75
5.3.1.1.	Comparação do eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M .....	79
5.3.2.	Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita ....	81
5.3.2.1.	5 % de biomassa liquefeita: comparação da amostra 1 e 4 .....	83
5.3.3.	Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita ..	85
5.3.3.1.	10 % de biomassa liquefeita: comparação da amostra 1, 2 e 4 .....	87
5.3.4.	Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita ..	88
5.3.4.1.	12 % de biomassa liquefeita: comparação da amostra 1 e 4 .....	91
5.3.5.	Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita ..	92
5.3.5.1.	15 % de biomassa liquefeita: comparação da amostra 1 e 4 .....	94
5.3.6.	Comparação de todas as percentagens de biomassa .....	95
5.4.	Tratamento de resultados – Linha de trabalho 2.....	97
5.4.1.	Ensaio de aquecimento de biomassa.....	98
5.4.2.	Ensaio de produção de gás de síntese .....	98
5.4.3.	Ensaio de produção de gás de síntese sem catalisador .....	101
5.4.4.	Ensaio de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY....	104
5.4.5.	Ensaio de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY....	107
5.4.6.	Comparação das quantidades de catalisador para as diferentes temperaturas .....	110
5.4.7.	Comparação de amostras diferentes de biomassa liquefeita .....	113
5.4.7.1.	Amostra 3 .....	113
5.4.7.2.	Amostra 4 .....	116
5.4.8.	Ensaio com a amostra 2 e 1 g de catalisador de zeólito Y ultra estabilizado .....	118

5.4.9. Ensaio com a amostra 2 e 2 g de catalisador de zeólito Y ultra estabilizado .....	119
5.4.10. Análise segundo a estequiometria das possíveis reações .....	121
5.4.11. Análises por espectroscopia de infravermelho médio (FTIR) .....	126
5.4.12. Análises de microscopia eletrónica de varrimento (SEM-EDS).....	132
<b>Capítulo 6: Conclusões e perspectivas de trabalho futuro .....</b>	<b>137</b>
6.1. Conclusões.....	137
6.1.1. Ensaio em célula aberta.....	137
6.1.2. Linha de trabalho 1 .....	138
6.1.3. Linha de trabalho 2.....	138
6.2. Perspetivas de trabalho futuro .....	140
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>141</b>
<b>Referenciação de sites da internet .....</b>	<b>147</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>I</b>

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> - Esquema sintetizado da metodologia de investigação adotada .....	2
<b>Figura 2</b> - Ciclo das energias renováveis e não renováveis.....	6
<b>Figura 3</b> - Consumo total de energia no mundo (OCDE e não OCDE), no setor dos transportes, entre 2005 e 2035 .....	7
<b>Figura 4</b> - Consumo mundial de petróleo, no setor dos transportes e outros, entre 2007 e 2035.....	7
<b>Figura 5</b> - Reservas de petróleo mundiais existentes até 2015, expressas através da razão R/P.....	8
<b>Figura 6</b> - Consumo mundial das principais fontes de energia primária até 2015, em milhões de toneladas.....	8
<b>Figura 7</b> - Evolução do balanço energético nacional .....	9
<b>Figura 8</b> - Consumo de energia primária nacional por fonte energética.....	10
<b>Figura 9</b> - Evolução da dependência energética em Portugal, entre 2005 e 2015.....	10
<b>Figura 10</b> - Evolução do consumo e da produção mundial de energias renováveis, até 2015.....	11
<b>Figura 11</b> - Contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária em 2016, em Portugal .....	12
<b>Figura 12</b> - Celulose, hemicelulose e lignina em células de planta.....	13
<b>Figura 13</b> - Estrutura da cadeia molecular da celulose.....	14
<b>Figura 14</b> - Diferentes monómeros presentes na hemicelulose.....	14
<b>Figura 15</b> - Monómeros: álcool coniferílico (1), e álcool cumarílico (2) e álcool sinapílico (3).....	14
<b>Figura 16</b> - Processos de conversão de biomassa.....	15
<b>Figura 17</b> - Vias básicas de reação na liquefação da biomassa (Adaptado, Huang, 2015).....	16
<b>Figura 18</b> - Vantagens e desvantagens da água e dos solventes orgânicos como solventes na liquefação.....	17
<b>Figura 19</b> - Aplicações do produto de liquefação da biomassa.....	19
<b>Figura 20</b> - Procedimento de liquefação de cortiça e refinação dos produtos de reação .....	21
<b>Figura 21</b> - Espectro FTIR dos produtos de liquefação e extratos: A – Cortiça; B – Cortiça liquefeita; C – Extrato orgânico; D – Extrato aquoso. ....	21
<b>Figura 22</b> - Princípios de operação da eletrólise da água alcalina.....	23
<b>Figura 23</b> - Princípios de operação da eletrólise PEM.....	24

<b>Figura 24</b> - Princípios de operação da eletrólise SOE .....	25
<b>Figura 25</b> - Marcos históricos da eletrólise da água. ....	28
<b>Figura 26</b> - Representação esquemática das diferentes formas de produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos através do gás de síntese ..	32
<b>Figura 27</b> - Diagrama de blocos geral para produção de gás de síntese.....	34
<b>Figura 28</b> - Representação esquemática das várias aplicações do gás de síntese ....	36
<b>Figura 29</b> - Diagrama de produção de DME .....	42
<b>Figura 30</b> - Cadeia de valor da GSYF .....	43
<b>Figura 31</b> - Etapas de crescimento da tecnologia GSYF .....	43
<b>Figura 32</b> - Representação esquemática do projeto PAC 2020.....	44
<b>Figura 33</b> - Representação do espectro eletromagnético .....	46
<b>Figura 34</b> - Microscópio SEM utilizado na caracterização das amostras .....	48
<b>Figura 35</b> - Protótipo laboratorial, potência 100 W. ....	50
<b>Figura 36</b> - a) esquerda: eletrolisador; b) direita: elétrodos de aço utilizados. ....	51
<b>Figura 37</b> - Protótipo laboratorial.....	52
<b>Figura 38</b> - Analisadores portáteis.....	52
<b>Figura 39</b> - Reator de vidro. ....	53
<b>Figura 40</b> - Montagem da instalação utilizada nos trabalhos da linha 2.....	53
<b>Figura 41</b> - Representação esquemática da instalação de ensaios.....	54
<b>Figura 42</b> - Aspeto dos catalisadores utilizados. ....	56
<b>Figura 43</b> - Amostra de biomassa prensada em forma de disco sobre um eletrodo de aço.....	57
<b>Figura 44</b> - Biomassa liquefeita.....	58
<b>Figura 45</b> - Condensado. ....	58
<b>Figura 46</b> - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M. ....	77
<b>Figura 47</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M. ....	77
<b>Figura 48</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M. ....	77
<b>Figura 49</b> - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M. ....	78
<b>Figura 50</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M. ....	78
<b>Figura 51</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M. ....	79

<b>Figura 52</b> - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M.....	79
<b>Figura 53</b> - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M.....	80
<b>Figura 54</b> - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M.....	80
<b>Figura 55</b> - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	82
<b>Figura 56</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	82
<b>Figura 57</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	83
<b>Figura 58</b> - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4. ....	83
<b>Figura 59</b> - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4. ....	84
<b>Figura 60</b> - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4. ....	84
<b>Figura 61</b> - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	86
<b>Figura 62</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	86
<b>Figura 63</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	86

<b>Figura 64</b> - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita para a amostra 1, 2 e 4.....	87
<b>Figura 65</b> - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita para a amostra 1, 2 e 4. ....	87
<b>Figura 66</b> - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita para a amostra 1, 2 e 4. ....	88
<b>Figura 67</b> - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	89
<b>Figura 68</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	90
<b>Figura 69</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	90
<b>Figura 70</b> - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4. ....	91
<b>Figura 71</b> - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4. ....	91
<b>Figura 72</b> - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.....	91
<b>Figura 73</b> - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	93
<b>Figura 74</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	93
<b>Figura 75</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.....	93

<b>Figura 76</b> - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4 .....	94
<b>Figura 77</b> - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.....	94
<b>Figura 78</b> - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.....	95
<b>Figura 79</b> - Comparação do comportamento da intensidade de corrente para os ensaios com as diferentes amostras e diferentes percentagens de biomassa no eletrólito.....	96
<b>Figura 80</b> - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio para os ensaios com as diferentes amostras e diferentes percentagens de biomassa no eletrólito.....	96
<b>Figura 81</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, com duração de uma hora .....	99
<b>Figura 82</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com duração de uma hora.....	99
<b>Figura 83</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador. ....	102
<b>Figura 84</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador. ....	102
<b>Figura 85</b> - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador. ....	103
<b>Figura 86</b> - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador. ....	103
<b>Figura 87</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY .....	105

<b>Figura 88</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY .....	105
<b>Figura 89</b> - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY .....	106
<b>Figura 90</b> - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY .....	106
<b>Figura 91</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY .....	108
<b>Figura 92</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY .....	108
<b>Figura 93</b> - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY .....	109
<b>Figura 94</b> - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY .....	109
<b>Figura 95</b> - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para as diferentes quantidades de catalisador e temperatura .....	110
<b>Figura 96</b> - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para as diferentes quantidades de catalisador e temperaturas .....	111
<b>Figura 97</b> - Comparação do comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para as diferentes quantidades de catalisador e temperaturas .....	112
<b>Figura 98</b> - Comparação do comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para as diferentes quantidades de catalisador e temperatura .....	113

<b>Figura 99</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 2 e 3.....	114
<b>Figura 100</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 2 e 3.....	114
<b>Figura 101</b> - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 2 e 3.....	115
<b>Figura 102</b> - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 2 e 3.....	115
<b>Figura 103</b> - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 2 e 4.....	116
<b>Figura 104</b> - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 2 e 4.....	117
<b>Figura 105</b> - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 2 e 4.....	117
<b>Figura 106</b> - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 2 e 4.....	117
<b>Figura 107</b> - Comparação de comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, com os diferentes catalisadores e quantidades.....	119
<b>Figura 108</b> - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás, com os diferentes catalisadores e quantidades.....	120
<b>Figura 109</b> - Comparação do comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, com os diferentes catalisadores e quantidades .....	120
<b>Figura 110</b> - Comparação do comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para os diferentes catalisadores e quantidades. ....	120

<b>Figura 111</b> - Espectro FTIR da amostra A, correspondente à amostra inicial de biomassa liquefeita, antes de qualquer ensaio .....	128
<b>Figura 112</b> - Espectro FTIR da amostra B, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 150 °C sem catalisador.....	129
<b>Figura 113</b> - Espectro FTIR da amostra D, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 250 °C sem catalisador.....	129
<b>Figura 114</b> - Espectro FTIR da amostra Q, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 150 °C com 4 g de catalisador HY .....	130
<b>Figura 115</b> - Espectro FTIR da amostra O, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 300 °C com 2 g de catalisador HY .....	131
<b>Figura 116</b> - Resumo esquemático das análises FTIR.....	131
<b>Figura 117</b> - Micrografias SEM do zeólito Y, sem acidificação e calcinação.....	132
<b>Figura 118</b> - Espectro EDS do zeólito Y, sem acidificação e calcinação. ....	133
<b>Figura 119</b> - Micrografias SEM do zeólito Y, após o processo de acidificação e calcinação .....	133
<b>Figura 120</b> - Espectro EDS do zeólito Y, após o processo de acidificação e calcinação .....	134
<b>Figura 121</b> - Micrografias SEM da amostra sólida recolhida após o ensaio de produção do gás de síntese a 300 °C com 4 g de catalisador HY.....	134
<b>Figura 122</b> - Espectros EDS e respetiva imagem de SEM da amostra sólida recolhida após o ensaio de produção do gás de síntese a 300 °C com 4 g de catalisador HY .....	135
<b>Figura 123</b> - Espectros FTIR. A: liquefação por micro-ondas; B: liquefação por ultrassons; C: liquefação convencional; D: pó de cortiça .....	III
<b>Figura 124</b> - Espectro FTIR da amostra H, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 150 °C com 2 g de catalisador HY .....	IV
<b>Figura 125</b> - Espectro FTIR da amostra F, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 300 °C, sem catalisador.....	IV
<b>Figura 126</b> - Espectro FTIR da amostra J, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 200 °C, com 2 g de catalisador HY .....	IV
<b>Figura 127</b> - Espectro FTIR da amostra M, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 250 °C, com 2 g de catalisador HY .....	V
<b>Figura 128</b> - Espectro FTIR da amostra P, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 150 °C, com 4 g de catalisador HY .....	V
<b>Figura 129</b> - Espectro FTIR da amostra R, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 200 °C, com 4 g de catalisador HY .....	V

- Figura 130** - Espectro FTIR da amostra C, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 150 °C, sem catalisador .....VI
- Figura 131** - Espectro FTIR da amostra E, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 250 °C, com 4 g de catalisador HY .....VI
- Figura 132** - Espectro FTIR da amostra G, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 300 °C, sem catalisador. ....VI
- Figura 133** - Espectro FTIR da amostra I, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 150 °C, com 2 g de catalisador HY .....VII
- Figura 134** - Espectro FTIR da amostra L, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 200 °C, com 2 g de catalisador .....VII
- Figura 135** - Espectro FTIR da amostra N, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 250 °C, com 2 g de catalisador HY .....VII

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1</b> - Vantagens e desvantagens das tecnologias de eletrólise da água .....	25
<b>Tabela 2</b> - Vantagens e desvantagens da eletrólise alcalina AEM.....	27
<b>Tabela 3</b> - Reações que ocorrem durante a conversão do metano com vapor e/ou oxigênio .....	33
<b>Tabela 4</b> - Reações que ocorrem durante a gaseificação do carvão. ....	34
<b>Tabela 5</b> - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M e 1,2 M. ....	59
<b>Tabela 6</b> - Registo inicial e final do pH e condutividade para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M e 1,2M.....	60
<b>Tabela 7</b> - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita. ....	61
<b>Tabela 8</b> - Registo inicial e final do pH e condutividade nos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita. ....	62
<b>Tabela 9</b> - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita. ....	62
<b>Tabela 10</b> - Registo inicial e final do pH e condutividade nos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita. ....	63
<b>Tabela 11</b> - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M +12 % de biomassa liquefeita. ....	63
<b>Tabela 12</b> - Registo inicial e final do pH e condutividade nos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita. ....	64
<b>Tabela 13</b> - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita. ....	64
<b>Tabela 14</b> - Registo inicial e final do pH e condutividade nos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita. ....	65
<b>Tabela 15</b> - Registo de massas. ....	65
<b>Tabela 16</b> - Registo dos ensaios de aquecimento de biomassa. ....	65
<b>Tabela 17</b> - Registo dos ensaios de aquecimento de biomassa. ....	66
<b>Tabela 18</b> - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa nos ensaios de produção de gás de síntese.....	67
<b>Tabela 19</b> - Registo nos ensaios de produção de gás de síntese. ....	67
<b>Tabela 20</b> - Organização dos ensaios seguintes. ....	68
<b>Tabela 21</b> - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa nos ensaios sem catalisador. ....	68
<b>Tabela 22</b> – Registo nos ensaios sem catalisador. ....	69

<b>Tabela 23</b> - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa com 2 g de catalisador HY. ....	69
<b>Tabela 24</b> – Registo dos ensaios com 2 g de catalisador HY. ....	70
<b>Tabela 25</b> - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa com 4 g de catalisador HY. ....	71
<b>Tabela 26</b> – Registo dos ensaios com 4 g de catalisador HY. ....	72
<b>Tabela 27</b> - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa com a amostra 3. ....	72
<b>Tabela 28</b> – Registo do ensaio da amostra 3. ....	73
<b>Tabela 29</b> - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa com a amostra 4 e 4 g de catalisador HY.....	73
<b>Tabela 30</b> – Registo dos ensaios da amostra 4 e 4 g de catalisador HY. ....	73
<b>Tabela 31</b> - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa com 1 g de catalisador USY.....	74
<b>Tabela 32</b> – Registo do ensaio com 1 g de catalisador USY. ....	74
<b>Tabela 33</b> - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa com 2 g de catalisador USY.....	74
<b>Tabela 34</b> – Registo do ensaio com 2 g de catalisador USY. ....	74
<b>Tabela 35</b> - Ensaios de eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M. ....	75
<b>Tabela 36</b> - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita.....	81
<b>Tabela 37</b> - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita.....	85
<b>Tabela 38</b> - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita.....	88
<b>Tabela 39</b> - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita.....	92
<b>Tabela 40</b> - Densidades aparentes, de alguns dos ensaios, antes e após o ensaio. ...	95
<b>Tabela 41</b> - Ensaios de aquecimento da biomassa.....	98
<b>Tabela 42</b> - Densidade aparente obtida nos ensaios de produção de gás de síntese. ....	98
<b>Tabela 43</b> - Densidade aparente final para os ensaios de produção de gás de síntese.....	99
<b>Tabela 44</b> - Ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador. ....	101
<b>Tabela 45</b> - Densidade aparente final da biomassa e do condensado para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador. ....	102
<b>Tabela 46</b> - Ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.....	104
<b>Tabela 47</b> - Ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.....	105
<b>Tabela 48</b> - Ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.....	107
<b>Tabela 49</b> - Densidade aparente final nos ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.....	107

<b>Tabela 50</b> - Ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 3. ....	113
<b>Tabela 51</b> - Ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 3. ....	114
<b>Tabela 52</b> - Ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 4. ....	116
<b>Tabela 53</b> - Ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 4. ....	116
<b>Tabela 54</b> - Ensaios de produção de gás de síntese com 1 g de catalisador zeólito Y ultra estabilizado. ....	118
<b>Tabela 55</b> - Ensaios de produção de gás de síntese com 1 g de catalisador zeólito Y ultra estabilizado. ....	118
<b>Tabela 56</b> - ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador zeólito Y ultra estabilizado. ....	119
<b>Tabela 57</b> - Ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador zeólito Y ultra estabilizado. ....	119
<b>Tabela 58</b> - Outputs resultantes do estudo estequiométrico segundo as reações 39 e 41. ....	124
<b>Tabela 59</b> - Outputs resultantes do estudo estequiométrico segundo as reações 40 e 42. ....	125
<b>Tabela 60</b> - Identificação das amostras analisadas por espectroscopia de infravermelho médio. ....	127
<b>Tabela 61</b> - Dados de percentagens atômicas obtidas por EDS, para as várias análises realizadas. ....	136
<b>Tabela 62</b> - Tabela utilizada na análise dos espectros de FTIR (Costa, 2006). ....	II

## Lista de acrónimos

ACR	Ângelo Custodio Rodrigues, S.A.
ADEQ	Área Departamental de Engenharia Química
AEM	<i>Polimeric Anion Exchange Membrane</i>
AIE	Agência Internacional de Energia
BP	<i>British Petroleum</i>
BT	Baixa Tensão
CERENA	Centro de Ambiente e Recursos Naturais do Instituto Superior Técnico
CFC's	Clorofluorcarbonetos
CIS	<i>Centro de Innovaciones y Servicios de Ferrol</i>
CMP	Cimentos Macieira e Pataias
COMPETE	Programa Operacional Fatores de Competitividade
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
DME	Dimetil-éter
FER	Fontes de Energia Renováveis
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FT	<i>Fischer-Tropsch</i>
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho médio com Transformada de Fourier
GEE	Gases com Efeito de Estufa
GPL	Gás de Petróleo Liquefeito
GSYF	<i>GreenSynFuel</i>
ISEL	Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
ISQ	Instituto de Soldadura e Qualidade
IST	Instituto Superior Técnico
LEPABE	Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
MIR	Espetroscopia de infravermelho médio
MTBE	Éter metil <i>ter</i> -butílico
NIR	Espetroscopia de infravermelho próximo
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Economico
PCI	Poder Calorífico Inferior
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i>
PtG	<i>Power to Gas</i>

REA	Portal do Estado do Ambiente
SEM-EDS	Microscopia Eletrónica de varrimento com difração de eletrões
SOE	<i>Solid Oxide Eletrolysis</i>
SOEC's	<i>Solid Oxide Eletrolysis Cells</i>
UE	União Europeia
USY	Zeólito Y ultra estabilizado

## Lista de símbolos

$\% \text{CH}_4$	Percentagem volumétrica de metano no gás analisado
$\% \text{CO}$	Percentagem volumétrica de monóxido de carbono no gás analisado
$\% \text{CO}_2$	Percentagem volumétrica de dióxido de carbono no gás analisado
$\% \text{CO}_R$	Percentagem volumétrica de monóxido de carbono à saída do reator
$\% \text{H}_2 R$	Percentagem volumétrica de hidrogénio à saída do reator
$\% \text{O}_2$	Percentagem volumétrica de oxigénio no gás analisado
$\% \text{O}_{2E}$	Percentagem volumétrica de oxigénio no gás analisado à saída do eletrolisador
$\% \text{O}_{2R}$	Percentagem volumétrica de oxigénio no gás analisado à saída do reator
$\Delta H_{298}$	Variação da entalpia padrão a 298 K
$I$	Intensidade de corrente
$k_f$	Condutividade do eletrólito no final do ensaio
$k_i$	Condutividade do eletrólito no início do ensaio
$m_f$	Massa final da proveta
$m_i$	Massa inicial da proveta
$\text{pH}_f$	pH final do eletrólito
$\text{pH}_i$	pH inicial do eletrólito
$Q_{n\text{EH}_2}$	Caudal molar de hidrogénio à saída do eletrolisador
$Q_{n\text{EO}_2}$	Caudal molar de oxigénio à saída do eletrolisador
$Q_{nE}$	Caudal molar total à saída do eletrolisador
$Q_{nE\text{normalizado}}$	Caudal molar total normalizado à saída do eletrolisador
$Q_{nR \text{CH}_4\text{consumido}}$	Caudal molar de metano consumido
$Q_{nR \text{CO}_2}$	Caudal molar de dióxido de carbono à saída do reator
$Q_{nR \text{H}_2\text{consumido}}$	Caudal molar de hidrogénio consumido
$Q_{nR \text{CO}}$	Caudal molar de monóxido de carbono à saída do reator
$Q_{nR \text{injustificado}}$	Caudal de gases não justificados
$Q_{nR\text{CH}_4 \text{ a partir de H}_2}$	Caudal molar de metano derivado das reações
$Q_{nR\text{CH}_4 \text{ a partir de O}_2}$	Caudal molar de metano derivado das reações
$Q_{nR\text{CH}_4}$	Caudal molar de metano à saída do reator
$Q_{nR\text{H}_2}$	Caudal molar de hidrogénio à saída do reator
$Q_{nR\text{O}_2}$	Caudal molar de oxigénio à saída do reator

$Q_{nRO_2\text{consumido}}$	Caudal molar de oxigénio consumido
$Q_{nR}$	Caudal molar total à saída do reator
$Q_{nR\text{normalizado}}$	Caudal molar normalizado à saída do reator
$Q_v$	Caudal volumétrico total
$Q_{vE}$	Caudal volumétrico à saída do eletrolisador
$Q_{vEO_2}$	Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador
$Q_{vE\text{normalizado}}$	Caudal volumétrico total à saída do eletrolisador normalizado
$Q_{vR}$	Caudal volumétrico total à saída do reator
$Q_{vRCH_4}$	Caudal volumétrico de metano à saída do reator
$Q_{vR\text{normalizado}}$	Caudal volumétrico total à saída do reator normalizado
$Q_{vRO_2}$	Caudal volumétrico de oxigénio à saída do reator
$Q_{vRO_2\text{consumido}}$	Caudal volumétrico de oxigénio consumido
$T$	Temperatura
$t$	Tempo decorrido para encher de gás um dado volume da proveta
$t_{\text{recolha}}$	Tempo de recolha durante o ensaio
$V$	Tensão aplicada no eletrolisador
$V_{\text{condensado}}$	Volume de condensado recolhido
$V_{\text{liq final}}$	Volume de biomassa liquefeita recolhida
$Vol$	Volume medido na proveta (para calculo do caudal)
$\rho_{\text{aparente}}$	Densidade aparente

## Lista de Anexos

<b>Anexo A</b> – Tabela utilizada para a análise dos espectros de FTIR. ....	II
<b>Anexo B</b> – Espectro de FTIR de diferentes amostras de biomassa. ....	III
<b>Anexo C</b> – Espectros obtidos da análise das diferentes amostras. ....	IV

## Capítulo 1: Introdução

Os combustíveis fósseis são vitais para a satisfação das necessidades energéticas globais, representando 80% do consumo mundial de energia primária. Os cenários recentemente desenvolvidos, por exemplo, pela Agência Internacional de Energia, e pela empresa *British Petroleum* (BP), apontam para um crescimento contínuo da procura de combustíveis fósseis, num futuro próximo. Esses cenários combinam uma série de fatores, incluindo a procura, o desenvolvimento da tecnologia, suposições de acordos políticos para reduzir as emissões de gases com efeitos de estufa e as mudanças na capacidade de produção regional (*Mohr et al., 2015*).

Apesar desta dependência, as preocupações com as mudanças climáticas levaram a sociedade a procurar alternativas para reduzir as emissões de carbono. Para esse fim, muitos exigem uma mudança de paradigma na produção de energia a partir de combustíveis fósseis para as energias renováveis (*Lazkano, 2017*).

O presente trabalho de investigação visa, precisamente, a utilização de energias renováveis (solar ou eólica) no processo de eletrólise alcalina da água. Este processo tem como finalidade a produção de gás de síntese, uma mistura constituída essencialmente por hidrogénio e monóxido de carbono, através da eletrólise, com recurso a biomassa liquefeita como fonte de carbono, para uma posterior produção de bicomcombustíveis sintéticos. Uma componente inovadora deste trabalho é a utilização de um eletrolisador com um *design* diferente dos convencionais. Enquanto que, nos eletrolisadores tradicionais existe uma membrana de separação de gases, neste caso essa membrana não existe, não se verificando, portanto, a separação dos gases. No lado do cátodo ocorre a formação de hidrogénio pela reação característica, enquanto que do lado do ânodo ocorrem, não só a formação de oxigénio, mas também as reações de oxidação parcial e completa do carbono existente na biomassa liquefeita e que vai levar à formação de monóxido e dióxido de carbono. Estes últimos, misturados com o hidrogénio proveniente do cátodo, formam o gás de síntese. Este trabalho inclui ainda a utilização de um reator de vidro, também este com um *design* não convencional. Utilizando o protótipo da eletrólise alcalina da água, o gás obtido (constituído por hidrogénio e oxigénio) é introduzido no reator de vidro com biomassa liquefeita no seu interior. A mistura gasosa, ao entrar em contato com a biomassa, reage através de uma oxidação, originando o gás de síntese.

Esta breve introdução serve de enquadramento ao tema deste Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Química e Biológica, designado *Utilização de biomassa liquefeita na produção eletrolítica de gás de síntese*.

## 1.1. Principais objetivos do trabalho

O principal objetivo deste trabalho consistiu na produção eletrolítica de gás de síntese, com recurso a biomassa liquefeita como fonte de carbono. Para esse fim, realizaram-se diferentes ensaios. Inicialmente, apenas com recurso ao protótipo laboratorial de eletrólise, estudaram-se diferentes percentagens de biomassa liquefeita a adicionar ao eletrólito e assim procurar compreender o seu efeito no gás obtido. Posteriormente, com recurso ao protótipo laboratorial e ainda ao reator de vidro, também se realizaram ensaios de produção de gás de síntese. Neste caso, estudou-se a influência da temperatura na biomassa liquefeita. Por fim, estudou-se a capacidade catalítica de um zeólito Y acidificado e de um zeólito Y ultra estabilizado suportado em níquel.

## 1.2. Metodologia de investigação

De acordo com os objetivos traçados, foi delineada a seguinte metodologia de investigação, de modo a alcançar os objetivos propostos. A metodologia encontra-se sintetizada na figura 1.

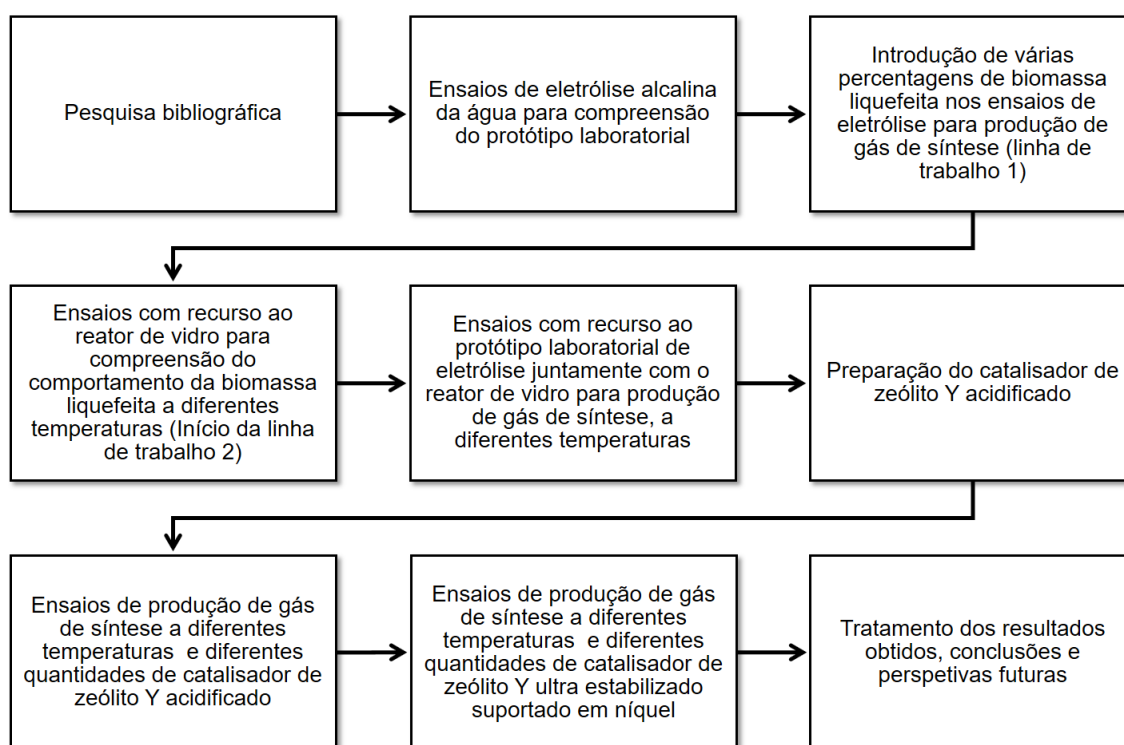


Figura 1 - Esquema sintetizado da metodologia de investigação adotada.

### 1.3. Estrutura do trabalho final de mestrado

Considerando os objetivos e a metodologia de investigação adotada, o Trabalho Final de Mestrado tem a seguinte estrutura:

Capítulo 1: Introdução e motivação pessoal – Neste capítulo é enunciado o enquadramento deste trabalho de investigação, bem como o seu objetivo, as metodologias seguidas e a sua estrutura.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica – A revisão da literatura tem como objetivo a consulta e recolha de informação pertinente relativa à área de investigação em geral. Assim, este capítulo abrange temas como o enquadramento energético, a biomassa e respetivos processos da sua conversão e, os produtos obtidos. A revisão do estado da arte relativamente à eletrólise, as suas tecnologias e a sua história, assim como das aplicações e estado de arte da tecnologia de obtenção do gás de síntese. É ainda referida a produção de combustíveis sintéticos a partir de gás de síntese. Por fim, é referido o projeto associado a este trabalho e as suas características principais.

Capítulo 3: Breve revisão das técnicas de caracterização das amostras – Neste capítulo é feito um pequeno resumo da descrição das técnicas de caracterização utilizadas ao longo do trabalho experimental de modo a entender o funcionamento de cada uma. Essas técnicas são a Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrónica de Varrimento com Difração de Elétrões (SEM-EDS).

Capítulo 4: Trabalho experimental – Neste capítulo são referidos os reagentes, os materiais e equipamentos utilizados e os vários procedimentos experimentais adotados.

Capítulo 5: Resultados e discussão – Este capítulo é constituído por uma breve abordagem experimental ao trabalho, a recolha dos resultados experimentais obtidos no Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), bem como, os resultados obtidos de análises realizadas no Instituto Superior Técnico. Encontra-se também o tratamento e discussão dos resultados referidos.

Capítulo 6: Conclusões e perspetivas futuras – As conclusões finais obtidas nas várias etapas do trabalho de investigação são aqui referidas e ainda algumas perspetivas de trabalho futuro.

#### 1.4. Trabalho publicado

No mês de novembro de 2017, entre os dias 15 e 17, decorreu no *Centro de Innovaciones y Servicios* (CIS) de Ferrol, na Galiza, o XXIII Encontro Galego-Português de Química, onde, numa arbitragem ibérica, o trabalho com o título *Utilização de biomassa liquefeita na produção eletrolítica de gás de síntese*, foi selecionado para ser apresentado oralmente pelo autor do presente trabalho.

- A. Gonçalves, L. Guerra, J., Rodrigues, J. Puna, J. Gomes, J. Bordado, “Utilização de biomassa liquefeita na produção eletrolítica de gás de síntese”, XXIII Encontro Galego-português de Química, *Centro de Innovaciones y Servicios* (CIS) de Ferrol (Espanha).

#### 1.5. Motivação pessoal

O tema de um trabalho de investigação, normalmente, é um assunto que se deseja provar ou desenvolver, e deve ser selecionado de acordo com os interesses do investigador. Mais ainda, o tema escolhido deve referir-se a um assunto pertinente, ou seja, atual e de interesse geral.

Como é sabido as necessidades energéticas em todo o mundo têm vindo a aumentar ao longo da história. É necessária a procura de novas alternativas energéticas. Estes assuntos relacionados com novas alternativas energéticas e de biocombustíveis sintéticos, para além de serem um tema atual, sempre me despertaram o interesse. Deste modo, no momento da escolha do Trabalho Final de Mestrado, tinha como ideia a seleção de um trabalho que fosse, de certo modo, inovador e ligado a estes temas da atualidade, que tanto e cada vez mais interesse despertam.

## Capítulo 2: Revisão bibliográfica

A energia tornou-se um fator crucial para a humanidade poder continuar o crescimento econômico e manter o alto padrão de vida, especialmente após a revolução industrial no final do século XVIII e início do século XIX (*Atabani et al., 2012*).

São inúmeras as fontes de energia disponíveis no nosso planeta, sendo que essas fontes se dividem em quatro tipos, **energia primária**, **energia secundária**, **energia final** e **energia útil** (*Portal da Energia, 2015*).

A energia primária corresponde aos recursos naturais existentes na terra, para produção de várias formas de energia secundária, nomeadamente, produtos intermediários na produção da energia final. Exemplos de energia primária são o petróleo, gás natural, carvão, água, vento, marés, geotérmica, urânio, madeira, etc.

A energia secundária são produtos petrolíferos como por exemplo o gasóleo, a gasolina, o querosene, o gás de petróleo liquefeito (GPL), coque, eletricidade, etc.

Como energia final considera-se o calor e a eletricidade distribuídos, os combustíveis líquidos e gasosos, etc.

A energia útil são o calor, a luz, o movimento, etc.

A classificação utilizada regularmente para descrever estas fontes de energia é conhecida como sendo **fontes de energia não renováveis** e **fontes de energia renováveis** (*Puna, 2014*).

As fontes de energia não renováveis têm recursos teoricamente limitados, sendo que esse limite depende dos recursos existentes no nosso planeta, como é o exemplo dos combustíveis fósseis.

Por outro lado, as fontes de energia renováveis, são aquelas em que a utilização e uso é renovável e pode ser mantido e aproveitado ao longo do tempo sem possibilidade de esgotamento dessa mesma fonte. Exemplos deste tipo de fonte são a energia eólica, solar, hídrica, geotérmica e biomassa (*Portal de Energia, 2015*).

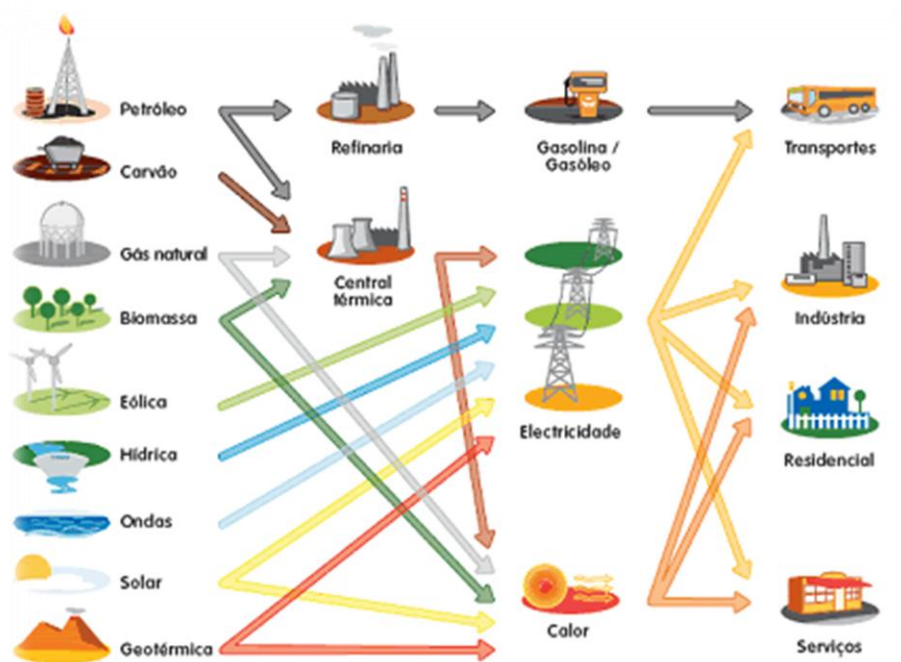
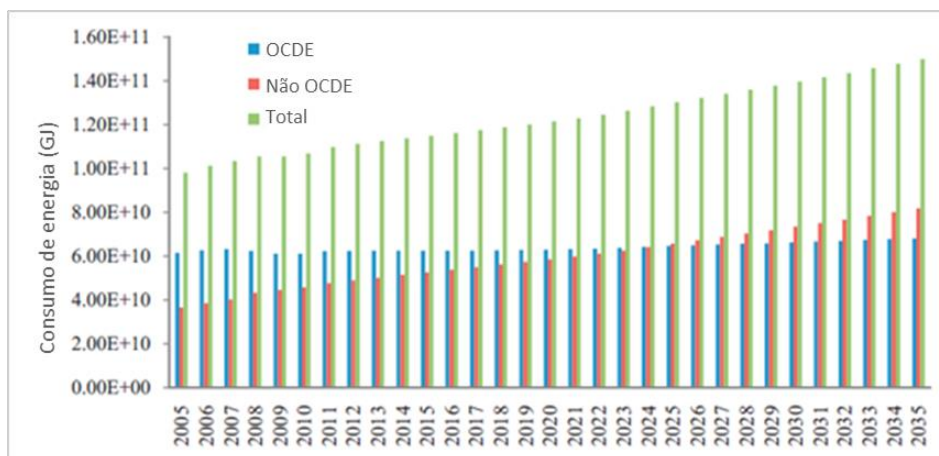


Figura 2 - Ciclo das energias renováveis e não renováveis (Portal da Energia, 2015).

## 2.1. Enquadramento energético

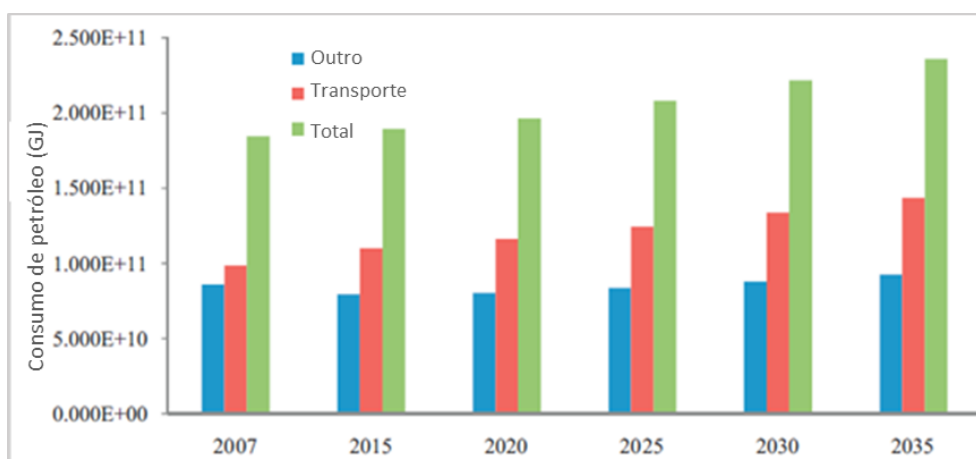
De acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia (AIE, 2016), em 2014 a procura mundial de energia aumentou, mas a um ritmo mais lento do que em 2013 (1,1% em comparação com 2,5%). Nos países não membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), a procura de energia aumentou 2,3%, enquanto que nos países da OCDE diminuiu 0,7% e manteve-se praticamente estável em 2015.

Ainda de acordo com a AIE o mundo precisará de 50% mais de energia em 2030 do que hoje, dos quais 45% serão representados pela China e pela Índia. Nos últimos 30 anos, o setor do transporte tem apresentado um crescimento constante especialmente devido ao número crescente de carros em todo o mundo. Estima-se que o uso de energia de transporte global deverá aumentar em média 1,8% ao ano de 2005 a 2035. Na figura 3 é apresentado o consumo total de energia nos transportes, entre 2005 e 2035, da OCDE e não-OCDE.



**Figura 3** - Consumo total de energia no mundo (OCDE e não OCDE), no setor dos transportes, entre 2005 e 2035.

Globalmente, o setor de transporte é o segundo maior setor de consumo de energia a seguir ao setor industrial. Acredita-se que este setor seja atualmente responsável por quase 60% da procura mundial de petróleo e será o setor de procura crescente de energia mais forte no futuro. Quase todo o consumo de energia de combustíveis fósseis no setor do transporte é de petróleo (97,6%), com uma pequena quantidade de gás natural. Entre 2006 e 2030, cerca de três quartos do aumento previsto da procura de petróleo deverá vir deste setor. Na figura 4 vê-se o consumo total de petróleo no mundo, no setor dos transportes e outros, entre 2007 e 2035 (*Atabani et al., 2012*).



**Figura 4** - Consumo mundial de petróleo, no setor dos transportes e outros, entre 2007 e 2035.

Pelas duas figuras anteriores é possível concluir que se prevê um aumento do consumo de energia no futuro. Contudo, segundo muitos especialistas conceituados em questões energéticas, a nível internacional, a Era do Petróleo está a acabar. O preço relativo continuará a subir e não serão as descobertas de novas jazidas que evitarão o recurso a energias alternativas (*Puna, 2014*).

Em seguida, apresentam-se alguns dados referentes ao panorama energético nacional e internacional.

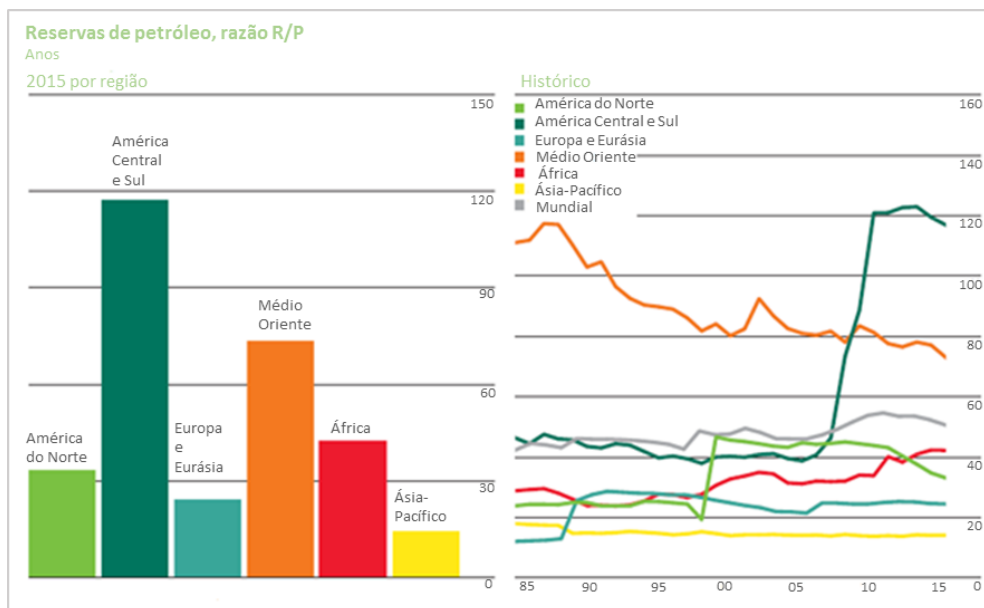


Figura 5 - Reservas de petróleo mundiais existentes até 2015, expressas através da razão R/P.

A figura 5 (*BP Statistical Review of World Energy, 2016*) mostra a distribuição das reservas petrolíferas pelo mundo, no ano de 2015, expressas através da razão R/P, que significa, o volume em barris de petróleo disponíveis, em função do consumo mundial. Os valores de R/P traduzem o número de anos que, com o atual consumo, essas reservas conseguem disponibilizar petróleo.

Na figura 6 (*BP Statistical Review of World Energy, 2016*) está representado o consumo mundial das principais fontes de energia.

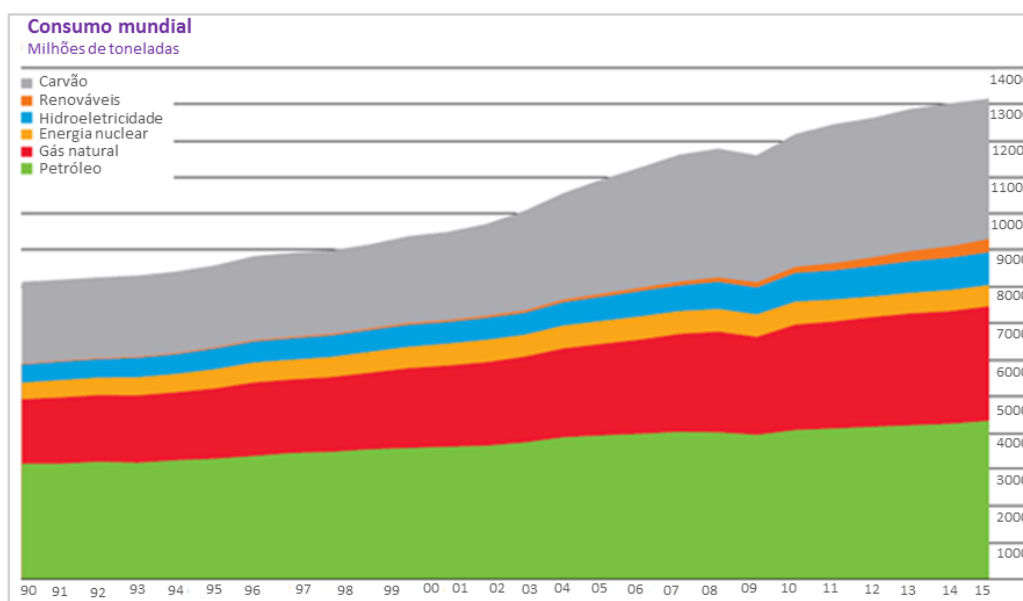
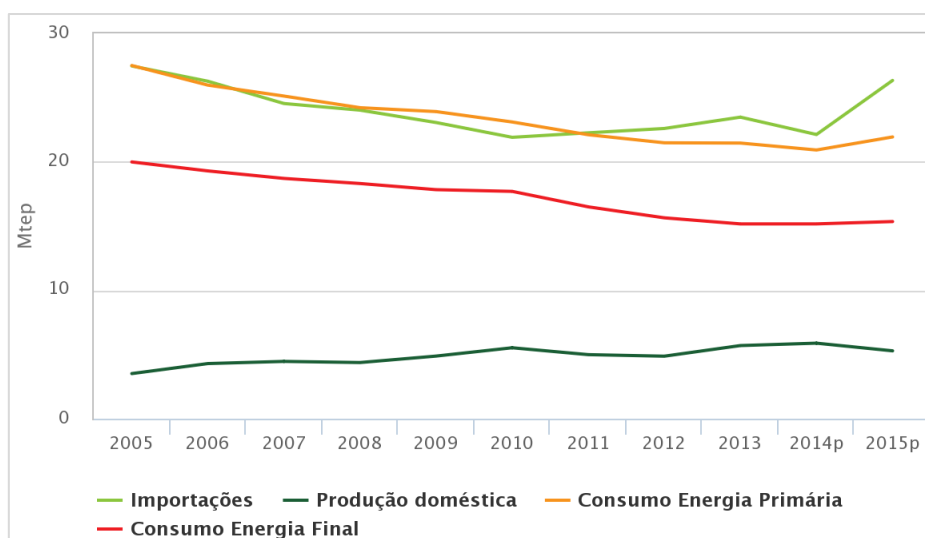


Figura 6 - Consumo mundial das principais fontes de energia primária até 2015, em milhões de toneladas.

O consumo mundial de energia primária cresceu abaixo de 1% em 2015, a taxa de crescimento mais lenta desde 1998. O crescimento foi inferior à média em todas as regiões, exceto na Europa e na Eurásia. Todos os combustíveis, exceto o petróleo e energia nuclear, cresceram abaixo das taxas médias. O petróleo, como referido anteriormente, continua a ser o combustível dominante a nível mundial e ganhou quota de mercado global pela primeira vez desde 1999, enquanto que a quota de mercado do carvão caiu para o nível mais baixo desde 2005. As energias renováveis representam um recorde de 2,8% do consumo global de energia primária (*BP Statistical Review of World Energy, 2016*).

Na figura 7 podemos ver que o balanço energético nacional continua a evidenciar o peso das importações de energia, que após uma diminuição em 2014 face ao ano anterior, voltam, em 2015, a registar uma subida. Neste mesmo ano, a produção doméstica sofreu uma ligeira diminuição face a 2014 (*REA, 2016*).



**Figura 7** - Evolução do balanço energético nacional (*REA, 2016*).

No que ao consumo de energia diz respeito, verificou-se que, em 2015, o consumo de energia final sofreu um ligeiro aumento relativamente a 2014, devido sobretudo ao aumento do consumo dos combustíveis rodoviários, gás natural e eletricidade. O consumo de energia primária também aumentou face a 2014, aumento que se deveu, fundamentalmente, aos acréscimos significativos nos consumos de carvão, cuja utilização cresceu nas centrais térmicas para produção de energia elétrica, e de gás natural, também a registar maior utilização no setor electroprodutor (*REA, 2016*).

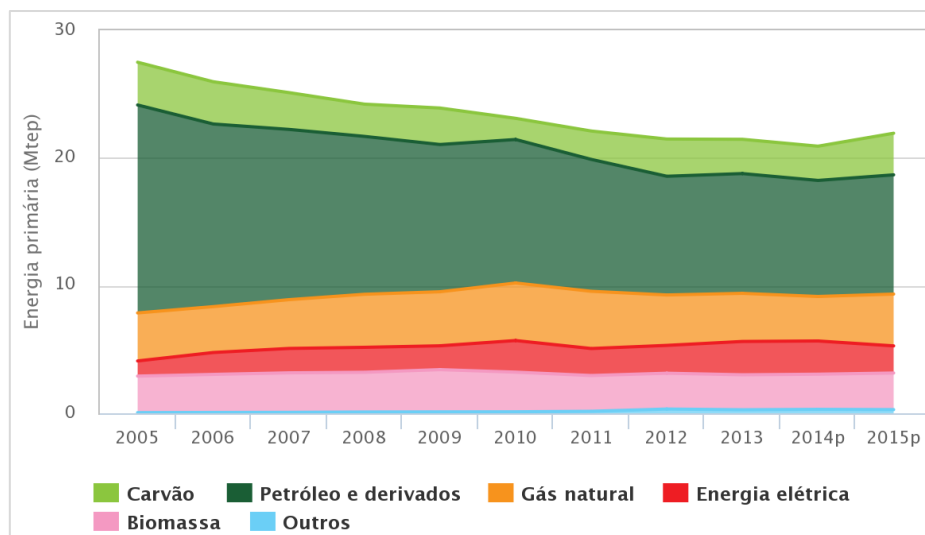


Figura 8 - Consumo de energia primária nacional por fonte energética (REA, 2016).

Da análise do consumo de energia primária, na figura 8, por fonte energética resulta que, muito embora se mantenha a tendência de diminuição do seu peso relativo, o petróleo e derivados permanecem a fonte energética mais utilizada, representando 42,6% do consumo de energia primária em 2015. Como segunda fonte energética mais utilizada seguiu-se o gás natural. Em terceiro lugar esteve o carvão, logo seguido da biomassa e energia elétrica (REA, 2016).

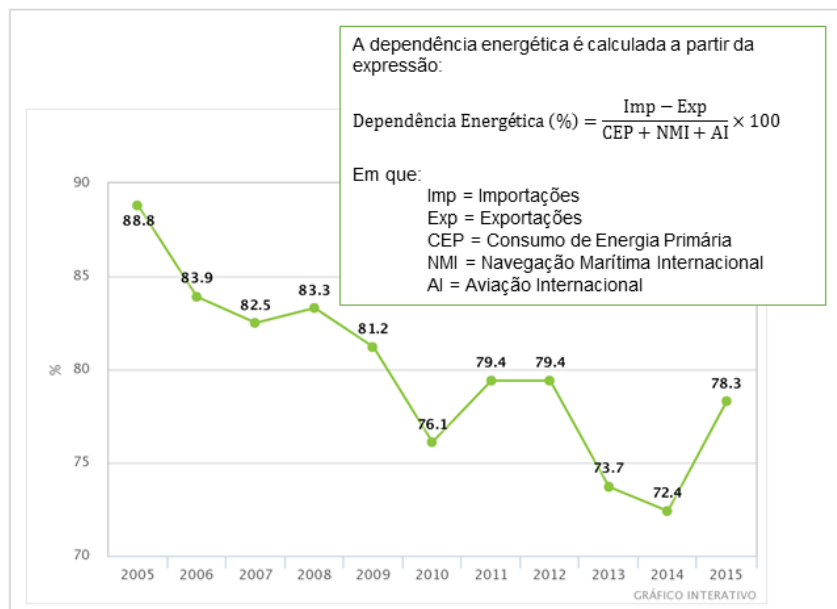


Figura 9 - Evolução da dependência energética em Portugal, entre 2005 e 2015 (adaptado de REA, 2016).

Após ter, em 2014, alcançado o valor mais baixo das últimas décadas, a dependência energética de Portugal voltou a aumentar em 2015, como se verifica na figura 9. O aumento registado foi devido sobretudo ao acréscimo de 14,2% no saldo importador dos produtos energéticos, ditado essencialmente pelo crescimento das

importações de carvão e gás natural, bem como pela redução de cerca de 20% na produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis (REA, 2016).

Face a este enquadramento energético, é possível verificar que ainda existe uma elevada dependência do petróleo, tanto a nível nacional como internacional. Assim, torna-se cada vez mais imperativo a procura de soluções energéticas alternativas para a diminuição desta dependência e conseqüentemente a diminuição da poluição provocada por esta utilização excessiva de combustíveis fósseis que como é sabido provoca um aumento dos gases com efeito de estufa (GEE). Para além do gás natural, a melhor solução será o aumento da utilização de energias renováveis, como por exemplo, hídrica, fotovoltaica, eólica, biomassa, etc.

A figura 10 (BP Statistical Review of World Energy, 2016) mostra a evolução mundial do consumo de energias renováveis.

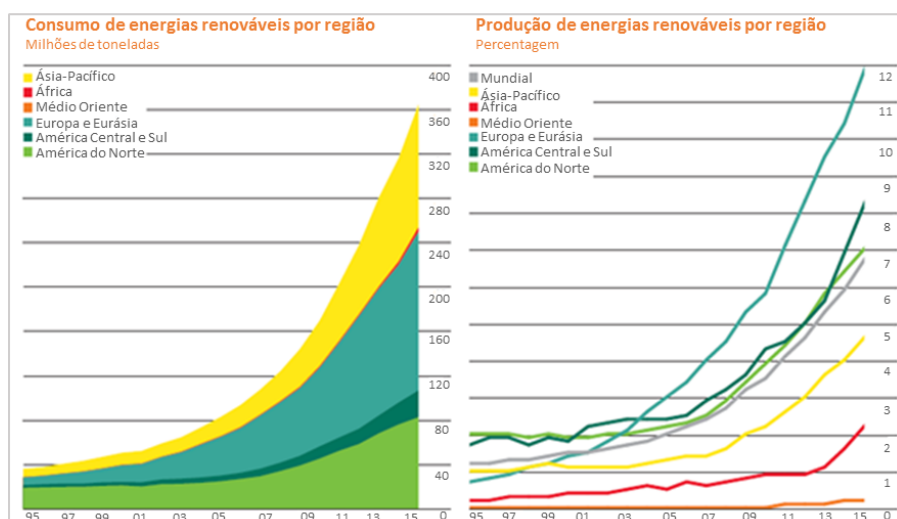
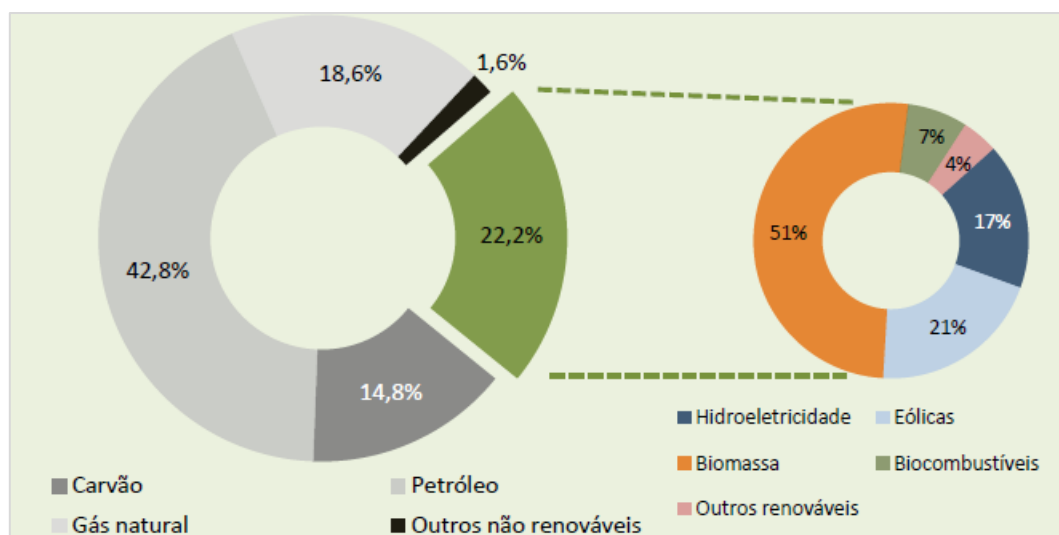


Figura 10 - Evolução do consumo e da produção mundial de energias renováveis, até 2015.

As energias renováveis cresceram 15,2%, ligeiramente abaixo da taxa de crescimento média de 10 anos, mas apresentam o maior incremento registado.

Na figura 11 (DGEG, 2016) apresenta-se o contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária, em Portugal, no ano 2016.



**Figura 11** - Contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária em 2016, em Portugal (DGE, 2016).

Em 2016, a contribuição das fontes de energia renováveis (FER) no consumo de energia primária foi de 22,2%. Os principais contributos para as FER, foram da biomassa com 51%, da eólica com 21% e da hidroeletricidade com 17%. Os biocombustíveis contribuíram com 7% para as FER.

A utilização da biomassa como fonte de energia renovável tem vindo a crescer nos últimos anos. Neste trabalho, é dado um enfoque na utilização da biomassa para produção de gás de síntese através da eletrólise. Como tal, nos capítulos que se seguem serão abordados temas como a biomassa, as suas propriedades e conversão em energia, a eletrólise da água e o seu estado de arte alcançado até ao momento e, o gás de síntese, mais em detalhe.

## 2.2. Biomassa

A grande procura de combustíveis fósseis aliada às crescentes preocupações sobre os efeitos das emissões de gases levaram a que as fontes alternativas de energia ganhassem mais atenção por todo o mundo. Em comparação com os combustíveis fósseis, a energia da biomassa tem inúmeras vantagens tais como a sua natureza renovável, a abundância relativa, baixa emissão de enxofre durante a combustão e fácil transporte e armazenamento. A biomassa é um recurso para a produção de combustíveis líquidos, gás sintético, hidrogénio, combustível sólido e produtos químicos (Mateus, 2016).

### 2.2.1. Propriedades

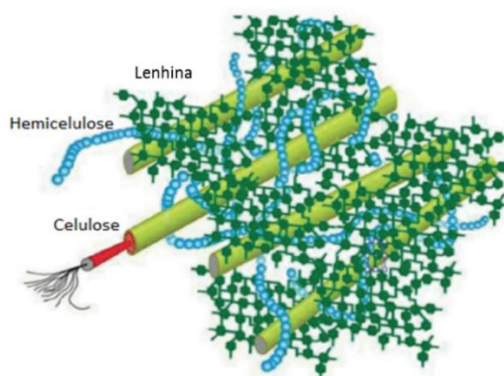
A biomassa consiste em matéria orgânica, quer de origem animal quer vegetal, que pode ser utilizada como fonte de energia. A seguir ao sol, a biomassa é uma das

mais antigas fontes de energia utilizada pelo Homem. A biomassa tem origem na fotossíntese, através da qual os produtores primários fixam o dióxido de carbono da atmosfera, utilizando a energia da radiação solar e o transformam na matéria que compõe as plantas. As plantas são um produto direto da fotossíntese. Durante este processo, o sol fornece, sob a forma de radiação, a energia de que as plantas necessitam para transformar a água, o dióxido de carbono e os minerais em oxigénio e açúcares. Os açúcares são compostos de carbono, oxigénio e hidrogénio que fornecem energia às plantas e aos animais que delas se alimentam (*Puna, 2014*).

Os tipos de biomassa sólida que podem ser utilizados para fornecer energia são:

- Resíduos, incluindo os resíduos florestais e os das indústrias da fileira florestal;
- Resíduos agrícolas e das indústrias agroalimentares, bem como os seus efluentes;
- Excreção animal proveniente das explorações pecuárias;
- Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos;
- Lamas de efluentes urbanos;
- Culturas energéticas, incluindo as culturas de curta duração.

No presente trabalho, foi utilizada biomassa liquefeita maioritariamente com origem em cortiça e estilha de eucalipto. Esta biomassa é conhecida como biomassa ligno-celulósica e é constituída tipicamente por celulose, hemicelulose e lenhina.



**Figura 12** - Celulose, hemicelulose e lignina em células de planta (Adaptado de Wang et. al., 2017).

A **celulose** é o polímero orgânico mais abundante na parede celular das células vegetais. É um polímero natural com unidades de D-glicose repetidas e um anel contendo seis átomos de carbono. Os três grupos hidroxilo em cada anel podem interagir entre eles formando ligações de hidrogénio intramoleculares e intermoleculares que conferem à celulose uma estrutura cristalina e a sua propriedade única de resistência mecânica e estabilidade química (*Dhyani, 2017*).

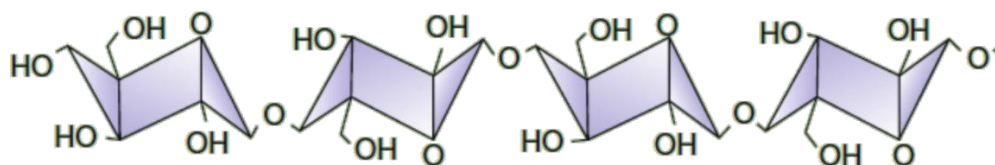


Figura 13 - Estrutura da cadeia molecular da celulose (Adaptado de Chen, 2014).

A **hemicelulose** envolve as fibras de celulose, tornando-se um elo de ligação entre a celulose e a lenhina. É um grupo heterogêneo de polissacarídeos ramificados. Os elementos estruturais da hemicelulose são os diferentes monómeros de glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e ácido glucurônico. O grau de polimerização da hemicelulose é de 50 a 200 monómeros, que é muito inferior ao da celulose. Enquanto a celulose possui uma estrutura cristalina resistente à hidrólise, a hemicelulose é amorfa, com pouca força física. É facilmente hidrolisada por ácidos ou bases diluídas, bem como por enzimas hemicelulósicas (*Dhyani, 2017*).

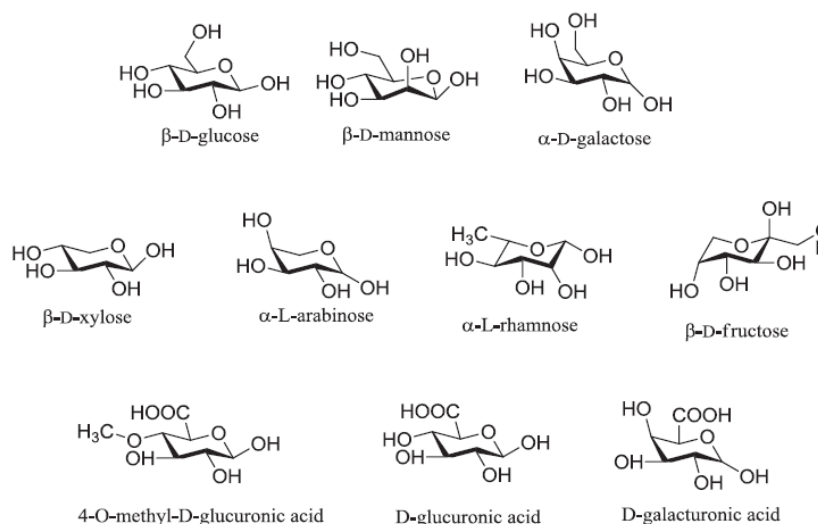


Figura 14 - Diferentes monómeros presentes na hemicelulose (Adaptado de Wang, 2017).

A palavra **lenhina** deriva da palavra latina *lignum* que significa madeira. Pode ser definida como um material amorfo e polifenólico resultante da polimerização enzimática desidrogenativa de três monómeros, nomeadamente o álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool cumarílico. A proporção dos diferentes monómeros existentes na construção da macromolécula da lenhina depende do tipo de madeira (*Kirk-Othmer, 1995*).

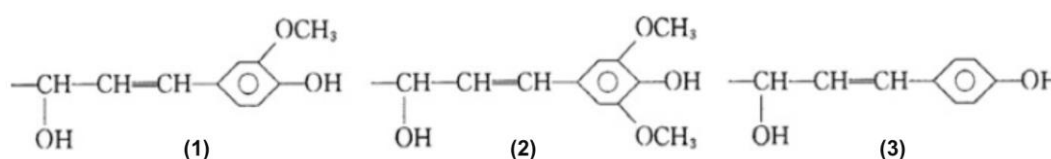


Figura 15 - Monómeros: álcool coniferílico (1), e álcool cumarílico (2) e álcool sinapílico (3) (Adaptado de Chen, 2014)

A lenhina está principalmente presente na camada externa das fibras e é responsável pela rigidez estrutural e mantém as fibras de polissacarídeos juntas. A percentagem de lenhina pode variar de 23 a 33% em madeiras macias e de 16 a 25% em madeiras duras. Para a biomassa lignocelulósica, a percentagem de lignina vai até aos 40% (Dhyani, 2017).

### 2.2.2. Processos de conversão da biomassa em energia

Os processos de conversão de biomassa existentes encontram-se esquematizados na figura seguinte. Normalmente, os mais utilizados são os processos de conversão termoquímica seguindo-se os de conversão bioquímica.

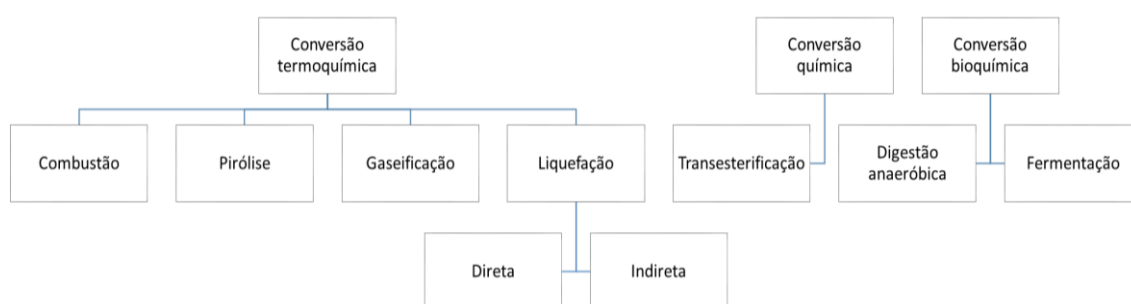


Figura 16 - Processos de conversão de biomassa.

Nos processos termoquímicos recorre-se a calor e, eventualmente, catalisadores para transformar polímeros de plantas em biocombustíveis e outros produtos químicos úteis. Pelo contrário, nos processos bioquímicos são utilizados enzimas e microrganismos para o mesmo propósito. A conversão de biomassa pela via bioquímica é muitas vezes considerada como uma tecnologia “madura” com pouca margem de melhoria. Em comparação com os processos bioquímicos, os termoquímicos ocorrem mais rapidamente, indo de alguns segundos a horas, enquanto que os bioquímicos podem demorar dias para ficarem completos (Dhyani, 2017).

O processo de **combustão** consiste num conjunto de reações exotérmicas. A energia armazenada nas ligações químicas de um combustível é convertida em energia térmica, por meio de um aquecimento a altas temperaturas com excesso de oxigénio. Esta energia pode ser utilizada em diferentes locais como indústrias ou instalações de produção de eletricidade. O combustível mais utilizado de biomassa é, normalmente, a madeira, mas já existe um grande interesse, por exemplo, em cascas, ramos, serradura e palha (Abuelnuor et al., 2014).

A **pirólise** é o termo dado à despolimerização térmica da matéria orgânica na ausência de oxigénio. É uma reação endotérmica, onde a biomassa é submetida a altas temperaturas. Dependendo das condições do processo, a pirólise pode ser classificada

em três categorias: pirólise rápida, pirólise intermediária e pirólise lenta. Este processo é utilizado na produção de carvão vegetal e na produção de combustíveis líquidos semelhante aos hidrocarbonetos (*Dhyani, 2017*).

A **gaseificação** é realizada por oxidação parcial do carbono contido na biomassa a altas temperaturas e utilizando uma quantidade controlada de um oxidante que pode ser ar, oxigênio puro ou vapor de água. A composição e propriedades do gás obtido dependem da biomassa utilizada como matéria prima, do tipo de gasificador e das condições de operação. Conforme se utiliza ar ou oxigênio puro, obtêm-se produtos diferentes. Se for utilizado ar obtêm-se um gás pobre que pode ser utilizado na produção de eletricidade e vapor de água. Caso se utilize oxigênio puro, obtêm-se o gás de síntese que pode ser transformado em combustível líquido (*Heidenreich, 2015*).

A **liquefação** da biomassa é frequentemente realizada a temperaturas mais baixas e pressões elevadas em água ou em solventes adequados. A biomassa é convertida em três produtos, isto é, bio óleo (produto alvo), uma fração de resíduo sólido e uma fração de gás (*Huang, 2017*).

Uma vez que na componente experimental deste trabalho de investigação se utiliza biomassa liquefeita, serão abordados, mais em detalhe, os processos de liquefação de biomassa bem como a biomassa utilizada nos ensaios.

### 2.2.3. Liquefação de biomassa

A liquefação é um método relativamente recente de conversão de biomassa em bio óleo. Nos últimos anos, os números de artigos publicados sobre este tema têm vindo a aumentar (*Huang, 2017*). Como tal, a liquefação de biomassa, em particular, de resíduos ligno-celulósicos, é um processo amplamente investigado e bem conhecido. De um modo geral, este processo consiste em três etapas principais: despolimerização seguida de decomposição e recombinação de biomassa a altas temperaturas. Concisamente, a biomassa é decomposta e despolimerizada em pequenos compostos. Estes compostos podem ser altamente reativos, portanto, a polimerização e a formação de bio óleo, gases e compostos sólidos é essencial. Além disso, os parâmetros críticos do processo, como temperatura, tempo de residência, o processo de re-polimerização, condensação e decomposição dos componentes das diferentes fases podem variar (*Gollakota, 2018*).

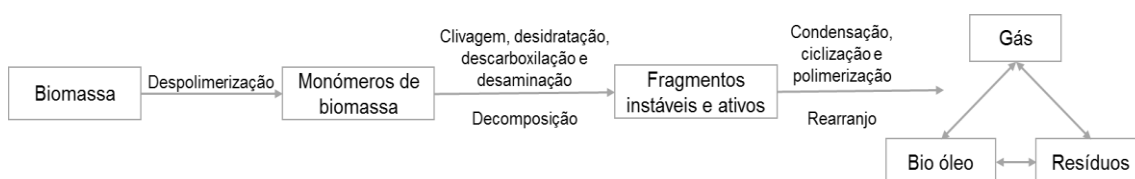


Figura 17 - Vias básicas de reação na liquefação da biomassa (Adaptado, Huang, 2015).

Nos últimos anos, os resíduos lenho-celulósicos, nomeadamente os subprodutos de cortiça, têm vindo a ser utilizados como matérias primas para a liquefação utilizando métodos como o convencional, por micro-ondas e ultrassonografia assistida (Mateus, 2016).

### 2.2.3.1. Liquefação convencional (liquefação direta utilizando solventes)

A principal diferença entre a tecnologia de liquefação e os restantes processos termoquímicos de conversão é a utilização de um solvente adequado como meio de reação durante o processo de liquefação. A liquefação de biomassa com os solventes adequados é um processo que pode ser integrado prospectivamente com condições otimizadas para produzir aditivos de combustível e produtos químicos de elevado valor em simultâneo (Huang, 2015).

Os solventes de liquefação são, normalmente, divididos em duas categorias: água e solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona, fenol, etc.). A liquefação de biomassa em diferentes solventes geralmente resulta em comportamentos de liquefação distintos. Isto, deve-se ao facto de a interação entre a biomassa e os diferentes solventes se dar de forma e intensidade diferentes. Deste modo, o solvente adotado deve reagir fortemente com a biomassa (Huang, 2017).

Na figura seguinte, são apresentadas as vantagens e desvantagens da utilização de água ou de solventes orgânicos na liquefação.

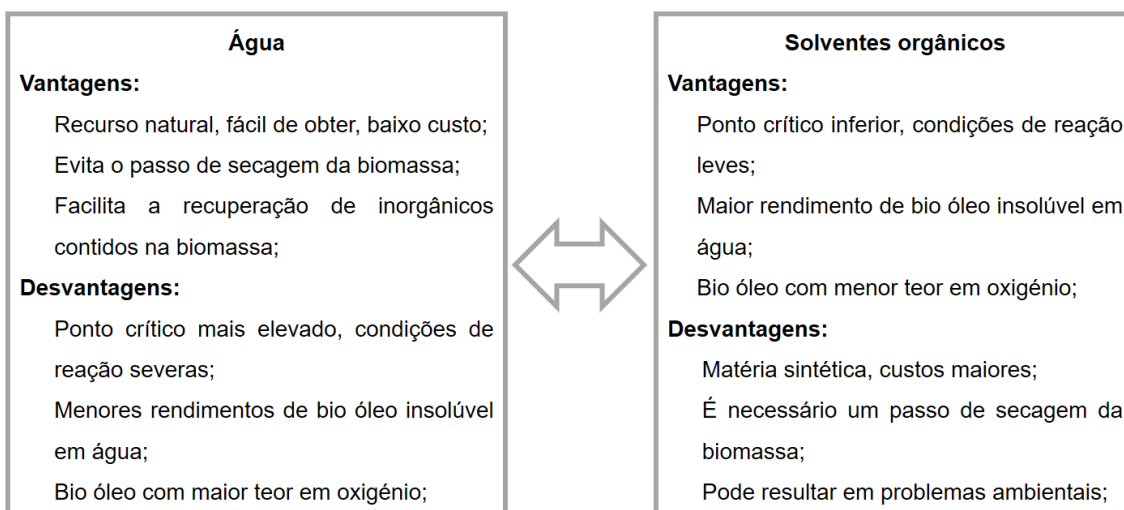


Figura 18 - Vantagens e desvantagens da água e dos solventes orgânicos como solventes na liquefação.

A água é o solvente mais utilizado na liquefação da biomassa. É um solvente barato, não polui o ambiente e facilita a recuperação e reciclagem das matérias inorgânicas contidas na biomassa na sua forma iónica. Mais importante ainda, empregar água como um reagente e, como meio de reação no processo de conversão da biomassa, eliminará o processo de secagem caro das matérias primas húmidas, o que

torna o meio de reação promissor para a liquefação da biomassa. No entanto, a liquefação de biomassa em água é acompanhada de muitas deficiências, como condições de operação desafiadoras, baixo rendimento de bio óleo insolúvel em água e baixos valores de aquecimento do bio óleo obtido (*Huang, 2015*).

A influência dos solventes é também diferente para cada tipo de biomassa. Em geral, para a liquefação de biomassa lenho-celulósica são utilizados três solventes, acetona, fenol e 1,4 – dioxano. Estes são os mais eficazes na liquefação de lenho-celulose. Além disso, a liquefação de lenho-celulose em solventes de alta polaridade ou alta capacidade de hidrogenação também terá uma maior eficiência (*Huang, 2017*).

### **2.2.3.2. Liquefação por meio de micro-ondas**

A irradiação por micro-ondas é uma alternativa bem conhecida ao aquecimento convencional. Num sistema de aquecimento por micro-ondas, a energia penetra e produz uma fonte de calor distribuída volumetricamente. O calor é assim gerado em todo o material e leva a uma taxa de aquecimento mais rápida e a uma cinética melhorada, em comparação com o aquecimento convencional. No entanto, o aquecimento por micro-ondas baseia-se na capacidade de um reagente ou substância específica absorver tal radiação e converte-la em calor a uma dada frequência. Como tal, também neste processo a escolha do solvente irá influenciar o comportamento da liquefação da biomassa (*Xie et al., 2016*).

### **2.2.3.3. Liquefação por ultrassonografia assistida**

Na procura de alternativas ao procedimento convencional, o aquecimento por micro-ondas foi usado na liquefação da madeira de forma eficiente e rápida. Também os líquidos iónicos provaram ser uma alternativa às abordagens padrão. Embora novas, mais simples, menos dispendiosas e igualmente eficazes, é necessário ampliar os processos. Uma fonte de energia eficiente para a conversão da biomassa lenho-celulósica em produtos despolimerizados compreende o uso de equipamentos de ultrassons. Esta tecnologia tem vindo a ser estudada para a liquefação da biomassa lenho-celulósica e conduzindo, geralmente, a melhores rendimentos e maiores taxas constantes (*Mateus et al., 2015*).

A sono química tem sido utilizada em vários processos químicos, físicos e biológicos. Ao longo da irradiação do meio, com alta frequência ultrassónica, as vibrações mecânicas são induzidas, sendo a energia necessária fornecida ao sistema. As ondas de pressão geradas por ultrassons podem quebrar a coesão de um líquido criando micro cavidades. Estas chamadas micro cavidades são de facto microbolhas que crescem e ficam instáveis. Uma vez que se tornam instáveis, elas colapsam

violentamente gerando temperaturas e pressões elevadas dentro da cavidade. Sob tais condições, os radicais livres são gerados juntamente com maior quantidade de energia. Na presença destes radicais, as grandes moléculas podem ser fragmentadas. O uso de ultrassom tem sido amplamente utilizado em reações envolvendo a hidrólise e clivagem de carboidratos, como amido, dextrano, derivados de celulose e outros polissacarídeos (Mateus *et al.*, 2015; Kunaver, 2012).

#### 2.2.4. Produto obtido da liquefação da biomassa

Atualmente, a liquefação tornou-se uma promissora tecnologia de “biomassa para óleo”. O principal produto obtido da liquefação da biomassa é o chamado bio óleo. Para além deste produto principal, é também obtido um subproduto que é um resíduo sólido denominado *biochar*. À medida que mais e mais atenção se concentra na produção de bio óleo, grandes quantidades de produtos de *biochar* precisam de ser descartados e reutilizados num futuro próximo. Durante os estudos realizados sobre a liquefação da biomassa, os investigadores geralmente prestam mais atenção ao produto líquido (bio óleo) e pouca atenção é dada ao produto sólido (*biochar*). No entanto, este subproduto pode ter aplicações como remediação de solos, captação de carbono e adsorventes para a remoção de poluentes. Até agora, a utilização principal do subproduto *biochar* é como adsorvente para a remoção de fenol, metais pesados e corantes (Huang, 2017).

O bio óleo obtido a partir da liquefação da biomassa apresenta algumas vantagens. Em primeiro lugar, tem características como a alta densidade energética, é de fácil armazenamento e transporte. Pode ser utilizado como combustível em motores, turbinas e em unidades de queima. Além disto, pode ser convertido em produtos de maior qualidade através de processos como o *cracking* catalítico, hidrogenação ou *steam reforming* (Durak, 2017).

Na figura 19, encontram-se esquematizadas as aplicações do produto de liquefação da biomassa.

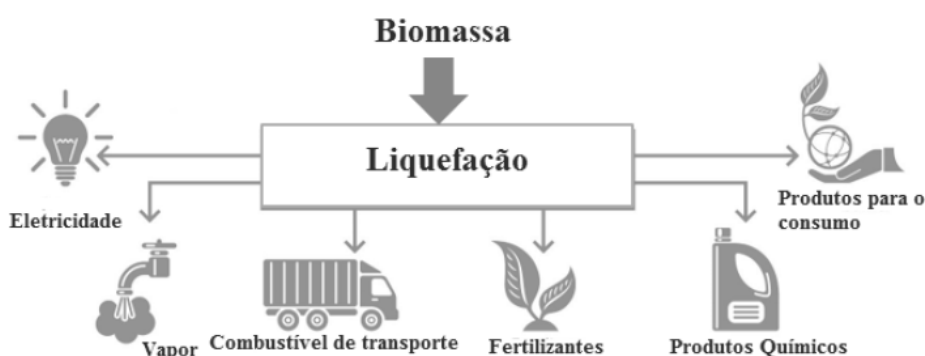


Figura 19 - Aplicações do produto de liquefação da biomassa (Adaptado de Moura, 2016).

### 2.2.5. Biomassa liquefeita empregue neste trabalho

Neste trabalho foi utilizada biomassa liquefeita com origem em cortiça e eucalipto. As várias amostras de biomassa liquefeita foram fornecidas pelo grupo de investigação (IST – CERENA/CMP/SECIL), que é constituído por alguns membros que desenvolveram o projeto QREN-COMPETE nº 30227 – ENERGREEN. Este projeto consiste na liquefação da biomassa para utilização como combustível em fornos de cimento e que levou ainda a uma patente nacional, nº 107942PT. A unidade piloto encontra-se em fase de testes na fábrica de Pataias, onde já foram utilizados diversos materiais para este processo, como por exemplo, biomassa de resíduos de desmatação, resíduos de cortiça, entre outros.

#### 2.2.5.1. Liquefação da biomassa

O procedimento utilizado para a liquefação da biomassa é descrito por *Mateus* e a sua equipa (2016). O pó de cortiça utilizado para os testes é resultante da operação de retificação de rolhas. Esta biomassa para a liquefação foi seca num forno a 120°C, até não existirem alterações de peso. Num reator de vidro foi feita a mistura dos solventes, 660 g de 2-etil-hexanol, 220 g de di-etilenoglicol e 33 g de catalisador ácido p-tolueno sulfónico com 220 g de pó de cortiça. A mistura foi aquecida e agitada a 160 °C, durante 90 minutos e após a liquefação, o reator foi deixado arrefecer à temperatura ambiente. A conversão foi gravimetricamente avaliada com base no teor de resíduo, ou seja, matéria prima que não reagiu. A mistura reacional foi diluída com acetona e depois filtrada e lavada com acetona e metanol. O filtrado foi evaporado a pressão reduzida, num evaporador rotativo, à temperatura de 40–50 °C, recuperando assim o bio óleo para posterior extração com água e respetiva análise. O resíduo sólido obtido foi seco num forno a 120 °C, até não se verificarem alterações de peso. O rendimento da liquefação foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Rendimento da liquefação (\%)} = \left(1 - \frac{M_R}{M_C}\right) \times 100 \quad (1)$$

Onde,  $M_C$  é a massa inicial de cortiça e  $M_R$  a massa de resíduo obtida.

Na figura 20, é apresentado um fluxograma do procedimento da liquefação.

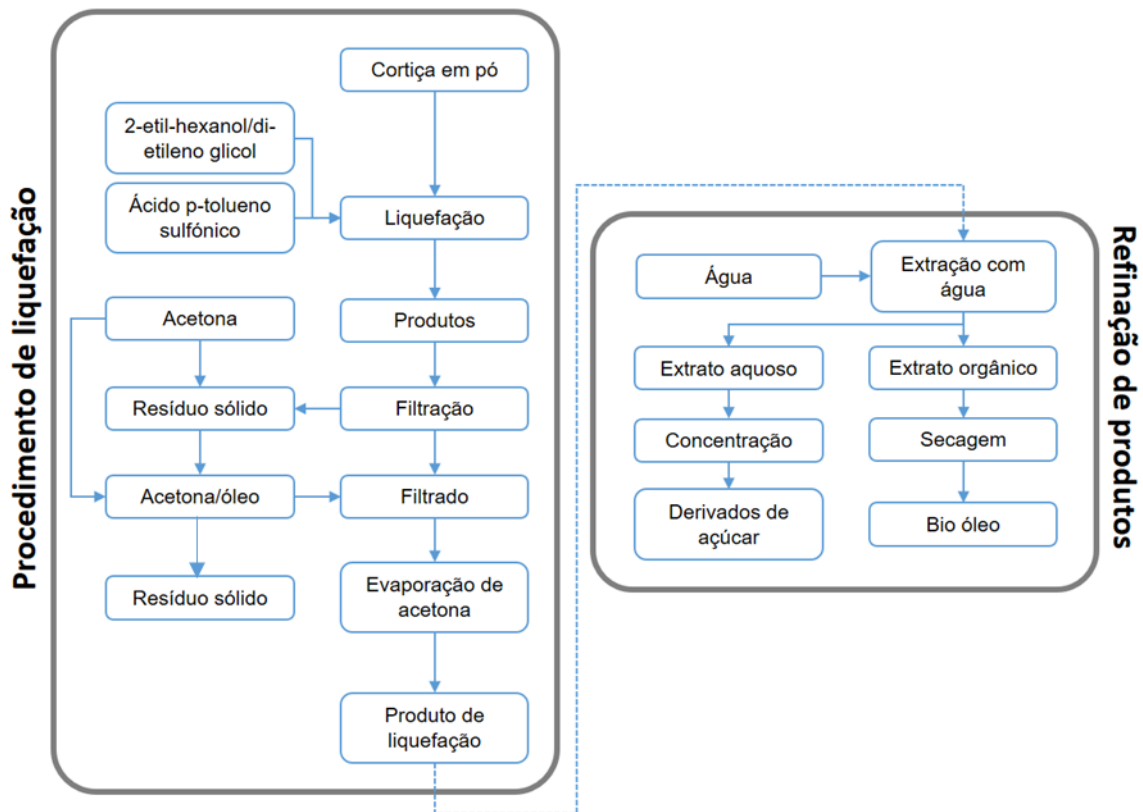


Figura 20 - Procedimento de liquefação de cortiça e refinação dos produtos de reação (Adaptado de Mateus, 2016).

### 2.2.5.2. Caracterização do produto da liquefação

Para se realizar a caracterização do produto obtido recorreu-se à análise dos espectros de absorção FTIR, para caracterizar cada extrato, bem como o produto bruto da reação e da matéria prima de partida. O objetivo desta análise é identificar os grupos funcionais presentes nos produtos obtidos. Na figura 21 apresenta-se o espectro obtido.

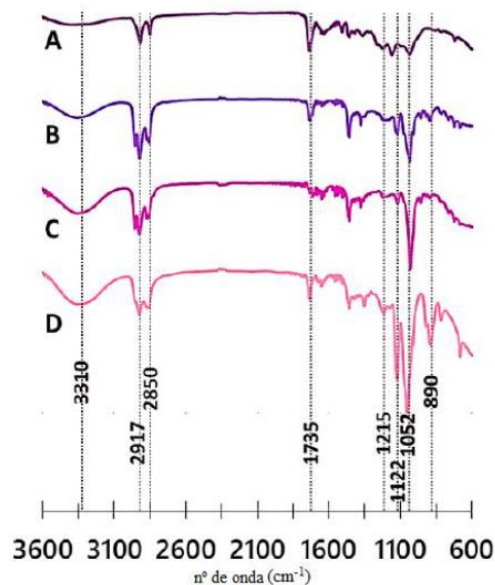


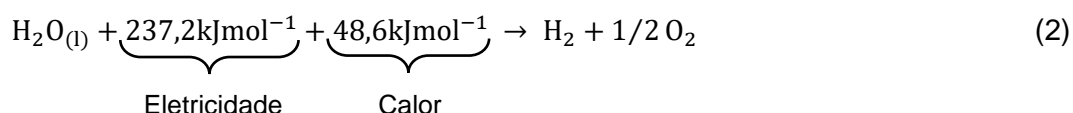
Figura 21 - Espectro FTIR dos produtos de liquefação e extratos: A – Cortiça; B – Cortiça liquefeita; C – Extrato orgânico; D – Extrato aquoso.

Observa-se uma forte vibração da ligação OH entre 3500 – 3000 cm<sup>-1</sup> e duas vibrações C-H em 2917 e 2850 cm<sup>-1</sup>. Claramente, no extrato aquoso, a banda *stretching* OH, a 3310 cm<sup>-1</sup>, é muito mais intensa que nos restantes espectros, o que indica que esta fração possui uma maior concentração em grupos OH. Esta observação confirma a presença de moléculas altamente funcionalizadas, como era esperado, uma vez que este extrato é polar, ou seja, contém mais grupos hidroxilo. Este facto, pode na verdade ser encarado como uma prova de que a maioria dos compostos oxidados foram removidos do extrato orgânico. A banda presente a 1735 cm<sup>-1</sup> é característica dos grupos éster, devido à extensão da vibração C=O que assinala a ocorrência de reações de esterificação entre os solventes e compostos de cortiça ou derivados.

Foram registados vários picos intensos na suposta região de impressão digital dos hidratos de carbono (683 – 1215 cm<sup>-1</sup>), da faixa espectral do infravermelho médio. Como esperado, esses picos são mais intensos no extrato aquoso uma vez que os hidratos de carbono estavam mais concentrados na amostra. Foi detetada a banda de absorção relacionada com a vibração da ligação C-O-H que derivou a partir da cadeia lateral de CH<sub>2</sub>OH, a 1215 cm<sup>-1</sup>, que é bastante comum em unidades de D-glucose. Além disso, pode ser identificada a 890 cm<sup>-1</sup> a extensão da ligação do anel assimétrico para fora do plano, que faz com que uma faixa equatorial de deformação da vibração C-H, ligação assimétrica resultante do C-H dos α e β - piranoses, seja então reconhecida. Outra banda a 1122 cm<sup>-1</sup> é característica da ligação C-O-C de éteres cíclicos, que também é bastante comum em hidratos de carbono, em particular, em unidades de piranoses. Por fim, a banda bem definida em 1052 cm<sup>-1</sup> é típica dos hidratos de carbono, com ligações C-O-C.

### 2.3. Eletrólise

O hidrogénio de alta qualidade pode ser produzido pela conversão eletroquímica de água em hidrogénio e oxigénio através de um processo conhecido como eletrólise da água (*Carmo et al., 2013*). A reação, com os valores de energia termodinâmica, que representa este processo é a seguinte:



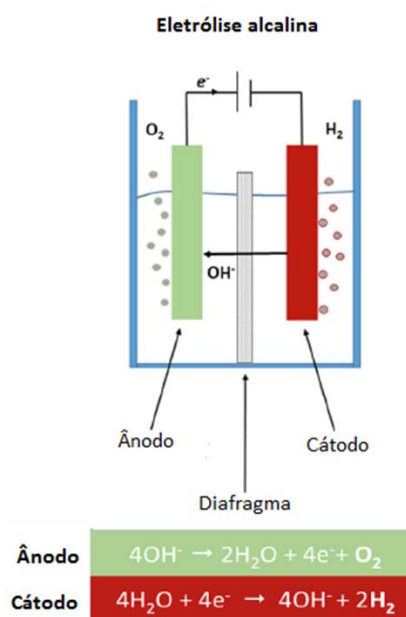
De um modo simples, a eletrólise da água é um processo que utiliza corrente elétrica que atravessa dois elétrodos, permitindo a dissociação da água em oxigénio (O<sub>2</sub>) e hidrogénio (H<sub>2</sub>) (*Guerra, 2014*).

### 2.3.1. Tecnologias de eletrólise da água

Dependendo do tipo de eletrólito e, portanto, do tipo de agente iônico ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) e da temperatura de operação, as três principais tecnologias de eletrólise são: eletrólise alcalina, eletrólise *PEM* (*Proton-exchange membrane*) e eletrólise *SOE* (*Solid Oxide Electrolysis*) (Sapountzi et al., 2017).

#### 2.3.1.1. Eletrólise alcalina da água

Durante a eletrólise alcalina a água é reduzida ao íon  $\text{HO}^-$  e a  $\text{H}_2$  no cátodo, enquanto que o  $\text{OH}^-$  é oxidado para formar o  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  no ânodo. No total, a água é dividida em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ . (Haug, 2017). Na figura 22 encontra-se um esquema representativo da eletrólise alcalina da água com as respectivas reações que ocorrem no ânodo e no cátodo. A reação global é a seguinte:



**Figura 22** - Princípios de operação da eletrólise da água alcalina (Adaptado de Sapountzi et. al., 2017).

O sistema de eletrólise alcalina é constituído por dois elétrodos imersos num eletrólito alcalino líquido, normalmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Os dois elétrodos são separados pelo diafragma, cuja função é manter os gases produzidos separados um do outro por uma questão de eficiência e segurança. O diafragma deve ser permeável aos iões de hidróxido e às moléculas de água (Carmo et al., 2013).

#### 2.3.1.2. Eletrólise PEM

Este conceito é conhecido como membrana de troca de protões ou membrana eletrolítica polimérica. Neste tipo de eletrólise, é utilizada uma membrana acídica como

eletrólito sólido em vez de um eletrólito líquido. A membrana vai conduzir os íons  $H^+$  do ânodo até ao cátodo e vai separar o hidrogénio do oxigénio (Vincent, 2018).

Na figura 23, encontra-se um esquema representativo da eletrólise PEM e as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, para a produção de oxigénio e hidrogénio, respetivamente, que levam à reação global de dissociação da água.

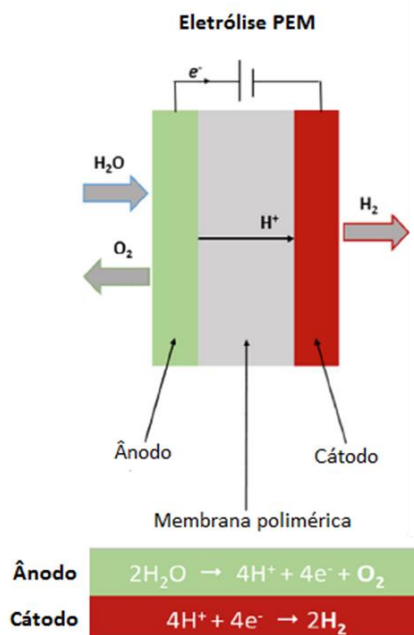


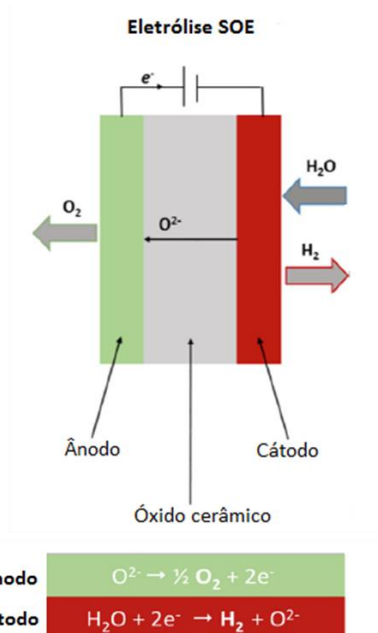
Figura 23 - Princípios de operação da eletrólise PEM (Adaptado de Sapountzi et. al., 2017).

A cinética da reação de produção de hidrogénio e oxigénio na eletrólise PEM é mais rápida do que na eletrólise alcalina devido à natureza ácida do eletrólito e à superfície metálica dos elétrodos (Vincent, 2018).

### 2.3.1.3. Eletrólise SOE

O eletrolisador utilizado por esta técnica é constituído por um eletrólito de cerâmica. A água é alimentada ao cátodo onde é reduzida a hidrogénio. Os íons  $O^{2-}$  passam pelo eletrólito até ao ânodo, onde se vão recombinar para a produção de oxigénio (Moçoteguy, 2013).

Na figura 24, encontra-se um esquema representativo da eletrólise SOE e as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, para a produção de oxigénio e hidrogénio, respetivamente, que levam à reação global de dissociação da água.



**Figura 24** - Princípios de operação da eletrólise SOE (Adaptado de Sapountzi et. al., 2017).

Os equipamentos utilizados neste tipo de eletrólise têm despertado o interesse não só por converterem energia elétrica em química, produzindo hidrogénio com alta eficiência, como pela sua flexibilidade química, ou seja, podem ser utilizados para a eletrólise de  $CO_2$  em  $CO$  e também na co eletrólise de  $H_2O/CO$  em  $H_2/CO$  (gás de síntese) (Carmo et al., 2013).

Estas tecnologias, como é normal, apresentam vantagens e desvantagens umas em relação às outras. Assim, na tabela 1 encontram-se esquematizadas as vantagens e desvantagens da utilização destas tecnologias.

**Tabela 1** - Vantagens e desvantagens das tecnologias de eletrólise da água (Sapountzi et al., 2017; Guerra, 2014).

TECNOLOGIA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Baixo custo;</li> <li>○ Relativamente estável;</li> <li>○ Tecnologia madura;</li> <li>○ Elevada durabilidade;</li> <li>○ Sem uso de metais nobres como elétrodos;</li> <li>○ Pressurizável;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Eletrólito corrosivo;</li> <li>○ Dinâmica lenta;</li> <li>○ Densidades de corrente baixas;</li> </ul>
PEM	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Combinação de eletrólise alcalina e PEM;</li> <li>○ Resposta rápida;</li> <li>○ Design compacto;</li> <li>○ Alta pureza de hidrogénio;</li> <li>○ Densidades de corrente elevadas;</li> <li>○ Pressurizável;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Baixa condutividade de OH em membranas poliméricas;</li> <li>○ Uso de metais nobres como elétrodos;</li> <li>○ Custo de investimento elevado;</li> <li>○ Baixa durabilidade;</li> <li>○ Eletrólito corrosivo;</li> </ul>

**Tabela 1 (cont.)** - Vantagens e desvantagens das tecnologias de eletrólise da água (Sapountzi et al., 2017; Guerra, 2014).

TECNOLOGIA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
SOE	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Cinética melhorada;</li> <li>○ Baixo custo;</li> <li>○ Produção direta de gás de síntese;</li> <li>○ Alta eficiência;</li> <li>○ Sem uso de metais nobres como elétrodos;</li> <li>○ Densidades de corrente elevadas;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Elétrodos mecanicamente instáveis;</li> <li>○ Problemas de segurança: vedação inadequada;</li> <li>○ Complexa gestão do calor;</li> <li>○ Durabilidade desconhecida;</li> </ul>

Existem ainda problemas de tecnologia e custos associados às tecnologias de eletrólise convencional. Por exemplo, durante a eletrólise, o oxigénio produzido no ânodo, muitas vezes fica em contacto com o ar. O eletrólito líquido, como KOH, é sensível ao CO<sub>2</sub> presente no meio ambiente; os iões hidroxilo reagem com o CO<sub>2</sub> e forma-se K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Vincent, 2018):



A formação do K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reduz a performance da eletrólise alcalina. Isto é devido a vários fatores (Vincent, 2018):

- Esta reação reduz o número de iões hidroxilo, que são necessários para a reação anódica;
- Também reduz a condutividade iónica do eletrólito devido à modificação da composição eletrolítica;
- O K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> precipita nos poros da camada de difusão do gás, bloqueando a transferência de iões;

Portanto, o desempenho geral da eletrólise é reduzido devido ao uso do KOH como eletrólito. Por outro lado, embora a eletrólise PEM seja eficiente, a membrana que normalmente se utiliza (Nafion) é altamente ácida, o que vai limitar a escolha do material catalítico adequado aos metais nobres. Estas membranas, são extremamente caras e a sua condutividade é reduzida pela libertação de impurezas da água de alimentação no compartimento do cátodo (Vincent, 2018).

#### 2.3.1.4. Tecnologia de eletrólise recente: AEM

Ao longo dos últimos anos, tem vindo a ser desenvolvida uma nova membrana para aplicações em sistemas eletroquímicos, AEM (*Polimeric Anion Exchange Membrane*). Estas oferecem benefícios para a eletrólise PEM e eletrólise alcalina, e

ainda para células de combustível. A principal diferença entre a eletrólise alcalina e AEM é a substituição do diafragma convencional por um AEM. A eletrólise AEM oferece várias vantagens (*Vincent, 2018*):

- É utilizado um catalisador de metal de transição em vez de um metal nobre;
- A água destilada ou uma solução alcalina de baixa concentração pode ser utilizada como eletrólito, em vez de KOH;
- A membrana que contém grupos de permuta de iões amónio, que é utilizada na eletrólise AEM, é menos dispendiosa do que as membranas à base de Nafion;
- A interação do CO<sub>2</sub> e a AEM é baixa devido à ausência de iões metálicos;
- Além disso, a ausência de um eletrólito líquido corrosivo, oferece vantagens como a ausência de vazamento, estabilidade volumétrica, facilidade de manuseamento e redução do tamanho e peso do eletrolisador.

De um modo geral, esta tecnologia é de baixo custo e altamente estável para a produção de hidrogénio.

Contudo, a eletrólise AEM é uma tecnologia ainda em desenvolvimento. Muitas organizações e universidades estão ativamente envolvidas na pesquisa sobre esta tecnologia, em grande parte, devido ao seu baixo custo e alto desempenho que oferece. Em comparação com as tecnologias convencionais, são poucos os artigos de pesquisa publicados sobre este tema, sendo que ainda é necessário realizar estudos, por exemplo, ao nível da eficiência energética e do catalisador (*Vincent, 2018*).

Na tabela 2, encontram-se as vantagens e desvantagens desta nova tecnologia (*Vincent, 2018*).

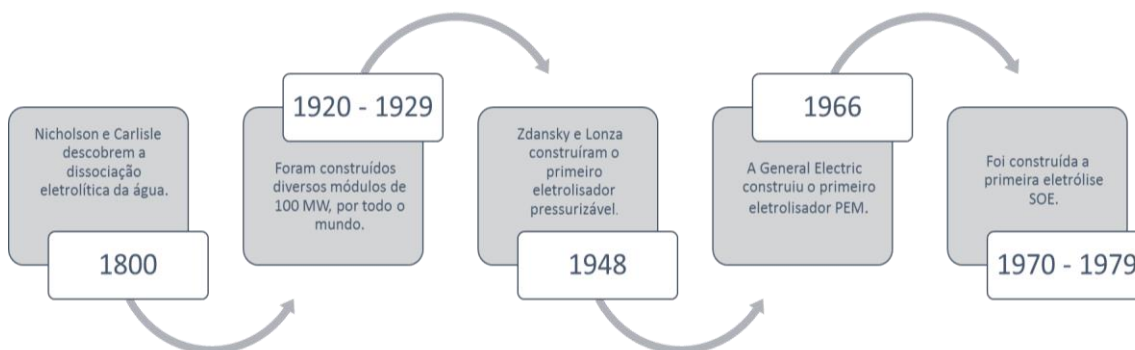
**Tabela 2** - Vantagens e desvantagens da eletrólise alcalina AEM.

TECNOLOGIA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
AEM	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Catalisador de metal não nobre;</li> <li>○ Eletrólito não corrosivo;</li> <li>○ Design de célula compacta;</li> <li>○ Baixo custo</li> <li>○ Ausência de vazamento;</li> <li>○ Alta pressão de operação;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Ainda em escala de laboratório;</li> <li>○ Baixas densidades de corrente;</li> <li>○ Durabilidade;</li> <li>○ Degradação da membrana;</li> <li>○ Carga excessiva de catalisador;</li> </ul>

### 2.3.2. História da eletrólise

Desde a descoberta do fenómeno da divisão eletrolítica da água em hidrogénio e oxigénio, há cerca de 200 anos, até ao desenvolvimento de várias versões de técnicas industriais para satisfazer a procura de hidrogénio, o desenvolvimento da eletrólise tem

passado por diversos pontos de referência. Alguns desses marcos históricos encontram-se esquematizados na figura 25 (Zeng, 2010).



**Figura 25** - Marcos históricos da eletrólise da água.

Foram estes eventos, aqui demonstrados, que permitiram o desenvolvimento desta tecnologia. De um modo geral, os desenvolvimentos ocorridos podem ser organizados em quatro etapas, descritas de seguida (Zeng, 2010).

Entre **1800 e 1929**, após a descoberta da eletricidade, observou-se o fenómeno da eletrólise da água. Por curiosidade, o fenómeno foi estudado e finalmente foram identificados os gases produzidos como sendo o hidrogénio e o oxigénio.

De **1920 até 1970**, a tecnologia foi-se tornando mais madura e industrializada para a produção de hidrogénio para fins industriais como a produção de amónia e para a refinação de petróleo.

Desde **1970 até à atualidade**, foram desenvolvidas sistemáticas inovações para promover a eficiência do processo da eletrólise da água, devido à pressão ambiental e ao receio da escassez energética. Os avanços na exploração espacial levaram ao desenvolvimento da tecnologia de eletrólise por PEM. Também as necessidades por parte das forças militares conduziram ao desenvolvimento do processo de eletrólise da água pressurizado para aplicação em submarinos.

Atualmente, existe um crescente desenvolvimento no que diz respeito à inclusão de energias renováveis no processo de eletrólise da água para armazenamento e distribuição de energia em comunidades de acesso remoto, permitindo tornar o processo economicamente competitivo.

### 2.3.3. Estado de arte da eletrólise da água

Vários estudos têm vindo a ser desenvolvidos para o desenvolvimento da eletrólise da água. Atualmente, as tendências de pesquisa visam vários aspetos, incluindo elétrodos, eletrólitos e eletrocatalisadores. Estes esforços de pesquisa, não são apenas significativos para o desenvolvimento da eletrólise da água, mas também para os fundamentos da eletroquímica (Stolten, 2016).

### 2.3.3.1. Eléttodos

Existem vários metais usados e sugeridos para utilizar como elétrodos. A escolha destes metais requer: atividade máxima, alta resistência à corrosão e sobretensão mínima. Nas células de eletrólise convencional, os metais nobres, como platina e ouro, são os melhores materiais para o cátodo. No entanto, como são materiais dispendiosos, os metais de transição foram testados como substituintes para os metais nobres (*Chakik, 2017*).

Assim sendo, na eletrólise o material de eléttodo mais utilizado é o níquel devido à sua estabilidade e atividade favorável. No entanto, a desativação ocorre em vários materiais de elétrodos, mesmo no níquel. O mecanismo de desativação dos elétrodos de níquel é a formação de uma fase de hidreto de níquel na superfície do eléttodo devido à alta concentração de hidrogénio. Uma alternativa para resolver este problema é o revestimento de ferro que vai impedir a formação da fase de hidreto de níquel e, portanto, evitar a desativação do eléttodo. Outra alternativa, que também permite desacelerar a desativação do níquel, durante a produção de hidrogénio, são as espécies de vanádio dissolvidas. A adição de ferro a óxidos de molibdénio/manganês promove a estabilidade dos elétrodos e a adição de apenas ferro também promove a eficiência na produção de oxigénio no ânodo. Em comparação com os metais separados a funcionarem como cátodo, a adição de ligas metálicas de molibdénio e platina também apresentam uma evolução na eficiência da eletrólise (*Stolten, 2016*).

Assim, a chave para melhorar e estabilizar a atividade dos elétrodos é a adição de eletrocatalisadores (*Stolten, 2016*).

### 2.3.3.2. Eletrocatalisadores

Até determinado ponto, o próprio eléttodo é um catalisador que vai afetar a energia de ativação da reação eletroquímica. No entanto, o revestimento do eléttodo com uma camada mais estável e ativa é frequentemente utilizado. Semelhantes aos catalisadores, os eletrocatalisadores facilitam a transferência de carga ou a reação química, reduzindo a energia de ativação da reação (*Stolten, 2016*).

O dióxido de ruténio é um exemplo dos materiais dopados normalmente utilizados como eletrocatalisadores pois exibem uma elevada atividade na produção de oxigénio.

A microestrutura dos elétrodos também tem vindo a ser estudada, tendo-se obtido resultados interessantes como, por exemplo, o encapsulamento de nanopartículas de NiAl ou NiZn numa camada de níquel, sendo posteriormente, o alumínio (Al) ou o zinco (Zn) dissolvidos na solução de eletrólito, garantindo assim uma elevada área superficial (*Stolten, 2016* e *Guerra, 2014*).

### 2.3.3.3. Eletrólitos e aditivos

A maioria dos eletrolisadores comerciais utilizam soluções alcalinas, hidróxido de sódio ou potássio, como eletrólito. Vários estudos têm sido realizados em torno da concentração do eletrólito, a influência da temperatura e condutividade (*Stolten, 2016* e *Guerra, 2014*).

O consumo de energia na eletrólise é significativamente reduzido pela adição de aditivos, como os líquidos iônicos. Estes líquidos são compostos orgânicos que à temperatura ambiente se encontram no estado líquido e são unicamente constituídos por cátions e aniões possuindo assim uma elevada condutividade iônica. Um exemplo da utilização de líquidos iônicos como eletrólito para a produção de hidrogénio foi um estudo realizado por *Endres e Abedin*, em 2006. No seu estudo, conseguiram obter eficiências superiores a 94,5%, utilizando um líquido iónico numa célula eletroquímica convencional com elétrodos de platina à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A atividade catalítica da superfície do elétrodo não foi afetada durante a eletrólise, principalmente devido à estabilidade química dos líquidos iônicos (*Stolten, 2016*).

No entanto, os líquidos iônicos têm por norma alta viscosidade e baixa solubilidade em água, o que não é favorável para o transporte de massa, resultando em baixas densidades de corrente e, portanto, baixas taxas de produção de hidrogénio. Sendo assim, existe a necessidade de procurar líquidos iônicos mais adequados com alta condutividade e alta solubilidade em água (*Stolten, 2016*).

Em comparação com os estudos sobre o desenvolvimento de eletrocatalisadores, o esforço para o desenvolvimento de novos eletrólitos é relativamente mais baixo. No entanto, ainda existe potencial para melhorar a eficiência global da eletrólise utilizando aditivos eletrolíticos que irão aumentar a transferência iónica reduzindo a resistência eletrolítica (*Stolten, 2016*).

Existem outros fatores que também vão influenciar a eficiência da eletrólise e têm vindo a ser estudados, como por exemplo, a temperatura, pressão, quantidade de eletrólito e o espaçamento entre elétrodos. Alguns desses estudos revelaram que (*Chakik, 2017*):

- Quanto ao espaçamento entre os elétrodos, a condição ótima encontrada para a produção de hidrogénio durante a eletrólise da água foi diminuindo esse mesmo espaçamento;
- O hidrogénio pode ser produzido eficientemente a partir da eletrólise da água com recurso a um eletrólito de baixas concentrações de líquido iónico e com baixo teor de carbono como material de elétrodo;

- Melhor produção de hidrogénio é alcançada utilizando o hidróxido de potássio como eletrólito;
- O funcionamento a altas temperaturas leva ao aumento da mobilidade iónica, a condutividade e a reação superficial do eletrólito, sendo favorável para aumentar a produção de hidrogénio.

De um modo geral a eletrólise da água combinada com a energia renovável pode ser integrada no sistema de distribuição de energia, produzindo hidrogénio para uso final e como meio de armazenamento de energia. Em comparação com outros principais métodos de produção de hidrogénio, a eletrólise é o mais simples, mas, ainda o menos eficiente.

No que diz respeito aos eletrolisadores, estes são dispositivos confiáveis que não requerem manutenção contínua, uma vez que dificilmente incluem elementos móveis. Embora os eletrolisadores sejam utilizados há muito tempo, as suas aplicações futuras exigem que eles sejam acoplados a fontes de energia renováveis, como referido anteriormente, para gerar hidrogénio. A este respeito ainda há um caminho longo a seguir em muitos aspetos, tais como (*Ursúa, 2012*):

- Redução dos custos de fabrico, distribuição e instalação;
- Melhoria da eficiência: modulo de eletrólise, fonte de energia, sistema de controlo, entre outros;
- Aumento da temperatura e pressão de operação.

Mais esforços de pesquisa são também necessários para melhorar a eficácia da eletrólise, onde se inclui o desenvolvimento de eletrocatalisadores para reduzir significativamente a resistência à reação eletroquímica e os aditivos eletrolíticos para facilitar a transferência de eletrões e a transferência iónica e para reduzir a tensão da superfície do elétrodo (*Stolten, 2016*).

#### **2.4. Gás de síntese**

Como referido anteriormente, o trabalho consiste na produção eletrolítica de gás de síntese a partir de biomassa liquefeita, portanto, importa conhecer as várias tecnologias de produção de gás de síntese bem como as suas aplicações.

Há mais de 200 anos, que a mistura de hidrogénio, monóxido de carbono, e dióxido de carbono, em proporções variáveis, é conhecida como o gás de síntese. É um gás com baixo Poder Calorífico Inferior (PCI). Em 1792, *Murdock* utilizou o gás de síntese como iluminação da sua própria casa. Posteriormente, em 1820, foi utilizado como combustível de iluminação da cidade de Paris (*Rodrigues, 2013a*).

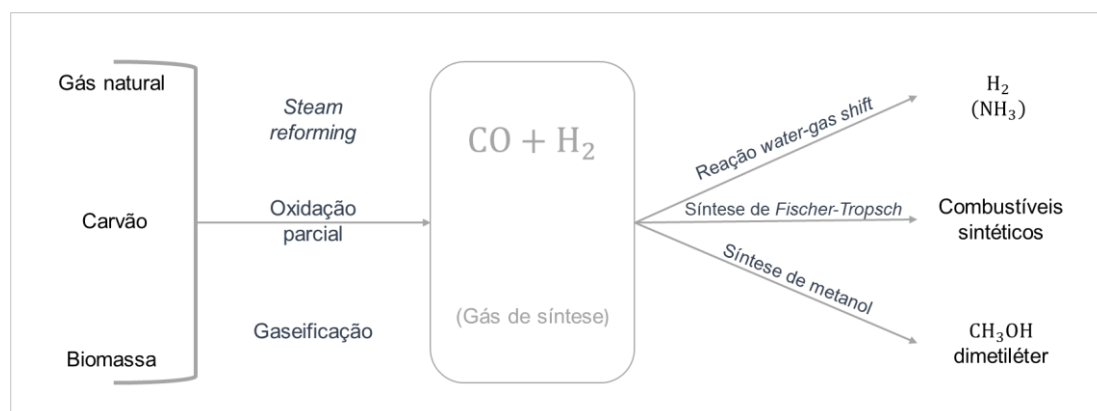
Mais tarde, acaba por perder o interesse económico devido ao aparecimento da eletricidade e dos combustíveis fósseis. Mas, devido à Segunda Guerra Mundial, o

interesse no gás de síntese como combustível direto e como matéria prima para a produção de combustíveis líquidos, volta a surgir por parte dos países com acesso a reservas naturais de hidrocarbonetos e/ou carvão reduzidas ou mesmo nulas (como por exemplo, a Alemanha) (Rodrigues, 2013, a).

#### 2.4.1. Tecnologias de produção do gás de síntese

Como se pode verificar na figura 26, o gás natural, a biomassa e o carvão podem ser convertidos em combustíveis e produtos químicos, ou seja, produtos de síntese de *Fischer-Tropsch*, metanol e/ou dimetil-éter (DME), hidrogénio e amónia, através de gás de síntese gerado por combinações, dependentes da matéria prima, por técnicas como o *reforming*, a oxidação parcial e gaseificação. A produção de gás de síntese e a conversão adicional através da síntese de *Fischer-Tropsch*, metanol e DME, apenas são economicamente viáveis em grande escala (Venvik, 2017).

Para além das tecnologias de produção de gás de síntese presentes na figura 26 existe ainda a produção através de co-eletrólise da água.



**Figura 26** - Representação esquemática das diferentes formas de produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos através do gás de síntese (syngaschem, 2013).

A escolha da matéria prima para a produção do gás vai depender do custo e da disponibilidade dessa matéria prima bem como do uso a jusante do gás de síntese (Moulijn, 2013).

##### 2.4.1.1. *Steam reforming* ou *reforming* do gás natural

Embora o gás natural não seja somente constituído por metano, mas sim por vários compostos carbonados, por simplicidade, assume-se que é apenas metano (Moulijn, 2013).

O processo de *reforming* do gás natural é um processo catalítico contínuo, que foi implementado para a produção de hidrogénio ao longo de várias décadas (Guerra, 2014).

As reações de conversão do metano encontram-se enumeradas na tabela 3. Durante a conversão do metano na presença de vapor as reações mais importantes são a reação de *steam reforming* (6) e a reação *water-gas shift* (WGSR) (7) (Moulijn, 2013).

**Tabela 3** - Reações que ocorrem durante a conversão do metano com vapor e/ou oxigénio (Moulijn, 2013).

Reação	$\Delta_r H_{298}$ (kJ/mol)	Número de reação
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206	(6)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 41	(7)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247	(8)
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$	75	(9)
$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	- 173	(10)
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	- 36	(11)
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 803	(12)
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	- 284	(13)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	- 242	(14)

As principais reações podem ser acompanhadas pela formação de coque, o que vai levar à desativação do catalisador. O coque pode ser formado por decomposição do metano (9) ou pela desproporção do monóxido de carbono, reação de *Boudouard* (10) (Moulijn, 2013).

Na presença de oxigénio, o metano sofre oxidação parcial para produzir monóxido de carbono e hidrogénio (11). Podem também ocorrer reações secundárias, como a oxidação completa do metano para dióxido de carbono e água (12), e a oxidação do monóxido de carbono formado (13) e hidrogénio (14) também podem ocorrer (Moulijn, 2013).

A reação do metano com o vapor é altamente endotérmica enquanto que as reações com oxigénio são moderadamente a extremamente exotérmicas (Moulijn, 2013).

#### 2.4.1.2. Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e gaseificação do carvão

A oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados com vapor e oxigénio é um processo bastante similar ao da gaseificação do carvão. A oxidação parcial é a reação não catalítica de hidrocarbonetos com oxigénio e geralmente também vapor. A gaseificação é o termo mais comum para descrever a oxidação parcial de carvão ou coque de petróleo (Moulijn, 2013).

A gaseificação do carvão para produção do gás de síntese remonta ao final do século XVIII. Em meados dos anos 1800, o gás de carvão era amplamente utilizado para aquecimento e iluminação em áreas urbanas (Moulijn, 2013).

Embora a gaseificação do carvão e o *steam reforming* do gás natural, produzam gás de síntese, os objetivos dos dois processos são diferentes. O objetivo do *steam*

*reforming* é a produção de monóxido de carbono e hidrogénio para uso químico, enquanto que a gaseificação do carvão foi desenvolvida principalmente para a conversão do carvão em gás, que predominantemente contem monóxido de carbono e hidrogénio (Moulijn, 2013).

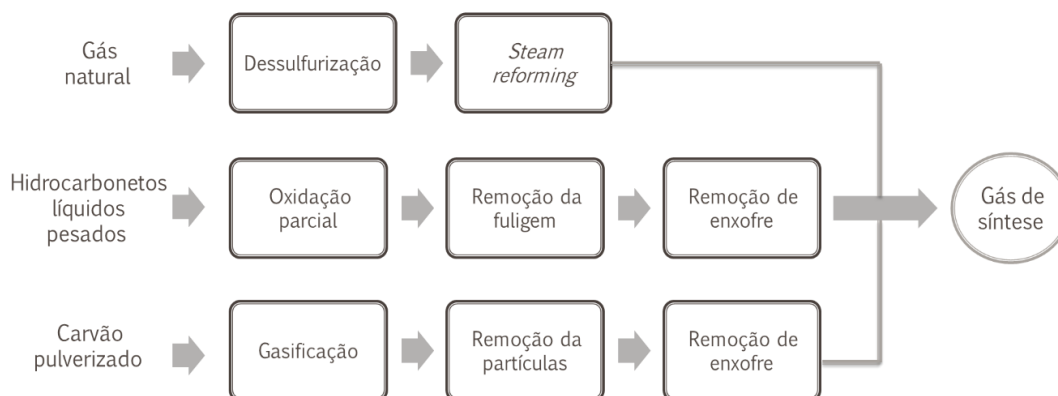
As reações que ocorrem durante a gaseificação do carvão são muito semelhantes às que ocorrem no *steam reforming* e apresentam-se na tabela 4.

**Tabela 4** - Reações que ocorrem durante a gaseificação do carvão.

Reação	$\Delta_r H_{298}$ (kJ/mol)	Número de reação
Reações heterogéneas		
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	136	(15)
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	173	(16)
$2 C + O_2 \rightleftharpoons 2 CO$	- 222	(17)
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	- 394	(18)
$C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	- 87	(19)
Reações homogéneas		
$2 CO + O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2$	- 572	(20)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	- 37	(21)

As duas primeiras reações com carbono são endotérmicas, enquanto que as últimas três são exotérmicas. Normalmente a gaseificação é realizada de forma “auto térmica”. A reação é realizada com uma mistura de O<sub>2</sub> (ou ar) e H<sub>2</sub>O, de modo a que a combustão de uma parte do carvão produza o calor necessário para aquecer até à temperatura de reação e para a reação endotérmica de gaseificação a vapor (Moulijn, 2013).

A alimentação do processo de *steam reforming* deve ser sujeita a uma dessulfurização uma vez que o enxofre é um veneno para catalisadores metálicos e o gás de síntese produzido com base em carvão e frações pesadas do petróleo requerem uma remoção dos compostos de enxofre do gás de síntese. Na figura 14 apresenta-se um diagrama de blocos, de forma geral, destes processos (Moulijn, 2013).



**Figura 27** - Diagrama de blocos geral para produção de gás de síntese.

### 2.4.1.3. Co-eletrólise da água

Uma característica interessante da eletrólise SOE, referida anteriormente, é o facto de esta tecnologia oferecer a possibilidade de co eletrólise misturas de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> para a produção do gás de síntese (*Sapountzi et al., 2017*).

A co eletrólise de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> é realizada a alta temperatura com células de eletrólise de óxido sólido (SOEC's) usando eletricidade e calor gerados a partir de energias limpas. É uma alternativa importante para a produção de gás de síntese sem o consumo de combustível fóssil e sem as emissões de gases com efeito estufa (*Chen et al., 2015*).

Numerosos estudos demonstram a viabilidade da co-eletrólise tanto em escala laboratorial usando células isoladas como em grande escala usando pilhas de células. No cátodo destas células, ocorrem duas reações eletroquímicas em simultâneo, no limite da fase tripla, ou seja, reduções eletroquímicas de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Os iões de oxigénio produzidos por essas reações eletroquímicas são transferidos por meio de uma membrana de conversão iónica de oxigénio para o ânodo, onde o gás é formado. Assim, as reações eletroquímicas que ocorrem na co-eletrólise são as seguintes (*Sapountzi et al., 2017*):



Além disso, ocorre ainda a reação reversível de WGS (7).

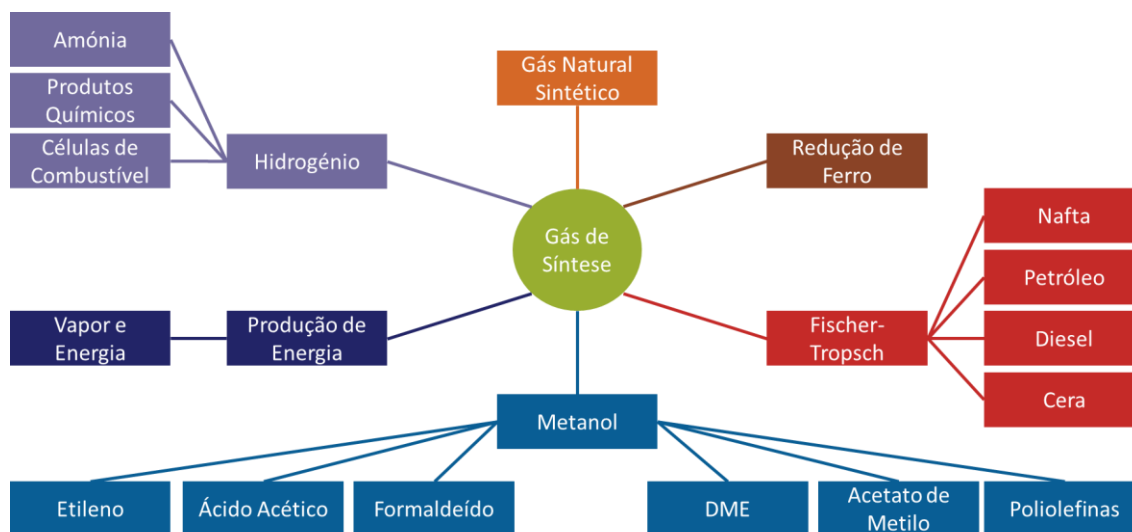
A co-eletrólise SOE possui assim uma capacidade vantajosa de produzir gás de síntese. As unidades de co-eletrólise SOE vão desempenhar um papel crucial no futuro para a produção de combustíveis sintéticos a partir de água e CO<sub>2</sub>, com a utilização de fontes de energias renováveis. O gás de síntese produzido durante a co-eletrólise pode posteriormente ser transformado em combustíveis sintéticos (*Sapountzi et al., 2017*).

### 2.4.1.4. Aplicações do gás de síntese

Hoje em dia, o gás de síntese é indispensável na indústria química, petrolífera e energética. É como um bloco de construção importante que serve de matéria-prima para a produção de produtos químicos e combustíveis. Tradicionalmente, o gás de síntese é utilizado para a produção de intermediários químicos como a amónia e o metanol. Para além de ser considerado uma matéria-prima atrativa na síntese química, um grande interesse pela pesquisa e desenvolvimento do gás de síntese é impulsionado pela

crecente procura dos chamados combustíveis limpos. Estes combustíveis sintéticos são por exemplo hidrocarbonetos sintéticos, metano e DME (Nguyen, 2015).

A figura 28 esquematiza as várias aplicações do gás de síntese.



**Figura 28** - Representação esquemática das várias aplicações do gás de síntese (Adaptado de *Waste to energy systems*, 2015).

## 2.5. Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás de síntese

Uma das aplicações mais importantes do gás de síntese é na produção de combustíveis líquidos sintéticos, como por exemplo o metano, o metanol e o DME.

A síntese de *Fischer-Tropsch* (FT) é uma tecnologia importante de gás para líquido (GTL) que converte o gás de síntese, derivado do carvão, gás natural ou biomassa, em combustíveis e substituintes petroquímicos com recurso a um catalisador. O processo recebeu o nome de *Franz Fischer* e *Hans Tropsch*, que descobriram o processo em 1923, convertendo uma mistura de monóxido de carbono e hidrogénio em hidrocarbonetos utilizando um catalisador de ferro (Krylova, 2014).

O início do século XX foi um período histórico para a catálise industrial, foi uma era de grandes descobertas. O facto de um hidrocarboneto (metano) poder ser produzido cataliticamente a partir de monóxido de carbono e hidrogénio sobre um catalisador de níquel ou cobalto à pressão atmosférica foi relatado pela primeira vez em 1902, por *Sabatier* e *Senderens* (Khodakov, 2007).

No entanto, o maior avanço na conversão de monóxido de carbono em hidrocarbonetos líquidos foi a descoberta de *Fischer* e *Tropsch* em 1923, no instituto *Kaiser Wilhelm*, na Alemanha. Estes cientistas relataram a obtenção de *Synthol*, que consistia numa mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, resultantes da reação de  $H_2$  e  $CO$  sobre ferro alcalinizado a aproximadamente  $400\text{ }^{\circ}C$  e a uma pressão de 150 atm. Mais tarde, as sínteses de FT foram realizadas a pressões mais baixas com

catalisadores à base de ferro e cobalto, originando hidrocarbonetos mais pesados (*Khodakov, 2007*).

Outras pesquisas na Alemanha levaram a versões melhoradas deste processo e em 1936 abriu a primeira fábrica comercial a utilizar a síntese de FT. Muitas outras se seguiram e, assim, a Alemanha e o Japão foram fornecidos de combustível sintético durante a Segunda Guerra Mundial. Nestas indústrias eram utilizados, principalmente catalisadores de cobalto suportados em sílica, em reatores de leito fixo. Mais tarde, entre 1940 e 1960 a China, contruiu as suas indústrias de síntese de FT todas baseadas em catalisadores de cobalto (*Loodsdrecht et al., 2013*).

Após a Segunda Guerra Mundial, os desenvolvimentos da síntese de FT em larga escala ocorreram principalmente na África do Sul, onde a *Sasol* construiu, em 1955, uma fábrica de produção de hidrocarbonetos através da síntese de FT (*Loodsdrecht et al., 2013*).

Atualmente, esta tecnologia é utilizada em grandes empresas como *BP*, *Exxon Mobil* e *Shell*, sendo que esta última foi a primeira a construir uma fábrica de FT para produção de destilados médios provenientes do gás natural, em 1994 (*Moulijn, 2001*).

A síntese de hidrocarbonetos a partir de CO e H<sub>2</sub> é um processo catalítico complexo, que inclui um grande número de transformações consecutivas e paralelas. É realizada a pressões normais e elevadas na presença de catalisadores com base nos metais de transição do grupo VIII, principalmente o Ni, Fe, Co e Ru. A reação que caracteriza esta síntese é a seguinte (*Krylova, 2014*):



A síntese de FT é um processo com controlo cinético e a escolha do catalisador e das condições operatórias vão refletir-se na distribuição dos produtos obtidos. Assim, os catalisadores de níquel permitem a obtenção seletiva de metano à pressão atmosférica e a temperaturas de 170 – 200 °C. As olefinas são formadas principalmente com recurso a catalisadores de ferro e pressões de 25 – 30 atm e temperaturas de 230 – 240 °C, enquanto que os álcoois são formados a uma pressão de 80 atm. A reação de *water-gas shift* também ocorre na presença destes catalisadores, de modo que os produtos contendo carbono são consideravelmente enriquecidos com dióxido de carbono. Os alcanos lineares C<sub>5</sub> – C<sub>100</sub> podem ser sintetizados, com alta seletividade, em sistemas de cobalto a uma pressão de 1 – 30 atm e uma temperatura de 120 – 130°C. Os catalisadores de ruténio são ativos a altas pressões, 100 – 1000 atm, e temperaturas de 120 – 130 °C, permitindo sintetizar polimetileno (*Krylova, 2014*).

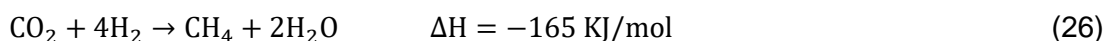
Na síntese de FT, obtém-se uma mistura de hidrocarbonetos líquidos e sólidos como produto final, a partir do qual as frações individuais são separadas por destilação. Entre elas estão a nafta sintética, destilados sintéticos de óleo médio (diesel e querosene), óleos lubrificantes e ceras sintéticas (Krylova, 2014).

### 2.5.1. Metano

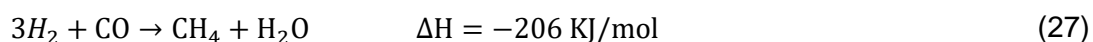
O metano é o hidrocarboneto mais simples, com a fórmula química CH<sub>4</sub>, sendo classificado como alcano. É amplamente utilizado como combustível para fins domésticos e industriais, mas também é um material de partida para a síntese de outros compostos como o metanol, o clorometano e acetileno, por exemplo. No entanto, o seu principal uso químico atual é na produção de gás de síntese por *steam reforming* (Sterner, 2009).

A reação de metanação, também conhecida por reação de *Sabatier*, foi estudada por *Sabatier* e *Sanderens*, como referido anteriormente. O primeiro uso desta tecnologia serviu para a remoção dos vestígios de óxidos de carbono do gás de alimentação para a síntese de amónia. Recentemente, a metanação do dióxido de carbono ganhou interesse devido à sua aplicação na chamada tecnologia *Power-to-Gas* (PtG), bem como para o *upgrading* do biogás. Na tecnologia *PtG*, o hidrogénio produzido a partir de energias renováveis é feito reagir com o dióxido de carbono e transformado quimicamente em metano, que pode ser armazenado e transportado através das infraestruturas do gás natural. A tecnologia relacionada com o *upgrading* do biogás consiste principalmente na remoção do dióxido de carbono, no entanto, o biogás poderia ser usado diretamente como gás de alimentação para a reação de *Sabatier*, removendo assim o custo associado à remoção do dióxido de carbono e aumentando o rendimento de metano e a utilização de carbono a partir de fontes biológicas (Stangeland et al., 2017).

A metanação do dióxido de carbono é uma reação exotérmica na qual o hidrogénio e o dióxido de carbono reagem para formar o metano e água. A estequiometria da reação é mostrada na equação 26 (Stangeland et al., 2017).



O mecanismo da reação de metanação consiste ainda na combinação da reação de WGSR (7) e uma metanação de monóxido de carbono exotérmica como demonstrado na equação (27) (Stangeland et al., 2017).



O conceito PtG converte energia elétrica em energia química usando o dióxido de carbono e a água. O conceito traz a possibilidade de conectar a rede elétrica a diferentes setores, onde o metano é necessário, como a mobilidade e a indústria. Nas regiões onde já existam as infraestruturas para o gás natural, a tecnologia PtG é uma opção promissora para absorver e explorar as energias renováveis excedentes. Esta tecnologia consiste basicamente num sistema de eletrólise da água, uma unidade de separação de dióxido de carbono, se este não estiver disponível como gás puro ou numa mistura adequada, e um módulo de metanação (*Ghaib, 2018*).

### 2.5.2. Metanol

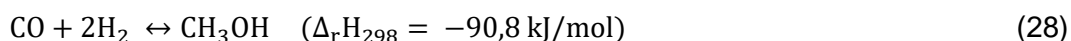
O metanol é uma das matérias primas mais importantes para a indústria química, petroquímica e energética. Por exemplo, em 2015, teve uma produção mundial de 83 milhões de toneladas. A produção global deverá crescer anualmente a uma taxa média de 7,2% para atingir 117,5 milhões de toneladas em 2020 (*Blumberg, 2017*).

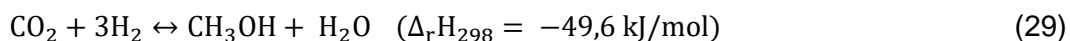
As suas aplicações são maioritariamente na síntese de derivados de produtos químicos como formaldeído, e ácido acético e na produção de combustíveis sintéticos, nomeadamente o DME e o éter metil *ter*-butílico (MTBE). Além disto, o metanol é amplamente utilizado em aplicações relacionadas com a energia (cerca de 40% da produção mundial). Apesar da sua densidade de energia ser cerca de metade da densidade de energia da gasolina (20,1 MJ/Kg para o metanol e 44,3 MJ/Kg para a gasolina), o metanol apresenta excelentes propriedades de combustão, possui um índice de octano superior ao da gasolina (108 para o metanol e 95 para a gasolina), o que permite uma maior taxa de compressão e um aumento na eficiência da combustão (*Bellotti et al., 2017*).

O metanol pode ser usado diretamente como combustível do veículo ou misturado com gasolina para produzir um combustível eficiente, de alto índice de octano e com emissões mais baixas que a gasolina convencional. O metanol também é um componente-chave no biodiesel, que pode ser utilizado para substituir o diesel convencional, ou em forma de mistura (*Bellotti et al., 2017*).

Atualmente, à escala industrial, o metanol é predominantemente produzido a partir de gás natural por *Steam Reforming* ou gaseificação do carvão onde se vai obter o gás de síntese na proporção correta para a síntese do metanol. A produção de metanol à base de gás de síntese consome uma grande quantidade de recursos fósseis e, inevitavelmente, gera grandes quantidades de dióxido de carbono (*Bellotti et al., 2017*).

As principais reações para a formação do metanol a partir do gás de síntese são (*Mouljin, 2013*):





Estas duas reações são ainda acompanhadas pela reação de WGSR (7).

Hoje em dia, a produção do metanol é baseada num processo de baixa pressão, que permite a conversão de gás de síntese a 25 – 100 bar e temperaturas de 200 - 300°C. O limite de temperatura inferior é definido para a manutenção de uma atividade suficiente do catalisador de cobre/zinco/óxido de alumínio (Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estes catalisadores de cobre são atualmente os mais utilizados na produção de metanol devido à sua elevada atividade, seletividade e estabilidade (*Blumberg, 2017 e Guerra, 2014*).

*Bellotti* e a sua equipa apresentam uma alternativa à produção convencional no metanol. É um método inovador e sustentável para a produção de metanol a partir de fontes de energia renovável. O metanol é sintetizado a partir de uma mistura de hidrogénio e dióxido de carbono. O hidrogénio é produzido por eletrólise da água utilizando energia elétrica renovável e o CO<sub>2</sub> necessário pode ser captado do gás de combustão de uma fábrica tradicional de produção de energia. A reação que ocorre é a seguinte:



A reação catalítica ocorre nos intervalos de temperatura e pressão de 250 – 300 °C e 50 – 100 bar, respetivamente em CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador.

Este processo representa uma solução ecológica para a produção de metanol, permitindo reduzir a intensidade do consumo de combustível fóssil e mitigar as emissões de CO<sub>2</sub>.

### 2.5.3. DME

O dimetiléter (DME) pode ser considerado como uma perspetiva de combustível futuro devido às suas características únicas. As suas propriedades são semelhantes às do GPL (*Iranshahi, 2017*).

Nos últimos anos, a aplicação do DME como um potencial substituto ao diesel, usado nos motores de ignição por compressão, tem atraído uma atenção considerável. O DME é uma substância volátil que forma uma fase líquida quando pressurizada acima de 0,5 MPa, sendo assim possível armazenar e manusear como líquido (*Azizi et al., 2014*).

Por muitas razões o DME é conhecido por ser um combustível limpo:

→ Ao contrário de outros éteres homólogos, é possível manuseá-lo e armazená-lo de modo mais seguro uma vez que não forma peróxidos explosivos;

- Uma vez que apresenta ligações C–H e C–O, não contém ligações C–C e contém cerca de 35% de oxigénio, os seus produtos de combustão, como monóxido de carbono e as emissões de hidrocarbonetos não queimados, são inferiores aos do gás natural;
- Devido ao seu elevado índice de cetano, que mede a qualidade da combustão do combustível diesel durante a ignição por compressão, o DME é considerado uma excelente alternativa ao atual combustível, sem emissão de partículas e gases tóxicos como os NO<sub>x</sub>;
- Além disso, tem uma pressão de vapor semelhante ao GPL e, por conseguinte, pode ser utilizado nas infraestruturas existentes para o transporte e armazenamento.

Assim, tendo em conta todos estes pontos “a favor”, o DME pode ser considerado como uma energia alternativa (Azizi *et al.*, 2014).

Para além das suas qualidades como combustível limpo, o DME é amplamente recomendado como aerossol ecológico e refrigerante verde, uma vez que apresenta um menor potencial de aquecimento global em comparação com os tradicionais clorofluorcarbonetos (CFC's) e R-134a. Pode ainda ser utilizado como pesticida ou agente antiferrugem. Pode também ser considerado como um material atraente para a produção de alquil-aromáticos, uma fonte adequada para o hidrogénio utilizado em células de combustível, bem como intermediário chave para a produção de sulfato de dimetil, acetato de metil, olefinas leves e muitas outras substâncias químicas (Azizi *et al.*, 2014).

O DME pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas incluindo gás natural, petróleo bruto, óleo residual, carvão e resíduos. De entre estas matérias primas potencialmente interessantes, o gás natural é o que se destaca sendo o mais promissor devido à sua ampla disponibilidade e ao facto de a produção de DME a partir de gás natural não ficar dependente das oscilações do preço do petróleo (Azizi *et al.*, 2014).

Basicamente, existem duas vias para sintetizar DME: síntese indireta e síntese direta. Como demonstra a figura 29, no método indireto, o DME é produzido através de um processo de dois passos. No primeiro passo, o gás de síntese é convertido em metanol na presença de catalisador. Em seguida, o metanol é desidratado sobre catalisadores ácidos à base de alumina ou zeólitos. Por outro lado, no método direto, conhecido como o processo de um único passo, a matéria prima (gás de síntese) é convertida diretamente em DME. Neste método, é utilizado um catalisador bifuncional que consiste num lado metálico para a síntese de metanol e um lado ácido para a desidratação do metanol. Todas as reações ocorrem em simultâneo num único reator e

o metanol produzido não é separado durante o processo. Portanto, o método direto é mais económico em comparação com o método indireto (*Iranshahi, 2017*).

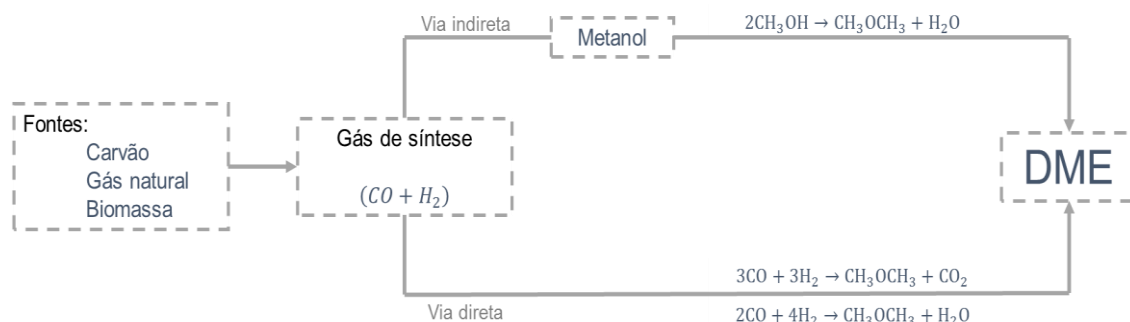


Figura 29 - Diagrama de produção de DME (adaptado de *Azizi et. al., 2014*).

## 2.6. GreenSynFuel – O valor da sustentabilidade energética

O projeto *GreenSynFuel* (GSYF) tem como objetivo a produção de gás de síntese, num só passo, através de um processo inovador de eletrólise alcalina da água, com recurso a eletricidade e a elétrodos de grafite. O design do eletrolisador utilizado neste projeto é um ponto de diferenciação presente neste projeto. O gás produzido na eletrólise não é separado, isto é, não existe uma separação física do hidrogénio e do oxigénio. O recurso a este eletrolisador apresenta uma redução significativa nos custos, face aos eletrolisadores convencionais (alcalina, *PEM* e *SOEC*) (*Rodrigues, 2013b*).

Este processo encontra-se patenteado por *José Campos Rodrigues*, com o título “Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água”, uma patente portuguesa com o código 106779 T (*2013b*).

Mesmo sendo o hidrogénio um combustível de grande interesse, o gás de síntese produzido por eletrólise da água apresenta uma maior flexibilidade de utilização. Como referido anteriormente, este pode ser utilizado para a produção de combustíveis sintéticos renováveis, em alternativa aos combustíveis fósseis. Estes combustíveis podem ainda ser considerados ambientalmente sustentáveis caso a fonte de energia elétrica seja proveniente de uma fonte renovável (*Guerra, 2014*).

Os combustíveis sintéticos provenientes de energia elétrica renovável são conhecidos por *Electrofuel*. A tecnologia GSYF encontra-se inserida nesta categoria (*Rodrigues, 2013b*).

A produção e utilização de combustíveis sintéticos vai contribuir para a descarbonização do *mix* energético, maximizando a utilização de fontes renováveis, indo ao encontro dos objetivos delineados no *Energy Roadmap 2050* da União Europeia e no Roteiro Nacional de Baixo Carbono.

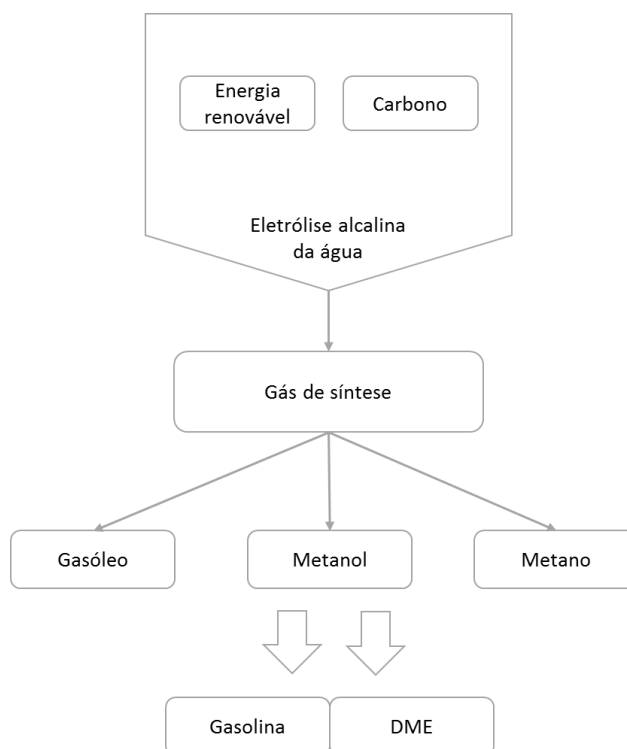


Figura 30 - Cadeia de valor da GSYF (Adaptado de Rodrigues, 2013a).

A principal vantagem deste projeto reside na tecnologia incorporada em produtos inovadores e competitivos, comparativamente às atuais soluções de mercado. Em súpula, a tecnologia GSYF é uma tecnologia inovadora, ambientalmente limpa, que permite a autonomia de uma casa, uma cidade, ou até mesmo uma região e um país (Guerra, 2014 e Rodrigues, 2013a).

### 2.6.1. Estado de arte do projeto

O projeto GSYF é um projeto constituído por várias fases que acompanham gradualmente o *scale-up* da tecnologia.

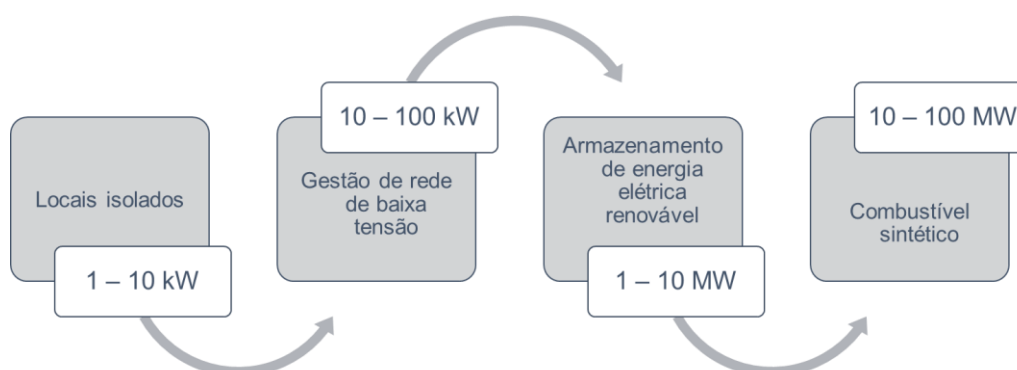


Figura 31 - Etapas de crescimento da tecnologia GSYF (Adaptado de Guerra, 2014).

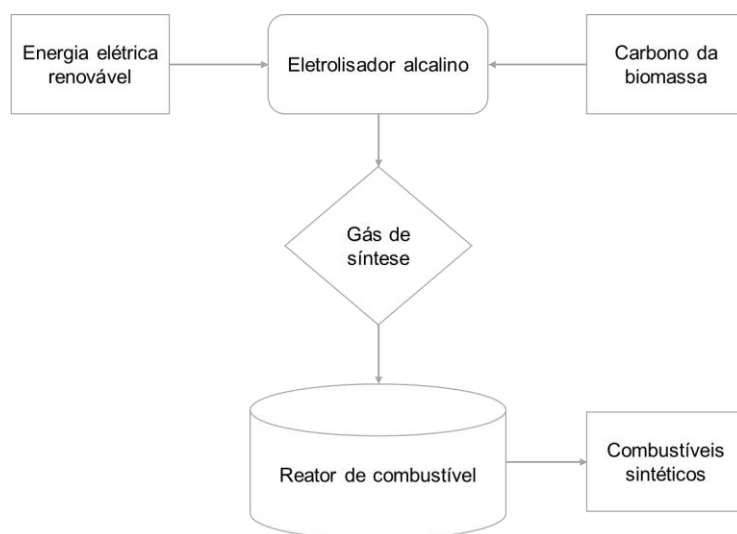
Uma etapa preliminar, que não consta na figura 31, consistiu na construção de um protótipo laboratorial, com a finalidade de testar e validar esta tecnologia. Esta etapa foi

objeto de investigação na tese de mestrado de Luís Guerra (*Guerra, 2014*). Para testar a tecnologia foram realizados vários testes em que diferentes parâmetros operacionais foram alterados de modo a otimizar a produção de gás de síntese. Estes ensaios permitiram estabelecer correlações entre a corrente aplicada na eletrólise e o caudal e composição do gás gerado.

A primeira etapa demonstrada constou na construção de uma planta piloto, com módulos até 1 kW, para produção de metano e metanol a partir de energia fotovoltaica para o mercado *off-grid*, e com um enfoque especial na eletrificação rural. Também esta etapa foi objeto de investigação de tese de mestrado de *Siria Rossi (Rossi, 2016)*.

Após a validação da tecnologia no mercado, é efetuado o *scale-up* para módulos de maior potência, na ordem dos megawatts, sendo os mercados visados a gestão de redes de baixa tensão (BT), armazenamento de energia elétrica renovável e produção de combustíveis sintéticos (*Rodrigues, 2013a*).

Neste momento, o projeto de certo modo voltou a uma fase preliminar onde se decidiu testar a produção de gás de síntese com recurso à biomassa liquefeita, no protótipo laboratorial, sendo este tema o objeto de investigação desta tese. De um modo genérico, consiste num novo projeto da GSYF – *Clean Energies* denominado projeto PAC 2020 (Programa de atividades conjuntas), que visa a obtenção de combustíveis para transporte rodoviário a partir de gás de síntese proveniente da eletrólise da água, com o recurso a biomassa liquefeita. Com este projeto a GSYF pretende desenvolver o conceito de *Eletrofuel*, explorando e otimizando as diversas vias de obtenção de combustíveis sintéticos adicionando produtos resultantes da liquefação de madeira e de resíduos lenho celulósicos. Esta biomassa liquefeita consiste assim na fonte de carbono necessária à obtenção do gás de síntese, eliminando a óbvia desvantagem do consumo de grafite dos elétrodos, tornando o processo menos dispendioso.



**Figura 32** - Representação esquemática do projeto PAC 2020 (Adaptado de *Moura, 2016*).

A empresa pretende desenvolver estes projetos contando com uma parceria estratégica com o Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) e com o ACR Energia, Lda. Complementarmente, as participações no projeto de entidade de referência como o Instituto Superior de Engenharia de Lisboa/Área Departamental de Engenharia Química (ISEL/ADEQ), o Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), o Laboratório de Eletroquímica e Pilhas de Combustível e o Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (LEPABE/FEUP) são essenciais, nas tarefas de desenvolvimento e otimização da tecnologia e construção de protótipos. Foi ainda realizado um contrato de consórcio entre estes parceiros e submetida uma candidatura conjunta, aprovada com sucesso, ao Programa Operacional Fatores de Competitividade (COMPETE) (Rodrigues, 2013a).

## Capítulo 3: Breve descrição das técnicas de caracterização das amostras

A caracterização físico-química das amostras é fundamental para uma melhor compreensão do que ocorreu ao longo do trabalho experimental. Seguidamente indicam-se os métodos utilizados para caracterização das amostras deste trabalho experimental. Para a caracterização de uma amostra sólida apenas se realizou análise de microscopia eletrónica de varrimento. Para as amostras líquidas apenas foi realizada a espectroscopia de infravermelho.

### 3.1. Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que se baseia nas vibrações de átomos de uma molécula. Um espectro é comumente obtido passando a radiação infravermelho através de uma amostra e determinação da fração de radiação incidente absorvida numa determinada energia (Stuart, 2005).

O conjunto de todas as radiações conhecidas, onde se engloba o infravermelho, é conhecido pelo espectro eletromagnético (figura 33). Neste conjunto também se encontra, por exemplo, os Raios X (Puna, 2014).

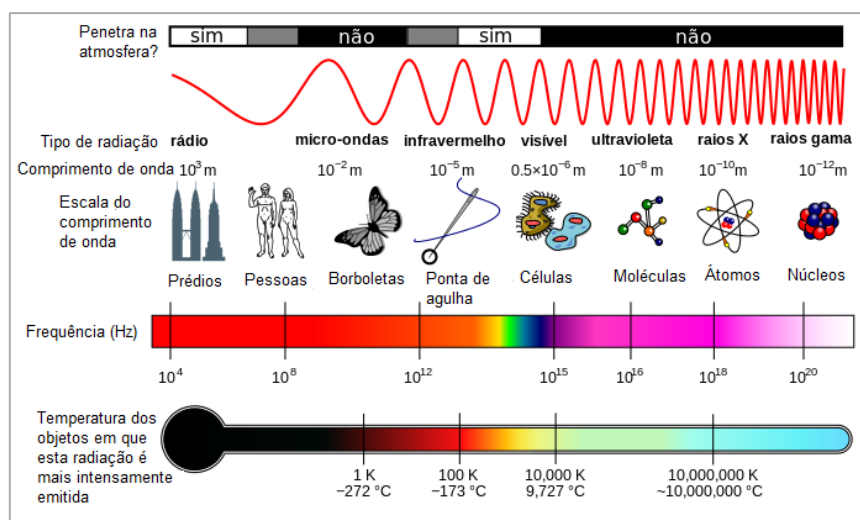


Figura 33 - Representação do espectro eletromagnético (Puna, 2014).

A região do infravermelho do espectro eletromagnético é compreendida entre os 14000 e os 50  $\text{cm}^{-1}$  e subdivide-se em três áreas: o infravermelho distante (400-50  $\text{cm}^{-1}$ ); o infravermelho médio (MIR, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ); e o infravermelho próximo (NIR), no restante intervalo do número de ondas. Na região MIR é possível realizar a correspondência entre as bandas de absorção e a vibração de determinados grupos

funcionais. Pelo contrário, na região NIR, raramente se obtêm bandas bem definidas, mas sim bandas largas e sobrepostas que raramente se podem atribuir a uma entidade química específica (Puna, 2014).

A localização exata das bandas de absorção depende da influência da restante molécula. As frequências características de absorção na região MIR de determinados grupos funcionais correspondentes às energias de vibração e de extensão entre os átomos existentes, constituem uma ferramenta útil na sua análise qualitativa e no estudo da sua estrutura das moléculas em causa. Mais ainda, a espectroscopia MIR é apropriada para a análise quantitativa, uma vez que a intensidade das bandas do espectro pode ser proporcional à concentração do respetivo grupo funcional, conforme se evidencia pela lei de *Lambert-Beer*.

$$A = \varepsilon \times l \times c \quad (31)$$

Onde,

A – Absorvância da banda;

$\varepsilon$  – Absortividade molar, característica de cada grupo funcional;

l – Percurso ótico;

c – Concentração do grupo funcional no composto a ser analisado.

Os espectrofotómetros de infravermelho foram comercializados pela primeira vez na década de 1940. Naquela época os instrumentos dependiam de prismas para atuar como elementos dispersivos, mas em meados da década de 1950, as redes de difração foram introduzidas. No entanto, os avanços mais significativos na espectroscopia ocorreram como resultado da introdução de espectrómetros de transformada de Fourier (Stuart, 2005).

### **3.2. Microscopia eletrónica de varrimento com difração de eletrões (SEM-EDS)**

O microscópio eletrónico de varrimento (SEM) é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a examinação e análise da morfologia da microestrutura e caracterizações da composição química. A microscopia de luz tem sido, e continua a ser, de grande importância para a investigação científica. Desde a descoberta de que os eletrões podem ser desviados pelo campo magnético, em inúmeras experiências, desde a década de 1890, a microscopia eletrónica foi desenvolvida substituindo a fonte de luz por um feixe de eletrões de alta energia (Zhou, 2007).

A microscopia eletrónica de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou

micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). Através da tecnologia SEM é possível obter imagens tridimensionais da superfície da amostra sólida a ser analisada. Trata-se de uma técnica de caracterização morfológica. Raios X característicos são transmitidos no SEM, como resultado do bombardeamento de elétrons. A análise da radiação X característica emitida das amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo, através desta última, obter a composição química elementar da amostra em causa, por difração de elétrons (EDS) (Ribeiro, 2007).



**Figura 34** - Microscópio SEM utilizado na caracterização das amostras.

Um grande microscópio com alto poder de resolução, como demonstrado na figura 34, que permite analisar imagens à escala dos nanómetros, em qualquer superfície de um sólido, caracteriza o equipamento utilizado nesta técnica importante para a caracterização morfológica superficial de um determinado sólido.

A utilização da difração de elétrons como ferramenta complementar, vai permitir quantificar quocientes atômicos entre os átomos presentes na superfície da amostra.

## Capítulo 4: Trabalho Experimental

O objetivo do presente capítulo consiste na apresentação de todas as metodologias experimentais, bem como material, equipamento e reagentes utilizados ao longo dos ensaios realizados no laboratório de tecnologia química, para a produção de gás de síntese.

### 4.1. Organização dos ensaios a realizar

Os ensaios de produção de gás de síntese no protótipo laboratorial foram realizados de dois modos distintos. Como tal, foram designados como sendo a linha de trabalho 1 e linha de trabalho 2.

A **linha de trabalho 1** consistiu na utilização do eletrólito juntamente com várias quantidades de biomassa liquefeita onde uma das variáveis foi precisamente a utilização de diferentes quantidades de biomassa liquefeita para compreender a influência que esta teria no gás obtido da eletrólise. A outra variável foi o facto de utilizar diferentes amostras de biomassa liquefeita.

A **linha de trabalho 2** consistiu na realização da eletrólise alcalina da água em que o gás daí obtido foi inserido num reator com biomassa liquefeita a diferentes temperaturas também aqui com o objetivo de entender a influência que teria no gás obtido.

Estas duas linhas de trabalho serão abordadas mais em detalhe nos subcapítulos que se seguem.

### 4.2. Reagentes e amostras utilizados

Na realização do presente trabalho experimental foi utilizado hidróxido de sódio em peletes, de massa molecular 40,00 g/mol e da marca *VWR Chemicals Prolabo*.

As amostras de biomassa liquefeita utilizadas foram quatro. Por uma questão de simplicidade foram numeradas de 1 a 4, sendo que daqui para frente será essa a designação de cada uma. A **amostra 1** (A1) foi a primeira amostra fornecida, sendo que era apenas uma pequena quantidade de biomassa liquefeita com os respetivos açúcares. A **amostra 2** (A2) foi a amostra que serviu para a grande maioria dos ensaios pois consistia em 15 litros de biomassa liquefeita com açúcares com origem em cortiça. A **amostra 3** (A3) era composta por biomassa liquefeita com origem em estilha de eucalipto e não continha nem os açúcares nem a água pois foram previamente removidos. Esta amostra era a que apresentava um aspeto mais espesso e seco devido

à remoção da água. E por fim, a **amostra 4 (A4)**, era composta também por estilha de eucalipto com os açúcares e com 80% de solvente.

Foi ainda utilizado, como catalisador, um zeólito Y em pó, da marca *Sigma-Aldrich*, que se encontrava na forma básica e foi acidificado. O processo de acidificação é descrito mais adiante, e é utilizado nitrato de amônio da marca *Merck*, de massa molecular 80,04 g/mol. Um outro zeólito Y ultra estabilizado (USY) suportado em níquel foi utilizado como catalisador. Este último fornecido pelo Professor Carlos Henriques do Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico.

### 4.3. Material e equipamentos utilizados

O processo de produção de gás de síntese, tanto para a linha de trabalho 1 como para a linha de trabalho 2, foi realizado num protótipo laboratorial (figura 35) dimensionado para operar à pressão atmosférica e constituído essencialmente por: um tanque cilíndrico de alimentação, um depósito cilíndrico de recirculação, um depósito cilíndrico com um enchimento de peneiros moleculares para eliminação de alguma humidade presente no gás produzido no eletrolisador, também este igualmente cilíndrico.



Figura 35 - Protótipo laboratorial, potência 100 W.

Para a realização dos ensaios de eletrólise, recorreu-se a uma fonte de energia externa de 100 W, da marca *W.E.P DC Power Supply PS-305D*. Os terminais elétricos foram ligados aos parafusos dos eletrodos permitindo leituras de intensidade de corrente até cerca de 5 A e tensões aplicadas de 32 v.

Os eletrodos utilizados consistiram em discos de aço com dois orifícios cada um para assim ser originado um canal de passagem para a circulação do eletrólito. Cada um dos canais está ligado à entrada do eletrolisador e à saída, respetivamente, permitindo o arraste dos gases obtidos durante o processo de eletrólise. Na figura 36 encontra-se o eletrolisador (a) e os eletrodos que estão no seu interior (b).



**Figura 36** - a) esquerda: eletrolisador; b) direita: elétrodos de aço utilizados.

O eletrolisador, como referido é cilíndrico, de diâmetro 7,6 cm e altura 5,7 cm. Os flanges são de aço e funcionam como elétrodos, sendo um o cátodo e o outro o ânodo. No interior, ao todo, encontram-se 7 elétrodos de aço, com 5 cm de diâmetro, 0,2 cm de altura e uma distância entre elétrodos de aproximadamente 0,3 cm, o que dá um total de 8 células.

O depósito é de acrílico para possibilitar a visualização do nível de líquido no interior. O eletrólito é movimentado por tubagens de poliuretano, de 4 e 2 mm de diâmetro interno, da marca *Festo* e *Legris*, respetivamente.

Toda a instalação do protótipo é ainda constituída por tubagens, cotovelos, adaptadores e válvulas, permitindo a configuração do circuito do eletrólito e o respetivo gás formado. Assim, na saída do tanque de alimentação está acoplada uma válvula que vai permitir alimentar a solução do eletrólito para o depósito. Na entrada deste, existe ainda uma ligação em forma de T, que por um lado serve para alimentar o depósito e, por outro lado, permite que se faça a ligação à bomba peristáltica (marca *Ismatec ecoline*), que por sua vez alimenta o eletrolisador, estando assim o sistema a funcionar em recirculação. No total, existem duas purgas no sistema, uma junto à entrada do eletrolisador, para recolha do eletrólito utilizado, e outra purga de gás após os peneiros moleculares.

Na parte superior do eletrolisador existe um sensor de temperatura e, no circuito de gás, um manómetro para controlo da pressão.

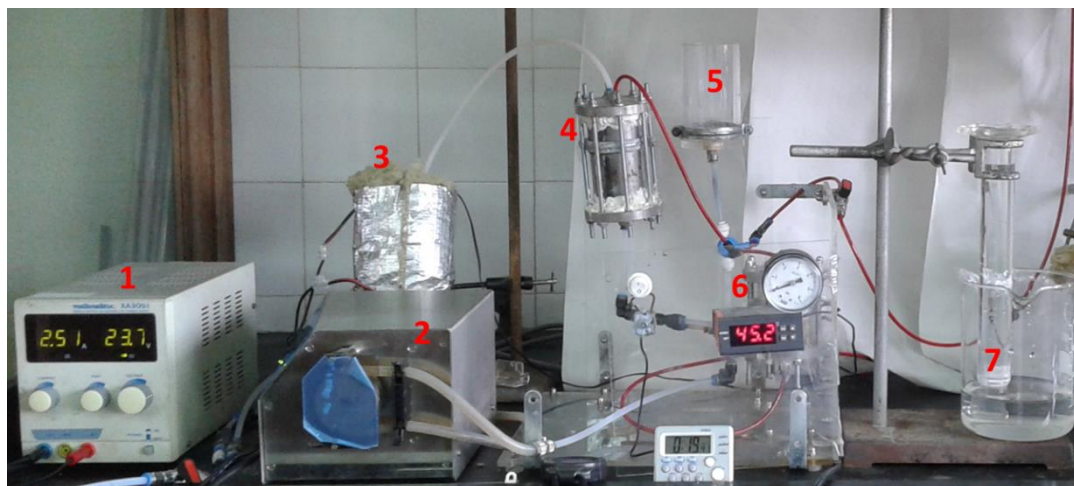


Figura 37 - Protótipo laboratorial.<sup>1</sup>

O gás obtido no final do processo sai através de uma tubagem, no topo do eletrolisador, ao qual vai ligar ao sistema de medição de caudal. Este sistema consiste num copo de vidro com uma proveta graduada invertida no interior e um cronómetro. Este tubo é também ligado, alternativamente, aos vários analisadores de gases portáteis utilizados. Os analisadores de monóxido de carbono e dióxido de carbono são ambos da marca *KELISAIKE*, o analisador de metano é da marca *Exibd I* e o analisador de oxigénio é da marca *CLEVER CY-12C*.



Figura 38 - Analisadores portáteis.<sup>2</sup>

Para os ensaios realizados na linha de trabalho 2, é ainda utilizado um reator de vidro, acoplado no final da linha de produção de gás da eletrólise. Este reator é constituído por um tubo de entrada que se prolonga até ao interior do reator, onde o gás irá borbulhar e, um tubo de saída para o gás produzido, que segue para um condensador com um depósito acoplado, onde é recolhido o que resulta da condensação e o gás final para análise. Este reator tem aproximadamente 6 cm de diâmetro e 15,5 cm de altura e foi revestido com uma rede por questões de segurança, como se pode ver na figura 39.

<sup>1</sup> 1 – Fonte de energia externa; 2 – Bomba peristáltica; 3 – Eletrolisador; 4 – Depósito; 5 – Tanque de alimentação; 6 – Peneiros moleculares; 7 – Sistema de medição de caudal.

<sup>2</sup> Da esquerda para a direita: analisador de oxigénio, analisador de monóxido de carbono, analisador de dióxido de carbono e analisador de metano.



Figura 39 - Reator de vidro.

A instalação utilizada nos ensaios da linha de trabalho 2 encontra-se na figura 40. Em cima é utilizada a placa de aquecimento e agitação magnética, com controlo de temperatura, da marca *Velp Scientifica Arex Digital* e em baixo é utilizada uma manta de aquecimento da marca *lhx instruments HMO2 series*. Esta diferença de aquecimentos prende-se com o facto de a placa de aquecimento só atingir temperaturas de cerca de 200 °C e para ensaios acima dessa temperatura foi utilizada a manta de aquecimento em que a temperatura era controlada com recurso a um termómetro.



Figura 40 - Montagem da instalação utilizada nos trabalhos da linha 2.

Para as medições de condutividade foi utilizado um condutímetro da marca *Crison GPL32*. O pH foi medido com recurso a um medidor portátil da marca *HANNA® Instruments*. Foi também utilizada uma balança da marca *Mettler Toledo PB 3002*, com precisão de 0,1 g.

Para a secagem e calcinação do catalisador foi utilizada uma estufa da marca *ERT* e uma mufla da marca *Nabertherm*.

A caracterização de amostras por SEM foi efetuada num microscópio eletrónico de varrimento *JEOL*, modelo *JSM-7001F*. A descrição desta técnica e a figura do equipamento utilizado encontram-se no capítulo anterior onde também se descreve a caracterização por espectroscopia de infravermelho médio que foi efetuada num espectrofotómetro utilizando o *software Agilent Technologies* com uma gama de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

Na figura 40, encontra-se a representação esquemática do protótipo laboratorial utilizado em ambas as linhas do trabalho experimental.

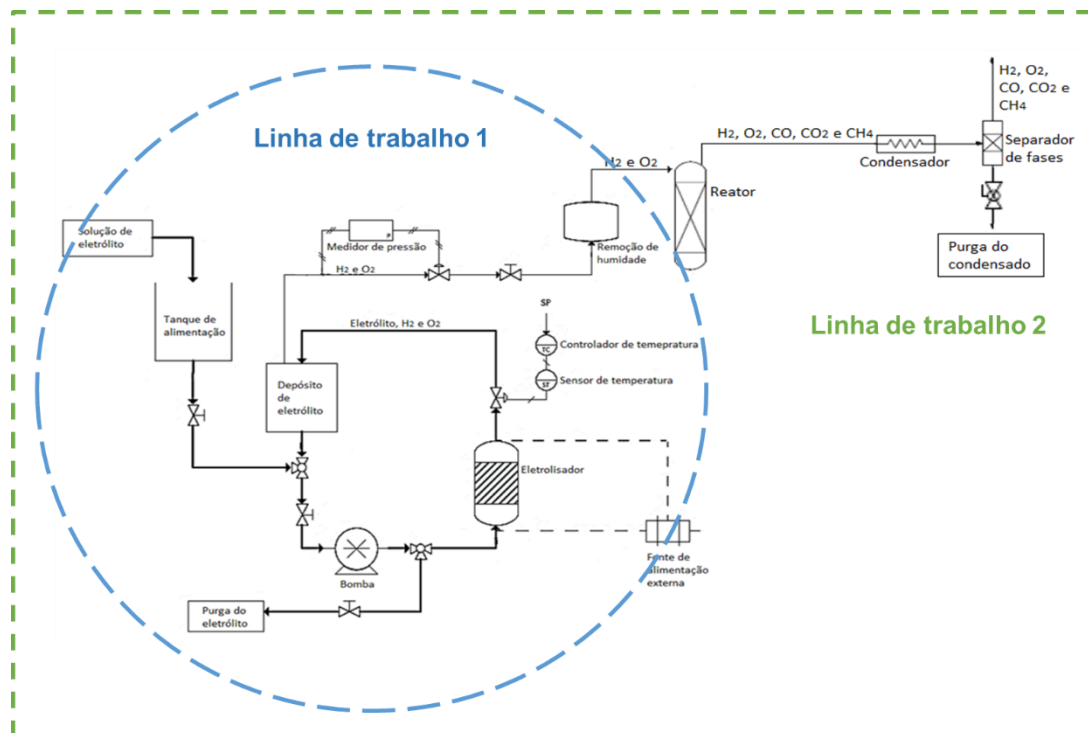


Figura 41 - Representação esquemática da instalação de ensaios (Adaptado de Moura, 2016).

#### 4.4. Procedimento experimental

##### 4.4.1. Linha de trabalho 1

Inicialmente, nesta linha de trabalho, foram preparadas soluções de eletrólito de hidróxido de sódio 0,4 M e 1,2 M, para uma primeira fase de ensaios. Para a solução de 0,4 M pesou-se 1,6 g de hidróxido de sódio e num balão de 100 mL aferiu-se com água destilada. Seguiu-se o mesmo procedimento para a solução de 1,2 M, sendo a massa de hidróxido de sódio de 4,8 g.

Mais tarde foram preparadas soluções de eletrólito com hidróxido de sódio 1,2 M e com 5, 10, 12 e 15% (% volumétrica) de biomassa liquefeita. As soluções foram preparadas do seguinte modo:

- Preparação da solução com 5% de biomassa liquefeita: pesou-se 4,56 g de hidróxido de sódio, adicionou-se 5 mL de biomassa e 95 mL de água destilada.

- Preparação da solução com 10% de biomassa liquefeita: pesou-se 4,32 g de hidróxido de sódio, adicionou-se 10 mL de biomassa e 90 mL de água destilada.
- Preparação da solução com 12% de biomassa liquefeita: pesou-se 4,22 g de hidróxido de sódio, adicionou-se 12 mL de biomassa e 88 mL de água destilada.
- Preparação da solução com 15% de biomassa liquefeita: pesou-se 4,08 g de hidróxido de sódio, adicionou-se 15 mL de biomassa e 85 mL de água destilada.

De um modo genérico, para todos os ensaios, colocou-se a solução, relativa a cada ensaio, no tanque de admissão do eletrólito ao eletrolisador e abriu-se a válvula, enchendo-se este último.

Ligaram-se os terminais da fonte de alimentação aos elétrodos, dando-se início ao processo de eletrólise. Todos os ensaios foram conduzidos durante 2 horas, recolhendo-se as medidas como temperatura do eletrolisador, tensão aplicada, intensidade de corrente, caudal e composição de gases produzido, em intervalos de 15 minutos.

Para a medição do caudal, recorreu-se a um sistema de medição de caudal que consiste em medir o tempo que a água no interior de uma proveta graduada invertida demora a atingir um determinado volume. Consoante a influência do caudal seja maior ou menor é medido um volume também maior ou menor, para diminuir possíveis erros de medição.

Por fim, desligou-se o sistema, recolheu-se o eletrólito e mediu-se a condutividade e pH finais. Nos ensaios com recurso a biomassa liquefeita, no final de cada ensaio, fez-se circular água destilada pelo sistema e abriu-se o eletrolisador para lavagem do interior e de cada eletrodo, sendo estes ainda lixados, para limpeza de quaisquer restos de biomassa que se depositam ao longo do ensaio.

#### **4.4.2. Linha de trabalho 2**

Inicialmente, foram realizados apenas ensaios onde a biomassa liquefeita foi aquecida, durante 1 hora e 4 horas, a diferentes temperaturas. Colocou-se o reator de vidro numa placa de aquecimento com banho de óleo e agitação e, adicionaram-se 100 mL de biomassa. A entrada de gás do reator foi fechada com recurso a uma válvula e a saída foi ligada a um condensador seguido de um depósito. De 30 em 30 minutos, sempre que possível, foi medida a quantidade de condensado obtida e posteriormente calculada a sua densidade. No final, desligou-se a placa e recolheu-se a restante biomassa para quantificação e cálculo de densidade.

Numa segunda fase de ensaios, foram preparadas várias soluções de hidróxido de sódio 0,4 M. Estas soluções foram preparadas como descrito anteriormente para a linha de trabalho 1. Após preparada cada solução, foram adicionados 100 mL de biomassa liquefeita ao reator de vidro.

Os ensaios iniciaram-se do mesmo modo que na linha 1. Após o início da eletrólise, é medido o caudal e composição do gás, ligando-se em seguida este gás de eletrólise ao reator que contém a biomassa. Deste modo, foram realizados ensaios com duração de 1 hora e 4 horas com e sem utilização de catalisadores. Em todos os ensaios, de 30 em 30 minutos foram medidas variáveis como a temperatura do eletrolisador, tensão aplicada, intensidade da corrente, caudal e composição do gás de saída. Quantificou-se, sempre que possível, o volume de condensado ao longo do tempo e no final, desligou-se o sistema e mediu-se volume de biomassa liquefeita restante calculando-se, posteriormente, a densidade.

Nos ensaios em que foi utilizado o catalisador de zeólito Y foi necessário acidificá-lo uma vez que este se encontrava na forma sódica (NaY). O procedimento de acidificação consiste na realização de uma permuta iónica para que ocorra a troca de cationes. Para tal, preparou-se uma solução de nitrato de amónio 2 M. Em seguida, preparou-se uma suspensão com uma razão volume sólido/massa de zeólito de 50 e colocou-se num banho de óleo com agitação a 80 °C, durante 6 horas. Após as 6 horas no banho de óleo, filtrou-se a solução a vácuo. O sólido recuperado foi colocado a secar numa estufa a 90 °C, até ao dia seguinte. Por fim, no dia seguinte, colocou-se o catalisador a calcinar numa mufla a 500 °C, durante 8 horas, com uma rampa de aquecimento de 5 °C por minuto (Nunes, 2013).

Em cada preparação de catalisador HY, pesou-se 48 g de nitrato de amónio e dissolveram-se em 300 mL de água destilada. A massa de zeólito pesada foi de 6 g.

No final de cada preparação realizada recuperaram-se, aproximadamente, 4 g de catalisador.

O catalisador USY suportado em níquel foi utilizado na forma em que foi fornecido.



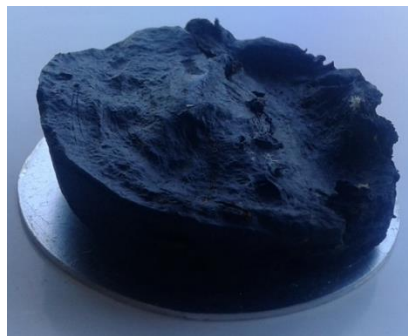
Figura 42 - Aspeto dos catalisadores utilizados.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> À esquerda o catalisador HY e à direita o catalisador de zeólito USY suportado em níquel.

Nos ensaios com recurso a catalisador, para além dos 100 mL de biomassa colocados do reator, foi ainda adicionada a massa do catalisador. Com o catalisador HY foram utilizadas 2 e 4 g e para o catalisador de zeólito Y ultra estabilizado foram usadas 1 e 2 g. Sabendo que 100 mL de biomassa pesam 111,26 g, significa que quando se adicionam 4 g de catalisador, tal corresponde a uma percentagem de 3,6 % em massa de catalisador relativamente à biomassa liquefeita. Se forem 2 g, já será uma percentagem de 1,8 % e 1 g, será uma percentagem muito inferior, de 0,9 %.

#### 4.4.3. Ensaios em célula aberta

Com o objetivo de perceber se a biomassa teria condutividade, foi realizado um ensaio em célula aberta com recurso a uma amostra de biomassa prensada em forma de disco, com o mesmo tamanho dos elétrodos de aço utilizados no eletrolisador. Este disco foi colocado entre dois elétrodos de aço, mergulhou-se numa solução de hidróxido de sódio 0,4 M, a 70 °C e ligou-se à fonte de energia externa. Com recurso a um multímetro conclui-se que não existia condutividade. Para melhor compreensão, a amostra utilizada encontra-se na figura seguinte.



**Figura 43** - Amostra de biomassa prensada em forma de disco sobre um elétrodo de aço.

Outros ensaios em célula aberta foram realizados sempre que pertinente. Por exemplo, colocou-se num copo de precipitação 100 mL de biomassa liquefeita, aqueceu-se a 300 °C, durante 4 horas, para se perceber qual o comportamento da biomassa ao longo desse tempo. Pela figura 44 pode-se visualizar que, a biomassa passa de um estado líquido e viscoso para uma forma sólida e fixa ao copo.



Figura 44 - Biomassa liquefeita.<sup>4</sup>

O condensado, resultante de um dos ensaios, foi também ele aquecido a uma temperatura entre os 70 – 100 °C de modo a entender se se estaria na presença de compostos com pontos de ebulição inferiores a 100 °C e quanto tempo estes demoravam a evaporar na totalidade. Pela figura abaixo verifica-se que os compostos evaporam na totalidade uma vez que o condensado passou de um líquido de cor amarelada para apenas uns resíduos no fundo do copo, sendo que o líquido evaporou na totalidade ao fim de aproximadamente 30 minutos.

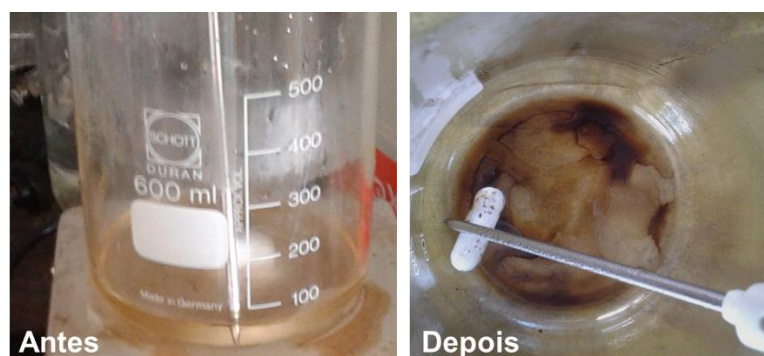


Figura 45 - Condensado.<sup>5</sup>

<sup>4</sup> Aspeto da biomassa liquefeita antes de aquecimento: (Esq.): um líquido espesso, aspeto da biomassa liquefeita após o aquecimento a 300 °C, durante 4 horas: (Dir.): um sólido.

<sup>5</sup> Aspeto do condensado antes do aquecimento (Esq.) e aspeto do condensado após o aquecimento (Dir.).

## Capítulo 5: Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, referentes às duas linhas de trabalho descritas anteriormente.

### 5.1. Recolha de resultados experimentais – Linha de trabalho 1

Numa fase inicial de trabalho foram realizados ensaios utilizando apenas o eletrólito de NaOH 0,4 M e 1,2 M, sem biomassa liquefeita, para o estudo do comportamento do sistema. Após estes ensaios, adicionou-se ao eletrólito diferentes concentrações de biomassa liquefeita, 5, 10, 12 e 15 %.

Com o eletrólito de NaOH 0,4 M e 1,2 M foram realizados 6 ensaios no total, ou seja, 3 para cada eletrólito. Estes ensaios tiveram a duração de 2 horas onde os resultados foram recolhidos de 15 em 15 minutos ( $t_{\text{recolha}}$ ). Assim, na tabela 5 encontram-se os resultados experimentais obtidos ao longo do tempo, desde a temperatura no interior do eletrolisador (T), a tensão aplicada (V), a intensidade da corrente (I), o volume de gás total (Vol) e o tempo decorrido (t) a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás total) e ainda a percentagem de oxigénio obtida através do analisador. Na tabela 6 encontram-se o pH inicial e final bem como a condutividade inicial e final do eletrólito ( $\text{pH}_i$ ,  $\text{pH}_f$ ,  $K_i$  e  $K_f$ , respetivamente).

#### 5.1.1. Ensaios com eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M

Tabela 5 - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M e 1,2 M.<sup>6</sup>

Nº de ensaio	Eletrólito	$t_{\text{recolha}}$ (min)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)
1	NaOH 0,4 M	0	25,3	28,8	1,28	20	0,2	31,5
		15	43,9	28,8	1,65	20	0,2	32,1
		30	50,8	28,7	1,68	20	0,17	32,1
		45	54,8	28,7	1,73	20	0,17	32
		60	57,2	28,6	1,74	20	0,17	32
		75	58,6	28,6	1,79	20	0,17	32,1
		90	59,7	28,6	1,8	20	0,17	32,2
		105	60,9	28,5	1,8	20	0,17	32,2
120		61,5	28,5	1,79	20	0,17	32,2	
2		0	25,5	28,5	2,66	20	0,1	33,2
		15	52,2	28,5	3,45	20	0,07	33,2
		30	64,9	28,5	3,5	20	0,07	33,3
		45	70,4	28,5	3,26	20	0,08	33,3
		60	72,8	28,5	3,26	20	0,08	33,3
		75	74,2	28,5	3,35	20	0,08	33,3
		90	75,2	28,5	3,35	20	0,08	33,3
	105	76,2	28,5	3,47	20	0,07	33,3	
120	77,7	28,5	3,6	20	0,07	33,3		

<sup>6</sup> Temperatura do eletrolisador, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio (continuação da tabela na página seguinte).

**Tabela 5 (cont.)** - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M e 1,2 M.

Nº de ensaio	Eletrólito	t <sub>recolha</sub> (min)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)
3	NaOH 0,4 M	0	45,5	28,5	3,46	20	0,08	33,2
		15	68,5	28,5	4,12	20	0,07	33,3
		30	69,6	28,5	3,21	70	0,28	33,1
		45	71,3	28,5	3,26	70	0,27	33
		60	72,6	28,5	3,33	70	0,27	33,2
		75	73,8	28,5	3,39	70	0,27	33,2
		90	74,5	28,5	3,46	70	0,25	33,2
		105	75,2	28,5	3,51	70	0,25	33,2
4	NaOH 0,4 M	120	76,1	28,5	3,67	70	0,25	33,2
		0	30,4	28,5	4,74	20	0,05	33
		15	50	18,2	2,5	20	0,13	32,9
		30	50,8	17,6	2,48	20	0,2	32,7
		45	52	17,5	2,5	20	0,17	32,7
		60	52,7	17,5	2,5	20	0,2	32,7
		75	53,1	17,5	2,5	20	0,2	32,7
		90	53,3	17,5	2,5	20	0,18	32,7
5	NaOH 1,2 M	105	53,5	17,6	2,5	20	0,18	32,7
		120	53,6	17,6	2,5	20	0,17	32,7
		0	29,6	28,5	2,5	20	0,17	32,4
		15	40,6	28,5	2,5	20	0,17	33,3
		30	46,1	28,5	2,5	20	0,18	33,2
		45	49,1	28,5	2,5	20	0,2	33,3
		60	50,7	28,5	2,5	20	0,2	33,3
		75	51,6	28,5	2,5	20	0,2	33,3
6	NaOH 1,2 M	90	52,2	28,5	2,5	20	0,2	33,3
		105	52,6	28,5	2,5	20	0,2	33,3
		120	52,9	28,5	2,5	20	0,2	33,3
		0	35	28,5	2,5	20	0,18	32,2
		15	44,4	28,5	2,5	20	0,2	33,2
		30	48,1	28,5	2,5	20	0,2	33,2
		45	50,1	28,5	2,5	20	0,2	33,2
		60	51,3	28,5	2,5	20	0,22	33,2
6	NaOH 1,2 M	75	52	28,5	2,5	20	0,22	33,2
		90	52,4	28,5	2,5	20	0,22	33,2
		105	52,8	28,5	2,5	20	0,22	33,2
		120	53	28,5	2,5	20	0,22	33,2

**Tabela 6** - Registo inicial e final do pH e condutividade para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M e 1,2M.

Nº de ensaio	Eletrólito	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	K <sub>i</sub> (mS/cm)	K <sub>f</sub> (mS/cm)
1	NaOH 0,4 M	14,3	14,1	79,1	61,4
2		14,2	14,1	78,8	72,9
3		14,0	14,0	72,2	70,1
4	NaOH 1,2 M	14,3	14,3	202,5	194,8
5		14,2	14,1	189,0	186,5
6		14,1	14,1	204,9	203,4

Nos ensaios em que se utilizaram diferentes concentrações de biomassa liquefeita, foram também realizados ensaios com amostras diferentes de biomassa, amostra 1, amostra 2 e amostra 4 (descritas no capítulo 4). As variáveis medidas foram as mesmas que as dos ensaios de eletrólito de NaOH. Assim, nas tabelas seguintes, encontram-se os resultados obtidos para cada amostra e concentrações de biomassa liquefeita diferentes. Também aqui, os ensaios tiveram a duração de 2 horas com

recolha de resultados de 15 em 15 minutos. É de salientar que em todos estes ensaios também foram medidas as percentagens de monóxido de carbono e dióxido de carbono, no entanto, estas não são apresentadas nas tabelas uma vez que o sensor de monóxido de carbono apresentou contaminação cruzada com o hidrogénio, obtendo-se sempre o seu valor máximo de 5 % e o sensor de dióxido de carbono apresentou sempre valores de zero.

### 5.1.2. Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita

Tabela 7 - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita.<sup>7</sup>

Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)
7		0	27,9	28,5	3,5	20	0,08	29,3
		15	67,4	28,5	4,55	20	0,07	25,2
		30	76,4	28,5	3,45	20	0,1	19,1
		45	74	28,5	2,2	20	0,18	21,5
		60	75,4	28,5	1,72	20	0,18	23,7
		75	68,2	28,5	1,38	20	0,23	23,9
		90	62,3	28,5	1,21	20	0,32	25,3
		105	58,5	28,5	1,12	20	0,32	26,4
		120	55,7	28,5	1	20	0,35	27,2
8	1	0	33,6	28,5	2,9	20	0,12	26,5
		15	65,2	28,5	3,72	20	0,1	22,1
		30	78	28,5	2,46	20	0,15	15,8
		45	71,6	28,5	1,44	20	0,2	22,9
		60	65,5	28,5	1,18	20	0,27	25,3
		75	61,6	28,5	1,07	20	0,32	25,9
		90	58,2	28,5	0,95	20	0,38	26,3
		105	55,7	28,5	0,83	20	0,47	26,3
		120	53,9	28,5	0,8	20	0,52	26,7
9		0	33	28,5	3,4	20	0,12	26,8
		15	74,6	28,5	4,13	20	0,08	18,8
		30	80	28,5	2,06	20	0,18	12,1
		45	74,5	28,5	1,52	20	0,27	17,4
		60	68,3	28,5	1,15	20	0,37	20,2
		75	62,1	28,5	0,9	20	0,53	21,8
		90	57,8	28,5	0,86	20	0,55	23,6
		105	54,9	28,5	0,76	20	0,65	24,7
		120	52,4	28,5	0,66	20	0,7	25,3
10	4	0	26,2	22,6	2,5	50	0,53	30,6
		15	41,3	18,2	2,5	50	0,63	31,5
		30	46,3	17,6	2,5	50	0,67	30,9
		45	48,4	17,9	2,5	50	0,7	30,4
		60	49,2	17,9	2,5	50	0,68	30,3
		75	49,8	18	2,5	50	0,67	30,2
		90	49,9	18,1	2,5	50	0,67	30,2
		105	50,7	18,2	2,5	50	0,65	30,2
		120	50,2	18,5	2,5	50	0,65	30,4

<sup>7</sup> Temperatura do eletrolisador, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

**Tabela 8** - Registo inicial e final do pH e condutividade nos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita.

Nº de ensaio	Amostra	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	K <sub>i</sub> (mS/cm)	K <sub>f</sub> (mS/cm)
7	1	14,4	11,1	174,4	52,9
8		14,1	10,9	188,8	56,5
9		14,1	11,2	184,4	60,6
10	4	13,6	13,4	189,1	157,6

### 5.1.3. Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita

**Tabela 9** - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita.<sup>8</sup>

Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)
11	1	0	37,2	28,5	3,4	20	0,08	26
		15	69,8	28,5	3,67	20	0,08	15,7
		30	71,5	28,5	1,8	20	0,27	18,6
		45	62,4	28,5	1,12	20	0,33	20,8
		60	55,8	28,5	0,82	20	0,63	21,6
		75	50,7	28,5	0,68	20	0,7	22
		90	46,9	28,5	0,57	20	0,87	23,1
		105	43,6	28,5	0,43	20	1,48	22,4
		120	41	28,5	0,38	20	1,65	22,9
12	1	0	23,4	28,5	2,72	20	0,15	24,3
		15	48,9	28,5	3,37	20	0,1	29,1
		30	72,2	28,5	4,12	20	0,08	13
		45	71,8	28,4	1,97	20	0,22	19,9
		60	63,8	28,5	1,49	20	0,27	21,9
		75	57,3	28,5	1,08	20	0,45	22,6
		90	51,2	28,5	0,9	20	0,5	23,7
		105	47,4	28,5	0,75	20	0,6	24,5
		120	44,4	28,5	0,69	20	0,62	25,4
13	1	0	32	28,5	2,84	20	0,12	26,9
		15	60,9	28,5	4,25	20	0,08	21,6
		30	82	28,5	3,21	20	0,13	13,4
		45	72,5	28,5	1,57	20	0,3	16,6
		60	62,8	28,5	0,99	20	0,58	18,1
		75	56	28,5	0,77	20	0,78	18,9
		90	51,6	28,5	0,6	20	1,12	21,2
		105	48,2	28,5	0,45	20	1,18	21,2
		120	45,9	28,5	0,44	20	1,33	21,2
14	2	0	34	28,5	3,45	20	0,1	30,4
		15	58,2	28,5	2,74	20	0,12	29,3
		30	62,7	28,5	2,11	20	0,15	23,7
		45	65,1	28,5	2,09	20	0,18	15,9
		60	65,2	28,5	1,74	20	0,22	19,9
		75	59,8	28,5	1,42	20	0,23	24
		90	55,5	28,5	1,08	20	0,35	25,6
		105	50,6	28,5	0,88	20	0,43	26,9
		120	47,7	28,5	0,79	20	0,48	27,4
15	4	0	30,2	28,5	3,44	20	0,1	31,7
		15	61,1	28,5	4,39	90	0,33	28,9
		30	51,2	22,8	2,5	90	0,7	29,9
		45	50,1	22,5	2,5	50	0,4	29,8

<sup>8</sup> Temperatura do eletrolisador, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

**Tabela 10 (cont.)** - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita.

Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)
15	4	60	50,6	23,4	2,5	50	0,37	29,8
		75	50,2	23,2	2,5	50	0,37	30
		90	50,8	23,4	2,5	50	0,37	30,3
		105	50	23,5	2,5	50	0,35	30,7
		120	50	23,8	2,5	50	0,35	31,1

**Tabela 11** - Registo inicial e final do pH e condutividade nos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita.

Número de ensaio	Amostra	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	K <sub>i</sub> (mS/cm)	K <sub>f</sub> (mS/cm)
11	1	14,2	10,7	136,6	46,6
12		14,3	10,5	138,1	43,2
13		14,3	10,9	131,9	57,7
14	2	14,1	11,6	138,8	47,4
15	4	13,9	13,8	173,5	84,6

#### 5.1.4. Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita

**Tabela 12** - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita.<sup>9</sup>

Nº de ensaio	Amostra	t <sub>min</sub> (min)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)
16		0	25,3	28,5	2,41	20	0,15	26,2
		15	55,3	28,5	3,5	20	0,1	23,1
		30	65,1	28,5	2,01	20	0,28	8,3
		45	60,5	28,5	1,1	20	0,63	6,8
		60	53,9	28,5	0,66	20	1,1	7,5
		75	48,6	28,5	0,58	20	1,67	10,3
		90	44,3	28,5	0,45	20	2,13	11,3
		105	42	28,5	0,4	20	2,7	15,2
		120	39,1	28,5	0,32	20	4	17,1
17	1	0	32,4	28,5	2,3	20	0,17	23,1
		15	55,8	28,5	3	20	0,12	25,4
		30	71,5	28,5	3,14	20	0,1	18
		45	69,6	28,5	1,6	20	0,25	17,3
		60	62,5	28,5	1,06	20	0,47	20,3
		75	56,5	28,5	0,85	20	0,63	21,1
		90	51,3	28,5	0,56	20	1,05	21,3
		105	46,8	28,5	0,42	20	1,67	21,4
		120	43,6	28,5	0,35	20	2,08	21,6
18		0	29	28,5	1,78	20	0,28	22,6
		15	45,8	28,5	1,96	20	0,2	23
		30	56,6	28,5	1,63	20	0,28	14,1
		45	53,8	28,5	0,93	20	0,62	13,8
		60	50,3	28,5	0,69	20	0,83	15,2
		75	46,5	28,5	0,5	20	1,35	16
		90	43,2	28,5	0,39	20	1,92	18,8
		105	40,6	28,5	0,29	20	2,75	20,1
		120	38,6	28,5	0,28	20	2,92	20,5
19	4	0	27	23	2,5	50	0,37	31,3
		15	43	20,9	2,5	50	0,4	31,7
		30	47,4	20,9	2,5	50	0,4	31,5
		45	49,5	21,6	2,5	50	0,38	31,4
		60	50,1	21,7	2,5	50	0,38	31,2

<sup>9</sup> Temperatura do eletrolisador, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

**Tabela 11 (cont.)** - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M +12 % de biomassa liquefeita.

Nº de ensaio	Amostra	t <sub>min</sub> (min)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)
19	4	75	50,4	22,1	2,5	50	0,38	30,9
		90	51	22,1	2,5	50	0,37	30,7
		105	51,8	22,1	2,5	50	0,37	30,1
		120	51,6	22,6	2,5	50	0,37	29,9

**Tabela 13** - Registo inicial e final do pH e condutividade nos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita.

Número de ensaio	Amostra	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	K <sub>i</sub> (mS/cm)	K <sub>f</sub> (mS/cm)
16	1	14,4	14	129,9	49,8
17		14,1	10,9	122,9	45,0
18		14,0	13,3	120,9	39,3
19	4	14,0	13,9	183,6	120,7

### 5.1.5. Ensaio com eletrólito de NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita

**Tabela 14** - Registo dos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita.<sup>10</sup>

Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)
20		0	29,2	28,5	2,3	20	0,13	25,6
		15	50,4	28,5	2,46	20	0,13	18,9
		30	56,8	28,5	1	20	0,5	8,5
		45	52,3	28,5	0,96	20	0,6	8
		60	48,7	28,5	0,63	20	0,77	12
		75	46,1	28,5	0,6	20	0,87	15,6
		90	43,9	28,5	0,6	20	0,87	18,3
		105	42,6	28,5	0,6	20	0,87	18,9
		120	42,6	28,5	0,6	20	0,88	19,7
21	1	0	23,9	28,5	2,3	20	0,17	23,8
		15	50,7	28,4	2,81	20	0,12	24,9
		30	57,6	28,4	1,24	20	0,48	11,8
		45	52,2	28,5	0,74	20	0,73	11
		60	50,1	28,5	0,74	20	1	11,6
		75	46,9	28,5	0,57	20	1,13	12,9
		90	45,1	28,5	0,66	20	0,97	15,4
		105	44,3	28,4	0,65	20	0,97	17,9
22		0	27,4	28,5	2,02	20	0,23	20,8
		15	48,2	28,5	2,41	20	0,15	25
		30	55	28,5	0,94	20	0,62	12,1
		45	51,6	28,5	0,91	20	0,83	13,8
		60	50,3	28,5	0,7	20	0,83	13,3
		75	48,6	28,5	0,7	20	0,85	14,1
		90	46,3	28,5	0,55	20	1,1	14,5
		105	44,6	28,5	0,42	20	1,47	15,4
23	4	0	24,9	28,5	3,34	50	0,2	31,5
		15	57,8	28,5	4,47	50	0,18	30,2
		30	50,6	22,9	2,5	50	0,37	31
		45	49,1	23,7	2,5	50	0,37	30,7
		60	49,9	23,9	2,5	50	0,37	30,2
		75	50,2	24,8	2,5	50	0,37	29,3
		90	51,8	25,9	2,5	50	0,37	28,7
		105	51,8	27,5	2,5	50	0,35	28,3
		120	54,8	30,4	2,5	50	0,37	30,3

<sup>10</sup>Temperatura do eletrolisador, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

**Tabela 15** - Registo inicial e final do pH e condutividade nos ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita.

Número de ensaio	Amostra	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	K <sub>i</sub> (mS/cm)	K <sub>f</sub> (mS/cm)
20	1	14,2	11,7	113,5	37,9
21		14,4	13,6	116,1	38,8
22		14,4	13,6	119,4	39,0
23	4	14,0	13,8	166,9	60,2

A certa altura, achou-se interessante determinar a densidade aparente da solução de eletrólito antes e após o ensaio, de modo a compreender se havia alterações. Para tal, foi utilizada uma proveta onde se colocou um volume de eletrólito de 20 mL. Na tabela que se segue, encontram-se as massas da proveta vazia no início e final do ensaio, bem como a massa da proveta com o volume de eletrólito no interior, no início e final do ensaio ( $m_i$  e  $m_f$ ).

**Tabela 16** - Registo de massas.<sup>11</sup>

		Número de ensaio							
		10	14	15	17	18	19	22	23
Antes do ensaio	$m_i$ (g)	53,12	31,95	53,13	31,95	31,96	53,15	31,94	53,74
	$m_f$ (g)	73,95	52,75	73,91	52,19	52,62	73,85	52,36	74,42
Após o ensaio	$m_i$ (g)	53,73	31,93	53,15	31,99	31,95	53,73	31,95	53,75
	$m_f$ (g)	74,83	53,12	74,15	52,72	52,47	74,96	52,24	74,69

## 5.2. Recolha de resultados experimentais - Linha de trabalho 2

Inicialmente, foram realizados ensaios sem recurso ao gás de eletrólise, ou seja, apenas se realizou o aquecimento de 100 mL de biomassa liquefeita, durante 1 hora, a 100, 150 e 200 °C. Sempre que quantificáveis, no final de cada hora de ensaio foram recolhidos os volumes de condensado ( $V_{\text{condensado}}$ ) e volume de biomassa liquefeita ( $V_{\text{liq final}}$ ) que se encontram na tabela seguinte. Nesta tabela encontra-se também, para cada ensaio, a massa da proveta vazia ( $m_i$ ) e a massa da proveta com o condensado ou a biomassa liquefeita ( $m_f$ ) para efeito de cálculo da densidade aparente.

### 5.2.1. Ensaios de aquecimento da biomassa liquefeita

**Tabela 17** - Registo dos ensaios de aquecimento de biomassa.<sup>12</sup>

Nº de ensaio	Amostra	T (°C)	Biomassa liquefeita			Condensado		
			$V_{\text{liq final}}$ (mL)	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$V_{\text{condensado}}$ (mL)	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)
24	2	100	98	53,74	76,23	0,0	-	-
25		150	96	53,74	76,33	0,0	-	-
26		200	72	53,73	76,90	25,0	53,74	78,28

<sup>11</sup> Proveta vazia e com 20 mL antes e após os ensaios, para o cálculo da densidade aparente das soluções utilizadas.

<sup>12</sup> Temperatura do reator, do volume final de biomassa liquefeita, do volume final do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente.

Do mesmo modo foi ainda realizado um ensaio a 200 °C, durante 4 horas para estudar o comportamento do ensaio durante um período de tempo mais longo. De 30 em 30 minutos recolheu-se o volume de condensado, sempre que quantificável. Também aqui se encontram as massas determinadas para o cálculo da densidade aparente.

Tabela 18 - Registo dos ensaios de aquecimento de biomassa.<sup>13</sup>

Nº de ensaio	Amostra	T (°C)	t <sub>recolha</sub> (min)	Biomassa liquefeita			Condensado		
				V <sub>liq final</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V <sub>condensado</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
27	2	200	30	-	-	-	18,5	53,82	72,01
			60	-	-	-	23,5	53,73	58,34
			240	74	53,73	76,60	24,5	-	-

Após estes primeiros ensaios, realizados para compreensão do comportamento da biomassa liquefeita a diferentes temperaturas, deu-se início aos ensaios com recurso ao fluxo de gás produzido no eletrolisador. Este fluxo de gás, composto por 66,6 % de H<sub>2</sub> e 33,3 % O<sub>2</sub>, alimenta o reator com 100 mL de biomassa liquefeita, aquecida a 100, 150 e 200 °C, durante uma hora. Para estes ensaios foram medidas variáveis como: a temperatura do eletrolisador (T), a tensão aplicada (V), a intensidade da corrente (I), o volume de gás total (Vol) e o tempo decorrido (t) a preencher esse volume (para efeitos do cálculo do caudal volumétrico de gás à saída do eletrolisador e à saída do reator), a percentagem de oxigénio à saída do eletrolisador e à saída do reator (%O<sub>2</sub>), a percentagem de CO<sub>2</sub> (%CO<sub>2</sub>), de CO (%CO) e a percentagem de CH<sub>4</sub> (%CH<sub>4</sub>) à saída do reator. Mediu-se, sempre que possível, o volume final de biomassa liquefeita (V<sub>liq final</sub>) e volume final de condensado (V<sub>condensado</sub>) e ainda as massas da proveta vazia (m<sub>i</sub>) e a massa da proveta com o condensado ou a biomassa liquefeita (m<sub>f</sub>) para efeito de cálculo da densidade aparente. Todas estas variáveis mensuradas encontram-se nas tabelas que se seguem à exceção da percentagem de CO<sub>2</sub> e CO uma vez que, como referido anteriormente, o sensor de monóxido de carbono apresentou contaminação cruzada com o hidrogénio, obtendo-se sempre o seu valor máximo de 5 % e o sensor de dióxido de carbono apresentou sempre valores de zero. Todas estas variáveis foram medidas no tempo zero, aos 30 minutos de ensaio e no final do ensaio (60 minutos) e cada um destes ensaios foi repetido três vezes, ou seja, para cada temperatura de 100, 150 e 200 °C foram feitos 3 ensaios (28 a 36) e todos eles realizados com a amostra 2.

<sup>13</sup> Temperatura do reator, do volume final de biomassa liquefeita, do volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente.

### 5.2.2. Ensaio iniciais de produção de gás de síntese

**Tabela 19** - Registo do eletrolisador<sup>14</sup> e registo do reator de biomassa<sup>15</sup> nos ensaios de produção de gás de síntese.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de biomassa liquefeita				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
28	0	48,3	31,3	2,5	90	0,50	33,3	100	90	0,52	33,1	0,09
	30	59,0	30,0	2,5	90	0,50	33,3		90	0,52	33,5	-
	60	60,6	30,4	2,5	90	0,50	33,3		90	0,52	33,6	0,16
29	0	61,9	30,2	2,5	90	0,52	33,3	100	90	0,52	33,0	0,13
	30	63,9	30,4	2,5	90	0,52	33,3		90	0,52	33,5	-
	60	65,3	30,5	2,5	90	0,52	33,3		90	0,52	33,4	0,13
30	0	67,0	30,3	2,5	90	0,52	33,3	100	90	0,52	33,1	0,17
	30	69,7	31,0	2,5	90	0,52	33,3		90	0,52	33,3	-
	60	74,0	32,0	2,5	90	0,52	33,3		90	0,53	33,4	0,14
31	0	50,3	24,3	2,5	90	0,52	33,3	150	90	0,52	32,6	0,01
	30	54,8	23,6	2,5	90	0,52	33,3		90	0,53	32,9	0,07
	60	55,9	23,9	2,5	90	0,52	33,3		90	0,53	32,7	0,04
32	0	46,9	24,1	2,5	90	0,52	33,3	150	90	0,52	32,3	0,04
	30	55,2	23,0	2,5	90	0,52	33,3		90	0,53	32,5	-
	60	57,1	22,8	2,5	90	0,52	33,3		90	0,53	32,7	0,07
33	0	50,9	23,5	2,5	90	0,52	33,3	150	90	0,52	32,1	0,12
	30	57,3	22,7	2,5	90	0,52	33,3		90	0,53	32,2	0,09
	60	58,5	22,3	2,5	90	0,52	33,3		90	0,52	32,1	0,03
34	0	56,9	27,0	2,5	90	0,53	33,3	200	90	0,55	32,2	0,03
	30	58,6	27,6	2,5	90	0,53	33,3		90	0,52	32,2	-
	60	58,4	27,7	2,5	90	0,53	33,3		90	0,53	32,4	0,21
35	0	41,5	28,3	2,5	90	0,52	33,3	200	90	0,52	33,3	0,22
	30	53,1	26,1	2,5	90	0,52	33,3		90	0,53	33,2	-
	60	53,9	25,9	2,5	90	0,52	33,3		90	0,53	32,8	0,16
36	0	43,4	30,0	2,5	90	0,50	33,3	200	90	0,48	32,9	0,18
	30	56,4	28,5	2,5	90	0,50	33,3		90	0,53	32,9	-
	60	58,6	28,0	2,5	90	0,50	33,3		90	0,53	32,6	0,13

**Tabela 20** - Registo nos ensaios de produção de gás de síntese.<sup>16</sup>

Nº de ensaio	Biomassa liquefeita			Condensado		
	V <sub>liq final</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V <sub>condensado</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
28	95	53,76	76,16	1,3	53,74	55,20
29	96	53,74	76,35	1,0	53,75	54,79
30	94	53,75	76,13	0,0	-	-
31	84	53,76	76,71	12,0	53,74	65,53
32	84	53,76	76,62	15,0	53,74	68,31
33	84	53,75	76,47	13,0	53,73	66,42
34	71	53,74	76,82	29,0	53,75	73,44
35	63	53,77	76,56	29,0	53,75	73,66
36	72	53,75	76,80	27,0	53,75	73,89

Os ensaios seguintes, foram realizados do mesmo modo que os anteriores, mas em vez de terem a duração de uma hora, tiveram a duração de quatro horas, uma vez que assim permitiu um estudo mais alargado ao longo do tempo. As variáveis medidas

<sup>14</sup> Temperatura, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

<sup>15</sup> Temperatura, volumes e tempos de gás medidos, percentagem de oxigénio e metano.

<sup>16</sup> Volume final de biomassa liquefeita, do volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente.

foram mais uma vez as mesmas. Estas foram medidas de 30 em 30 minutos, ou seja, do tempo zero ao tempo 240 minutos.

Nesta fase, reconheceu-se que seria pertinente realizar ensaios de modo a estudar o efeito da temperatura e o efeito do catalisador. Para tal, foram realizados os ensaios organizados do seguinte modo:

**Tabela 21** - Organização dos ensaios seguintes.

Amostra 2		Temperatura (°C)			
		150	200	250	300
Massa de catalisador	s/ catalisador	✓	✓	✓	✓
	2 g	✓	✓	✓	✓
	4 g	✓	✓	✓	✓

### 5.2.3. Ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador

**Tabela 22** - Registo do eletrolisador<sup>17</sup> e registo do reator de biomassa<sup>18</sup> nos ensaios sem catalisador.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de biomassa liquefeita				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
37	0	37	24,2	2,5	90	0,58	33,3	150	90	0,62	33,6	0,26
	30	39	23,8	2,5	90	0,58	33,3		90	0,62	33,3	0,37
	60	45,8	22,4	2,5	90	0,58	33,3		90	0,62	33,3	0,37
	90	46,1	22,7	2,5	90	0,58	33,3		90	0,62	33,5	0,31
	120	46,3	22,7	2,5	90	0,58	33,3		90	0,62	33,5	0,19
	150	46,9	22,2	2,5	90	0,58	33,3		90	0,63	33,5	0,22
	180	46,2	22,2	2,5	90	0,58	33,3		90	0,63	33,5	0,21
	210	46,4	22,2	2,5	90	0,58	33,3		90	0,63	33,5	0,24
	240	47,2	22,2	2,5	90	0,58	33,3		90	0,63	33,5	0,19
38	0	44,7	27,1	2,5	90	0,52	33,3	200	90	0,53	32,9	0,12
	30	52,9	26,1	2,5	90	0,52	33,3		90	0,55	32,6	0,12
	60	53,6	25,4	2,5	90	0,52	33,3		90	0,55	32,3	0,14
	90	53,7	24,7	2,5	90	0,52	33,3		90	0,57	32,3	0,25
	120	53,8	24,2	2,5	90	0,52	33,3		90	0,58	32,2	0,34
	150	53,9	24	2,5	90	0,52	33,3		90	0,58	32,2	0,39
	180	54	23,9	2,5	90	0,52	33,3		90	0,6	32,1	0,48
	210	54,1	23,7	2,5	90	0,52	33,3		90	0,6	32,1	0,44
	240	54	23,1	2,5	90	0,52	33,3		90	0,6	32	0,45
39	0	41	23,8	2,5	90	0,57	33,3	250	90	0,57	33,4	0,21
	30	38,4	24	2,5	90	0,57	33,3		90	0,57	33,8	0,14
	60	45,9	23,1	2,5	90	0,57	33,3		90	0,58	34	0,12
	90	46,7	23,1	2,5	90	0,57	33,3		90	0,58	33,9	0,19
	120	47,4	22,8	2,5	90	0,57	33,3		90	0,62	33,5	0,28
	150	47,4	22,8	2,5	90	0,57	33,3		90	0,6	33,7	0,26
	180	47,5	22,8	2,5	90	0,57	33,3		90	0,62	33,5	0,29
	210	48,2	22,4	2,5	90	0,57	33,3		90	0,65	33,4	0,35
	240	47,2	22,4	2,5	90	0,57	33,3		90	0,65	33,3	0,45
40	0	35,5	26,1	2,5	90	0,55	33,3	300	90	0,57	32,5	1,52
	30	45,3	22,8	2,5	90	0,55	33,3		90	0,6	33,3	0,33
	60	47,9	22,4	2,5	90	0,55	33,3		90	0,63	33	0,38
	90	48,6	22,4	2,5	90	0,55	33,3		90	0,63	32,6	0,63
	120	49,3	22,3	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	32,7	0,79

<sup>17</sup> Temperatura, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

<sup>18</sup> Temperatura, volumes e tempos de gás medidos, percentagem de oxigénio e metano (continuação da tabela na página seguinte).

**Tabela 21 (cont.)** - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa nos ensaios sem catalisador.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de biomassa liquefeita				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
40	150	49,7	22,4	2,5	90	0,55	33,3	300	90	0,67	32,3	1,32
	180	50,2	22	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	32,2	1,63
	210	50,6	22,5	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	32,1	1,99
	240	50,9	21,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	32	2,08

No caso destes ensaios ao longo do tempo o volume de condensado foi recolhido, sempre que era mensurável, de 30 em 30 minutos, para posterior cálculo da densidade aparente.

**Tabela 23** – Registo nos ensaios sem catalisador.<sup>19</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Biomassa liquefeita			Condensado		
		V <sub>liq final</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V <sub>condensado</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
37	60	-	-	-	9,0	53,73	63,14
	120	-	-	-	12,0	64,52	65,62
	240	84	53,75	76,42	15,5	53,73	69,29
38	0	-	-	-	13,5	53,72	66,82
	30	-	-	-	25,5	53,74	65,60
	240	70	53,8	56,4	28,0	53,75	56,36
39	30	-	-	-	13,5	53,73	67,06
	60	-	-	-	21,5	53,73	61,57
	120	-	-	-	26,0	56,53	58,25
	240	68	53,13	76,01	27,0	53,74	73,48
40	30	-	-	-	17,0	-	-
	60	-	-	-	22,0	-	-
	240	60	53,72	76,33	23,0	53,12	75,64

#### 5.2.4. Ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY

**Tabela 24** - Registo do eletrolisador<sup>20</sup> e registo do reator de biomassa<sup>21</sup> com 2 g de catalisador HY.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de liquefeito				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
41	0	39,3	24,3	2,5	90	0,57	33,3	15	90	0,58	32,9	1,31
	30	43,4	23,6	2,5	90	0,57	33,3		90	0,63	33,6	1,12
	60	44,7	23,4	2,5	90	0,57	33,3		90	0,62	33,7	0,62
	90	45	23,6	2,5	90	0,57	33,3		90	0,62	33,6	0,53
	120	44,9	23,2	2,5	90	0,57	33,3		90	0,62	33,8	0,42
	150	45,1	23,4	2,5	90	0,57	33,3		90	0,63	33,8	0,33
	180	45,3	23,1	2,5	90	0,57	33,3		90	0,62	33,9	0,35
	210	45,3	23,1	2,5	90	0,57	33,3		90	0,62	33,9	0,29
	240	41,6	22,4	2,5	90	0,57	33,3		90	0,62	33,8	0,25
42	0	36,4	24,5	2,5	90	0,55	33,3	200	90	0,55	34	0,14
	30	45,1	23	2,5	90	0,55	33,3		90	0,63	33,7	0,07
	60	46,4	22,6	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	33,6	0,13
	90	46,5	22,2	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	33,2	0,15
	120	46,7	22,2	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	33	0,19
	150	47	22	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	33,1	0,45

<sup>19</sup> Volume final de biomassa liquefeita, volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente nos ensaios de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

<sup>20</sup> Temperatura, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

<sup>21</sup> Temperatura, volumes e tempos de gás medidos, percentagem de oxigénio e metano, nos ensaios de produção de gás de síntese, ao longo do tempo (continuação da tabela na página seguinte).

**Tabela 23 (cont.)** - Registo do eletrolisador e registo do reator de biomassa com 2 g de catalisador HY.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de liquefeito				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
42	180	47,2	21,7	2,5	90	0,55	33,3	200	90	0,67	32,8	0,93
	210	46,8	21,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,67	32,5	1,44
	240	46,5	21,6	2,5	90	0,55	33,3		90	0,67	32,5	1,84
43	0	41,1	24,1	2,5	90	0,53	33,3	250	90	0,57	33,3	0,45
	30	49,5	23	2,5	90	0,53	33,3		90	0,57	33,5	0,43
	60	48,8	22,9	2,5	90	0,53	33,3		90	0,58	33,1	0,48
	90	49	22,5	2,5	90	0,53	33,3		90	0,6	32,9	1,14
	120	48,4	22,5	2,5	90	0,53	33,3		90	0,62	32,5	2,27
	150	48,5	22,5	2,5	90	0,53	33,3		90	0,6	32,3	2,69
	180	48,9	22,5	2,5	90	0,53	33,3		90	0,6	32,3	3,57
	210	49,3	22,5	2,5	90	0,53	33,3		90	0,62	32,2	3,99
	240	49,5	22,5	2,5	90	0,53	33,3		90	0,62	32,2	4,16
44	0	43,8	23,6	2,5	90	0,55	33,3	300	90	0,55	33,8	0,32
	30	47,3	23,6	2,5	90	0,55	33,3		90	0,57	33,6	0,36
	60	47,5	22,9	2,5	90	0,55	33,3		90	0,57	32,3	2,34
	90	46,2	22,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,57	32,1	3,8
	120	44,3	22,5	2,5	90	0,55	33,3		90	0,57	32,2	4,96
	150	45,6	22,4	2,5	90	0,55	33,3		90	0,57	31,5	7,58
	180	45,2	22,4	2,5	90	0,55	33,3		90	0,57	30,6	9,68
	210	45,5	22,4	2,5	90	0,55	33,3		90	0,57	29,6	9,8
	240	45,9	22,4	2,5	90	0,55	33,3		90	0,57	30,2	12,8

**Tabela 25** – Registo dos ensaios com 2 g de catalisador HY.<sup>22</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Biomassa liquefeita			Condensado		
		V <sub>liq final</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V <sub>condensado</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
41	240	87	53,17	77,99	5,0	53,14	58,31
42	30	-	-	-	16,5	54,43	69,61
	60	-	-	-	22,5	53,15	59,04
	240	61	53,73	77,01	29,0	53,14	72,86
43	30	-	-	-	19,5	53,75	73,04
	60	-	-	-	26,5	53,73	60,88
	240	61	52,69	75,83	31,0	53,15	73,13
44	0	-	-	-	5,5	53,15	58,62
	30	-	-	-	28,0	53,16	75,65
	60	-	-	-	48,5	53,33	74,58
	150	-	-	-	53,0	56,13	58,09
	240	0			57,0	45,83	66,12

<sup>22</sup> Volume final de biomassa liquefeita, volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente, nos ensaios de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

## 5.2.5. Ensaio de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY

 Tabela 26 - Registo do eletrolisador<sup>23</sup> e registo do reator de biomassa<sup>24</sup> com 4 g de catalisador HY.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de liquefeito				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	t (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
45	0	32,9	25,6	2,5	90	0,55	33,3	150	90	0,55	33,6	1,37
	30	44,8	23,8	2,5	90	0,55	33,3		90	0,58	33,9	0,89
	60	45	23,8	2,5	90	0,55	33,3		90	0,6	34	0,45
	90	45,2	23,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,6	34	0,36
	120	45,5	23,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,6	34,1	0,33
	150	45,7	23,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	34	0,29
	180	45,6	23,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	33,9	0,22
	210	46,3	23	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	33,9	0,26
	240	45	23	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	33,9	0,28
47	0	42,9	24,1	2,5	90	0,55	33,3	200	90	0,57	32,9	0,85
	30	47	23	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	33,3	0,25
	60	47,6	23,3	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	33,3	0,29
	90	47,5	23	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	33,2	0,72
	120	48	23,3	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	33	1,12
	150	48	23	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	32,8	1,23
	180	48	22,6	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	32,6	2,66
	210	48,3	22,5	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	32,3	3,5
	240	48,5	22,3	2,5	90	0,55	33,3		90	0,62	32,5	3,98
48	0	41,3	23,8	2,5	90	0,57	33,3	250	90	0,58	33,2	0,39
	30	46	22,6	2,5	90	0,57	33,3		90	0,6	33,5	0,22
	60	47,1	22	2,5	90	0,57	33,3		90	0,6	33,2	0,38
	90	47,4	22,3	2,5	90	0,57	33,3		90	0,6	32,5	0,91
	120	47,6	22,3	2,5	90	0,57	33,3		90	0,63	31,9	1,96
	150	47,7	21,6	2,5	90	0,57	33,3		90	0,63	31,4	3,05
	180	48,1	21,5	2,5	90	0,57	33,3		90	0,65	31,5	4,04
	210	48,7	21,7	2,5	90	0,57	33,3		90	0,67	31,4	4,98
	240	48,8	21,2	2,5	90	0,57	33,3		90	0,67	30	5,02
49	0	28,6	25,8	2,5	90	0,55	33,3	300	90	0,55	33,4	0,44
	30	46,7	23,5	2,5	90	0,55	33,3		90	0,6	33,3	0,52
	60	48,9	23,1	2,5	90	0,55	33,3		90	0,63	32	2,59
	90	48,5	23,1	2,5	90	0,55	33,3		90	0,63	31,4	7,51
	120	48,5	22,6	2,5	90	0,55	33,3		90	0,63	29,2	9,4
	150	48,9	22,2	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	29,3	14,8
	180	49,2	22,3	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	28,2	22,6
	210	49,2	22,1	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	25	35,7
	240	49,1	22	2,5	90	0,55	33,3		90	0,65	22,2	33,9
	270	49,7	22,3	2,5	90	0,55	33,3		90	0,7	22,5	18,8

<sup>23</sup> Temperatura, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

<sup>24</sup> Temperatura, volumes e tempos de gás medidos, percentagem de oxigénio e metano, nos ensaios de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

Tabela 27 – Registo dos ensaios com 4 g de catalisador HY.<sup>25</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Biomassa liquefeita			Condensado		
		V <sub>liq final</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V <sub>condensado</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
45	30	-	-	-	6,5	53,14	59,85
	60	-	-	-	13,0	53,13	59,54
	240	77	45,85	69,35	18,5	53,16	71,81
46	0	-	-	-	4,5	53,72	58,11
	30	-	-	-	24,0	53,74	72,98
	60	-	-	-	28,0	53,74	57,33
	240	63	53,74	77,45	33,5	53,74	59,00
47	30	-	-	-	11,0	53,67	63,80
	60	-	-	-	16,0	53,15	58,17
	240	58	53,73	77,01	17,5	53,15	70,40
48	0	-	-	-	4,0	53,73	57,27
	30	-	-	-	17,0	53,74	66,57
	60	-	-	-	26,0	53,73	62,39
	90	-	-	-	29,0	53,77	56,69
	240	49	53,72	76,86	36,5	53,74	61,45
49	30	-	-	-	25,0	54,98	77,71
	60	-	-	-	31,5	53,16	59,57
	90	-	-	-	38,5	53,13	60,44
	120	-	-	-	46,0	53,14	61,02
	150	-	-	-	52,0	53,13	59,09
	180	-	-	-	58,5	53,15	59,89
	210	-	-	-	66,5	53,17	61,51
	240	-	-	-	71,5	53,20	58,31

Ainda no mesmo âmbito, para além dos ensaios com a amostra 2, foram realizados ensaios com as **amostras 3 e 4**. Para a amostra 3 foi realizado um ensaio com duração de 4 horas e a 200 °C, sem catalisador e para a amostra 4 foi também efetuado um ensaio durante 4 horas a 200 °C, mas com recurso a 4 g de catalisador HY. Estes ensaios tinham como objetivo a comparação de diferentes amostras nas mesmas condições dos ensaios realizados com a amostra 2.

### 5.2.6. Ensaios de produção de gás de síntese com a amostra 3

Tabela 28 - Registo do eletrolisador<sup>26</sup> e registo do reator de biomassa<sup>27</sup> com a amostra 3.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de biomassa liquefeita				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	T (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	T (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
50	0	39,0	27,0	2,5	90	0,52	33,3	200	90	0,53	32,7	0,51
	30	51,1	25,3	2,5	90	0,52	33,3		90	0,57	32,8	0,32
	60	52,2	25,3	2,5	90	0,52	33,3		90	0,58	32,5	0,24
	90	52,1	24,5	2,5	90	0,52	33,3		90	0,62	32,5	0,21
	120	51,7	24,0	2,5	90	0,52	33,3		90	0,62	32,3	0,21
	150	51,7	23,7	2,5	90	0,52	33,3		90	0,63	32,4	0,16
	180	51,4	23,6	2,5	90	0,52	33,3		90	0,62	32,4	0,16
	210	51,3	24,0	2,5	90	0,52	33,3		90	0,60	32,5	0,19
	240	50,9	23,2	2,5	90	0,52	33,3		90	0,62	32,3	0,16

<sup>25</sup> Volume final de biomassa liquefeita, volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente, nos ensaios de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

<sup>26</sup> Temperatura, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

<sup>27</sup> Temperatura, volumes e tempos de gás medidos, percentagem de oxigénio e metano, no ensaio de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

Tabela 29 – Registo do ensaio da amostra 3.<sup>28</sup>

Nº	t <sub>recolha</sub> (min)	Biomassa liquefeita			Condensado		
		V liq final (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V condensado (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
50	240	96	53,76	79,57	3,0	53,74	56,73

### 5.2.7. Ensaio de produção de gás de síntese com a amostra 4

Tabela 30 - Registo do eletrolisador<sup>29</sup> e registo do reator de biomassa<sup>30</sup> com a amostra 4 e 4 g de catalisador HY.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de biomassa liquefeita				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	T (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	T (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
51	0	31,0	24,6	2,5	90	0,55	33,3	200	2,05	0,73	32,1	0,24
	30	44,9	23,0	2,5	90	0,55	33,3		2,37	0,63	32,6	0,58
	60	46,3	22,3	2,5	90	0,55	33,3		2,31	0,65	32,5	1,28
	90	46,4	21,7	2,5	90	0,55	33,3		2,31	0,65	32,5	1,84
	120	46,7	21,5	2,5	90	0,55	33,3		2,31	0,65	32,4	2,48
	150	47,0	21,7	2,5	90	0,55	33,3		2,31	0,65	32,3	2,64
	180	47,2	21,3	2,5	90	0,55	33,3		2,31	0,65	32,3	3,30
	210	47,6	21,4	2,5	90	0,55	33,3		2,31	0,65	32,2	3,91
	240	47,8	21,1	2,5	90	0,55	33,3		2,31	0,65	32,2	3,81

Tabela 31 – Registo dos ensaios da amostra 4 e 4 g de catalisador HY.<sup>31</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Biomassa liquefeita			Condensado		
		V liq final (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V condensado (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
51	240	85	53,74	71,94	7,0	53,74	60,11

Para finalizar, realizaram-se ensaios com recurso a um catalisador diferente. Sendo que, para o catalisador HY, a quantidade de 4 g apresentou melhores resultados escolheu-se, inicialmente, 4 g de catalisador USY, a 200 °C para se comparar, mas o ensaio não foi possível de realizar uma vez que a biomassa liquefeita ascendeu dentro do reator, criando pressão e saindo pela tampa. Assim sendo, optou-se por fazer um ensaio com 1 g e em seguida com 2 g.

<sup>28</sup> Volume final de biomassa liquefeita, volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente, no ensaio de produção de gás de síntese, ao longo do tempo com

<sup>29</sup> Temperatura, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

<sup>30</sup> Temperatura, volumes e tempos de gás medidos, percentagem de oxigénio e metano, no ensaio de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

<sup>31</sup> Volume final de biomassa liquefeita, volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente, no ensaio de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

### 5.2.8. Ensaio com a amostra 2 e 1 g de catalisador de zeólito Y ultra estabilizado

Tabela 32 - Registo do eletrolisador<sup>32</sup> e registo do reator de biomassa<sup>33</sup> com 1 g de catalisador USY.

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de biomassa liquefeita				
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	T (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	T (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)
52	0	47,5	22,9	2,5	90	0,55	33,3	200	90	0,67	34,7	0,09
	30	47,6	22,8	2,5	90	0,55	33,3		90	0,70	33,5	0,12
	60	47,8	22,3	2,5	90	0,55	33,3		90	0,72	33,1	0,16
	90	48,5	22,6	2,5	90	0,55	33,3		90	0,72	33,0	0,18
	120	48,5	22,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,72	33,1	0,16
	150	47,4	21,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,73	33,0	0,13
	180	47,7	21,9	2,5	90	0,55	33,3		90	0,72	32,9	0,12
	210	47,6	21,5	2,5	90	0,55	33,3		90	0,72	33,1	0,19
	240	47,5	21,0	2,5	90	0,55	33,3		90	0,72	33,1	0,17

Tabela 33 – Registo do ensaio com 1 g de catalisador USY.<sup>34</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Biomassa liquefeita			Condensado		
		V <sub>liq final</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V <sub>condensado</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
52	0	-	-	-	21,5	53,13	74,53
	240	65	53,73	76,59	28,0	53,13	59,81

### 5.2.9. Ensaio com a amostra 2 e 2 g de catalisador de zeólito Y ultra estabilizado

Tabela 34 - Registo do eletrolisador<sup>35</sup> e registo do reator de biomassa<sup>36</sup> com 2 g de catalisador USY.

Nº de ensaio	T <sub>recolha</sub> (min)	Eletrolisador						Reator de biomassa liquefeita					
		T (°C)	V (V)	I (A)	Vol (mL)	T (min)	% O <sub>2</sub> (%)	T (°C)	Vol (mL)	T (min)	% O <sub>2</sub> (%)	% CH <sub>4</sub> (%)	
53	0	45,6	21,8	2,5	90	0,55	33,3	200	90	0,67	33,4	0,04	
	30	45,8	22,0	2,5	90	0,55	33,3		90	0,67	33,1	0,14	
	60	46,0	21,5	2,5	90	0,55	33,3		90	0,67	33,2	0,13	
	90	46,3	21,6	2,5	90	0,55	33,3		90	0,67	33,2	0,12	
	120	46,5	21,4	2,5	90	0,55	33,3		90	0,67	32,9	0,19	
	150	46,5	21,3	2,5	90	0,55	33,3		90	0,67	33,1	0,22	
	180	46,6	21,7	2,5	90	0,55	33,3		90	0,68	33,1	0,26	
	210	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-
	240	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-

Tabela 35 – Registo do ensaio com 2 g de catalisador USY.<sup>37</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Biomassa liquefeita			Condensado		
		V <sub>liq final</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	V <sub>condensado</sub> (mL)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)
53	0	-	-	-	23,5	53,13	76,36
	180	68	53,75	76,73	27,5	-	-

<sup>32</sup> Temperatura, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

<sup>33</sup> Temperatura, volumes e tempos de gás medidos, percentagem de oxigénio e metano, no ensaio de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

<sup>34</sup> Volume final de biomassa liquefeita, volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente, no ensaio de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

<sup>35</sup> Temperatura, tensão aplicada, intensidade de corrente, volumes e tempos de gás medidos e percentagem de oxigénio.

<sup>36</sup> Temperatura, volumes e tempos de gás medidos, percentagem de oxigénio e metano, no ensaio de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

<sup>37</sup> Volume final de biomassa liquefeita, volume do condensado e as respetivas massas da proveta para o cálculo da densidade aparente, no ensaio de produção de gás de síntese, ao longo do tempo.

Neste ensaio não foi possível atingir os 240 minutos, sendo que o ensaio terminou aos 180 minutos. Isto deveu-se ao facto de a tubagem no interior do reator entupir, o que fez com que deixasse de existir caudal à saída do mesmo. Parou-se o ensaio, concluindo-se que ocorreu uma reacção entre o catalisador e a biomassa, tornando-se esta muito espessa, impedindo a passagem de gás.

### 5.3. Tratamento de resultados – Linha de trabalho 1

O caudal de gases produzidos e a densidade aparente são *outputs* importantes que requerem cálculos prévios. Deste modo, em seguida encontram-se as expressões necessárias para o cálculo dos *outputs* referidos.

O caudal volumétrico de gases produzido ( $Q_v$ ) foi determinado com recurso à expressão (32).

$$Q_v = \frac{\text{Vol}}{t} \quad (32)$$

Onde **Vol** representa o volume medido de gases na proveta e **t** o tempo que demorou esse volume a ser percorrido.

A densidade aparente do eletrólito foi calculada com a expressão (33).

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{m_f - m_i}{\text{volume}} \quad (33)$$

Onde  $m_f$  e  $m_i$  são as massas da proveta com solução e vazia, respetivamente. O volume é o **volume de eletrólito** colado no interior da proveta.

Nas tabelas que se seguem, apresentam-se os *outputs* calculados para cada ensaio, com recurso às expressões referidas.

No seguimento de cada tabela, para uma melhor compreensão dos resultados obtidos, estes encontram-se representados graficamente.

#### 5.3.1. Ensaio com o eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M

Tabela 36 - Ensaio de eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M.<sup>38</sup>

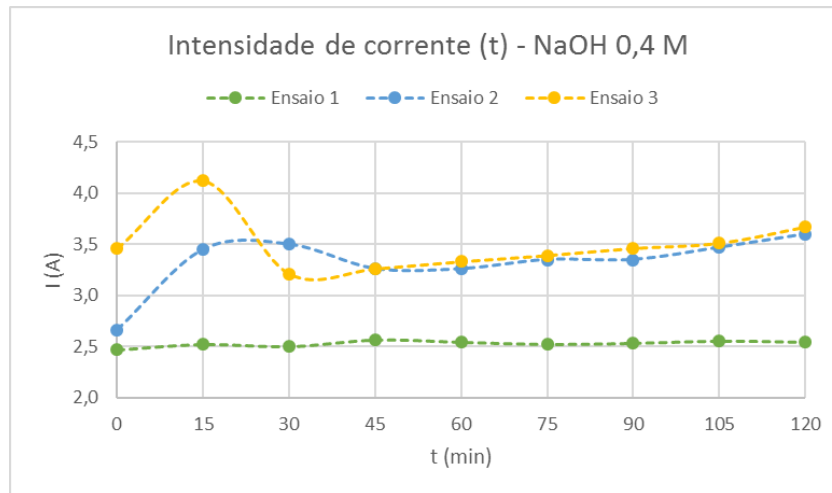
Nº de ensaio	Eletrólito	$t_{\text{recolha}}$ (min)	$Q_v$ (mL/min)
1	NaOH 0,4 M	0	171,43
		15	171,43
		30	171,43
		45	171,43
		60	171,43
		75	171,43
		90	200
		105	171,43
		120	171,43

<sup>38</sup> Caudal volumétrico dos gases produzido (continuação da tabela na página seguinte).

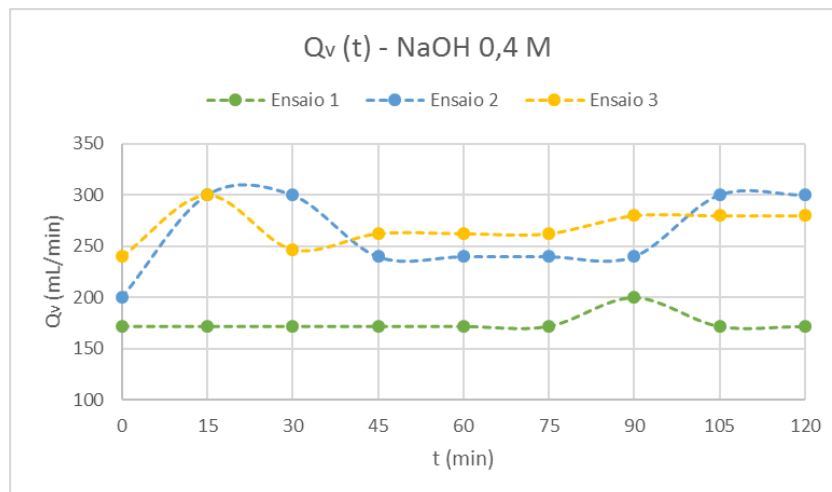
**Tabela 35 (cont.)** - Ensaios de eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M.

Nº de ensaio	Eletrólito	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>v</sub> (mL/min)
2	NaOH 0,4 M	0	200
		15	300
		30	300
		45	240
		60	240
		75	240
		90	240
		105	300
120		300	
3		0	240
		15	300
		30	247,06
		45	262,5
		60	262,5
		75	262,5
		90	280
	105	280	
120	280		
4	NaOH 1,2 M	0	400
		15	150
		30	100
		45	120
		60	100
		75	100
		90	109,09
		105	109,09
120		120	
5		0	120
		15	120
		30	109,09
		45	100
		60	100
		75	100
		90	100
	105	100	
120	100		
6	0	109,09	
	15	100	
	30	100	
	45	100	
	60	92,31	
	75	92,31	
	90	92,31	
	105	92,31	
120	92,31		

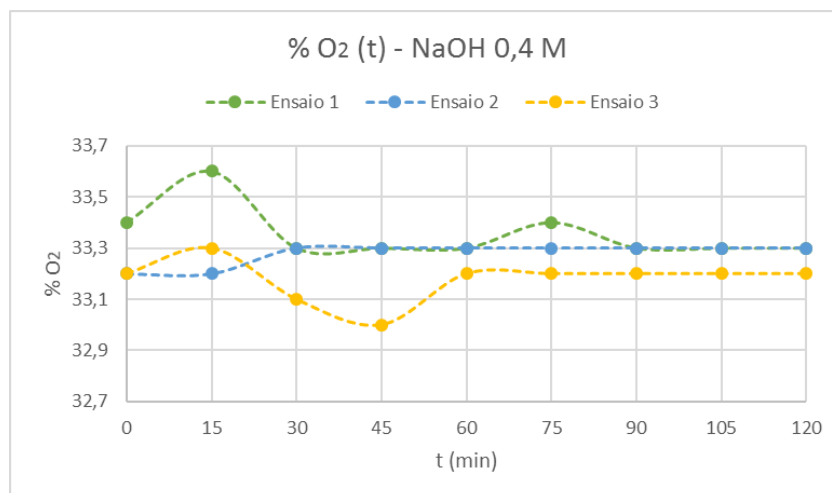
Em seguida apresenta-se a representação gráfica dos ensaios realizados apenas com o eletrólito de NaOH 0,4 M e 1,2 M e a respetiva comparação entre as duas concentrações utilizadas. Uma vez que, os ensaios para cada concentração foram reproduzidos três vezes, representou-se o valor médio obtido dos mesmos, para simplificar a sua comparação.



**Figura 46** - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M.



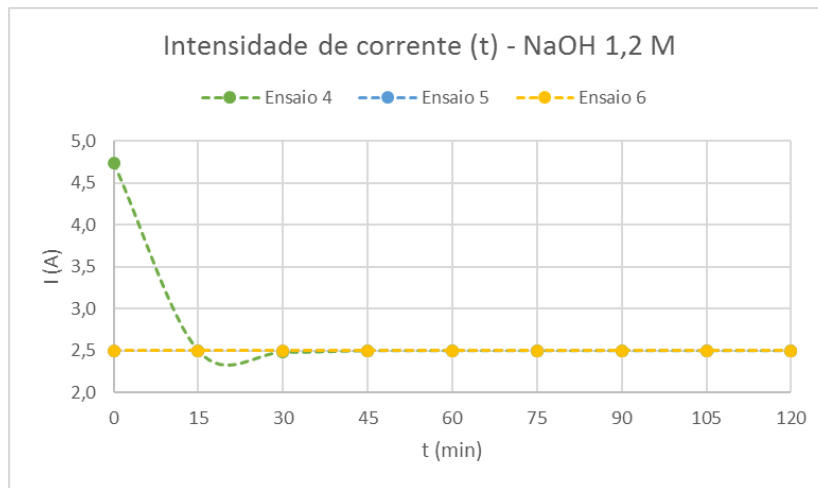
**Figura 47** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M.



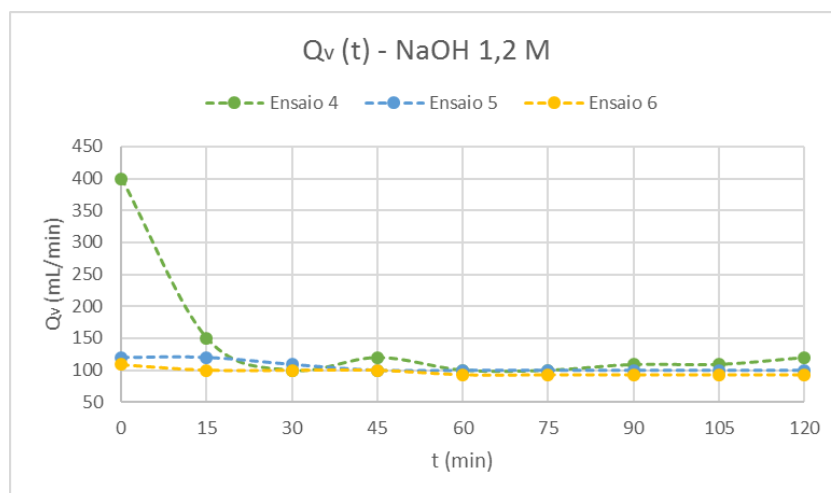
**Figura 48** - Comportamento da percentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 M.

Pela análise da figura 46, verifica-se que à medida que a reação decorre, a intensidade da corrente, numa fase inicial, aumenta até estabilizar e por fim sofre um ligeiro aumento. Este comportamento observa-se igualmente na figura 47, onde se encontra a representação da variação do caudal volumétrico de gás. Isto acontece, pois, a intensidade de corrente fornecida ao sistema, pela fonte de energia externa, influencia o caudal de gás produzido, ou seja, se a corrente aumenta ou diminui, o caudal de gás produzido aumenta ou diminui, respetivamente.

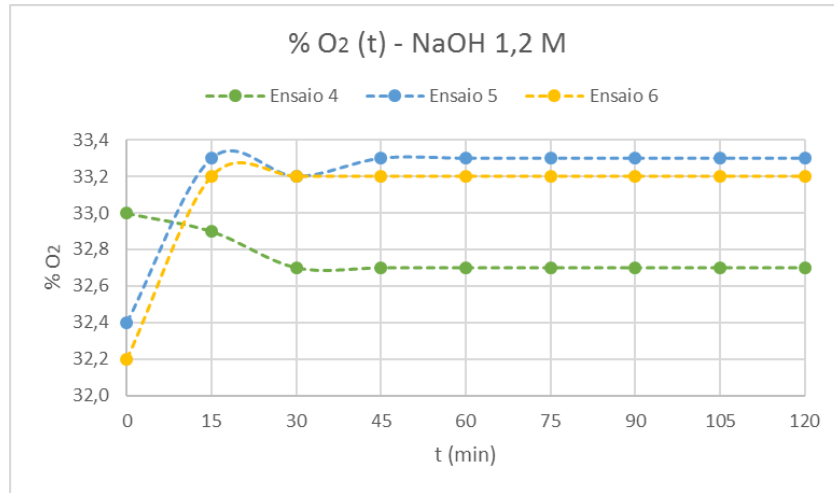
Pela figura 48, confirma-se que, nos ensaios foi obtida, com ligeiras variações, a percentagem de 33,3 % de oxigénio, ou seja, é obtida a percentagem estequiométrica esperada segundo a reação de eletrólise alcalina da água (33,3 % de  $O_2$  e 66,6 % de  $H_2$ ).



**Figura 49** - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M.



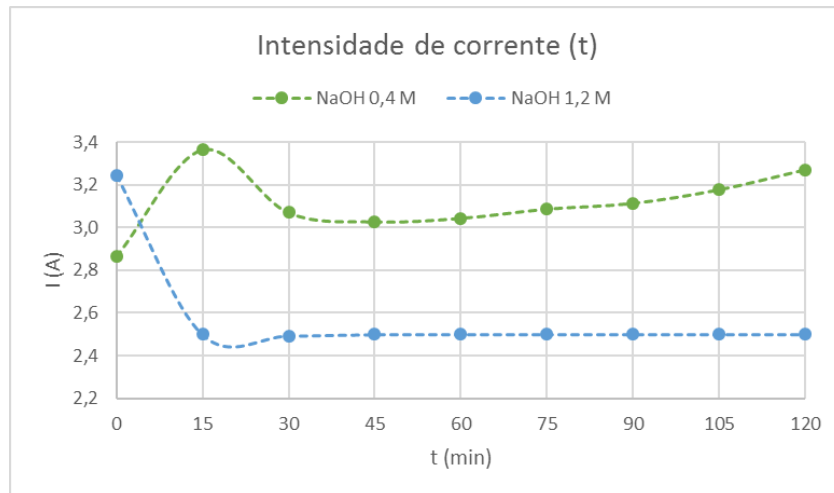
**Figura 50** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M.



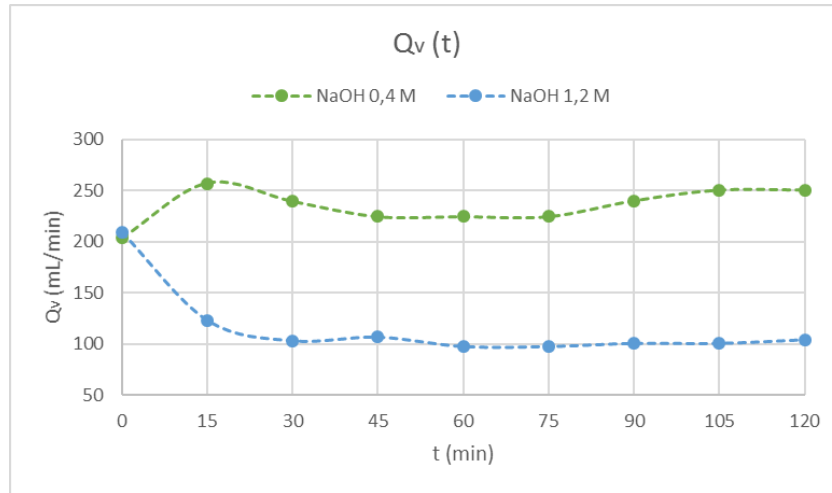
**Figura 51** - Comportamento da percentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M.

No caso dos ensaios com o eletrólito NaOH 1,2 M, podemos observar que devido à sua condutividade mais elevada, inicialmente se obtiveram intensidades de corrente na ordem dos 4,5 A. Isto levou a fonte de energia externa a sobreaquecer e desligar-se. Por esse motivo é que as restantes intensidades medidas se encontram nos 2,5 A, e, assim, optou-se por estabilizar a intensidade neste valor mais baixo para a fonte não se desligar. Quanto à percentagem de oxigênio, podemos verificar que esta também se encontra em valores próximos de 33,3 %, apesar de ligeiras variações.

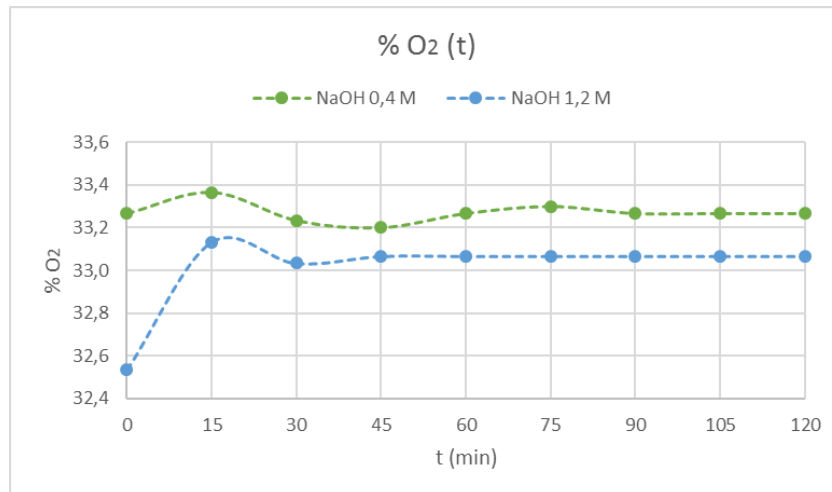
### 5.3.1.1. Comparação do eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M



**Figura 52** - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M.



**Figura 53** - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M.



**Figura 54** - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 0,4 e 1,2 M.

Comparando as duas concentrações, concluímos que o caudal apresenta diferenças, mas estas são devidas ao facto de a intensidade da corrente ser diferente, pois como já referido anteriormente, esta influencia diretamente o comportamento do caudal.

Estes ensaios iniciais serviram para uma melhor perceção do funcionamento do protótipo de eletrólise e, de certo modo, para verificar que este funciona corretamente. De facto, isso verificou-se, pois em ambas as concentrações obteve-se a percentagem de oxigénio esperada.

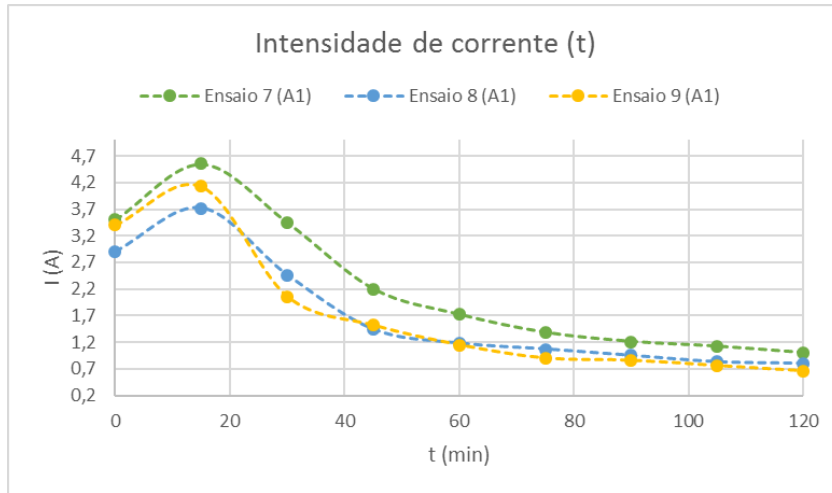
**5.3.2. Ensaios com eletrólito de NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita**

**Tabela 37** - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita.<sup>39</sup>

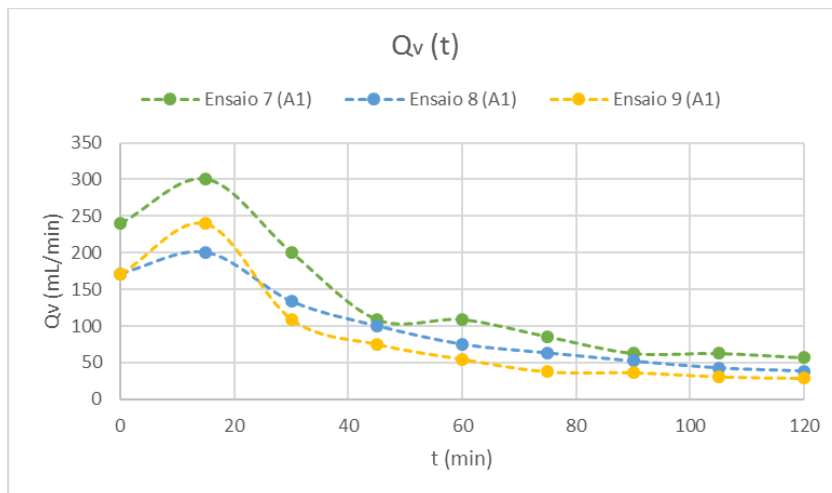
Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>v</sub> (mL/min)
7		0	240,00
		15	300,00
		30	200,00
		45	109,09
		60	109,09
		75	85,71
		90	63,16
		105	63,16
		120	57,14
8	1	0	171,43
		15	200,00
		30	133,33
		45	100,00
		60	75,00
		75	63,16
		90	52,17
		105	42,86
		120	38,71
9		0	171,43
		15	240,00
		30	109,09
		45	75,00
		60	54,55
		75	37,50
		90	36,36
		105	30,77
		120	28,57
10	4	0	93,75
		15	78,95
		30	75,00
		45	71,43
		60	73,17
		75	75,00
		90	75,00
		105	76,92
		120	76,92

<sup>39</sup> Caudal volumétrico dos gases produzido.

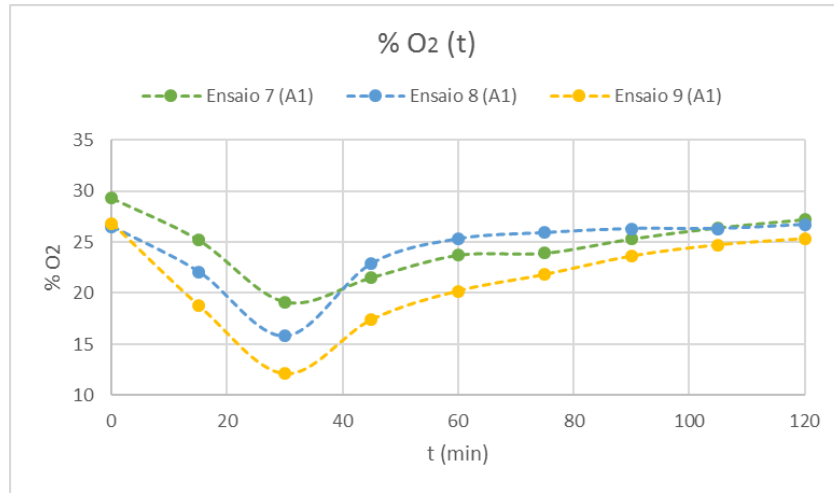
Representação gráfica da intensidade de corrente, caudal volumétrico e percentagem de oxigénio:



**Figura 55** - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.



**Figura 56** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.

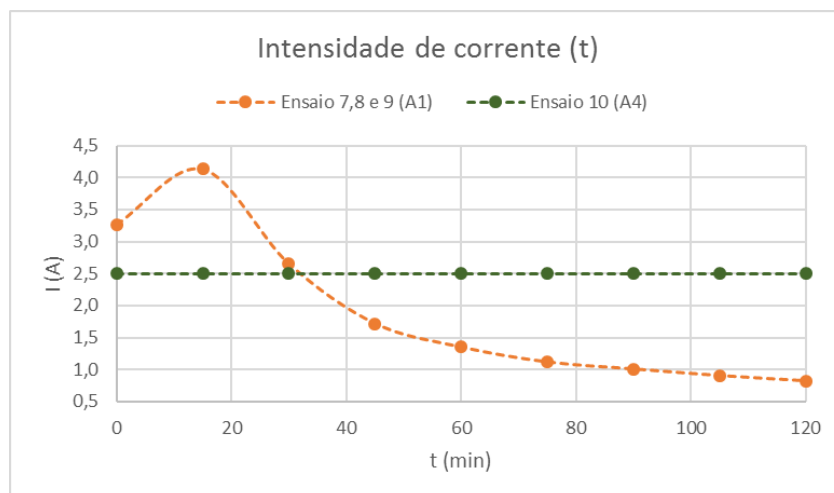


**Figura 57** - Comportamento da percentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.

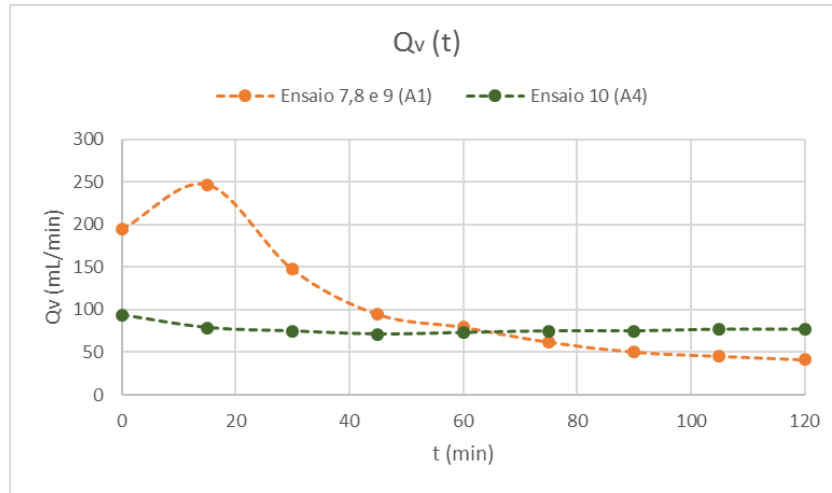
Na figura 55 observa-se que o comportamento da intensidade da corrente se repete nos três ensaios e conseqüentemente também o do caudal. Apresenta um aumento inicial elevado diminuindo ao longo do tempo de ensaio até valores de 0,7 A. A justificação para este comportamento é a diminuição acentuada da condutividade da solução, que se apresentou na tabela 8.

A percentagem de oxigênio apresenta um pico mínimo em todos os ensaios e nunca foi atingido o valor estequiométrico de 33,3 %. Após o pico, a percentagem acaba por estabilizar em valores próximos de 25 % o que nos indica um ligeiro consumo de oxigênio.

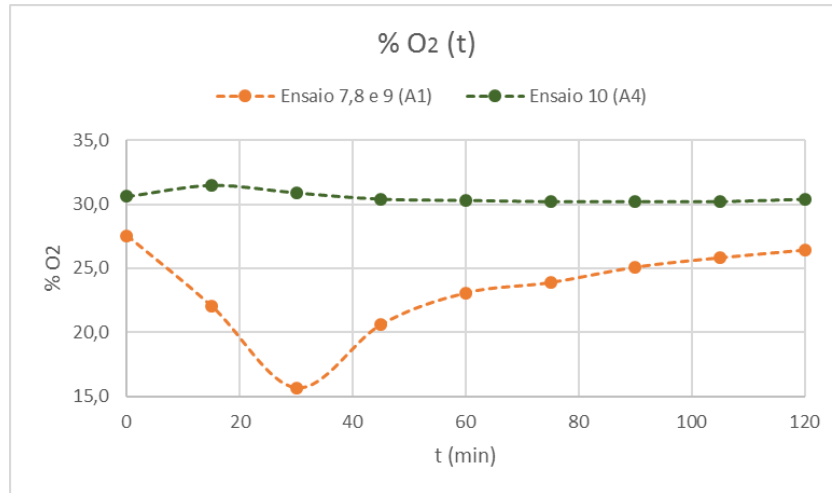
### 5.3.2.1. 5 % de biomassa liquefeita: comparação da amostra 1 e 4



**Figura 58** - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.



**Figura 59** - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.



**Figura 60** - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 5 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.

Comparando as duas amostras, nas mesmas condições, verifica-se que a intensidade de corrente no ensaio 4 permitiu manter-se constante sem a diminuição acentuada que ocorreu com a amostra 1. Para esta amostra a condutividade não teve um decréscimo tão acentuado (ver tabela 8).

Quanto à percentagem de oxigénio, o comportamento também não se assemelha. No caso da amostra 4, não existe o pico mínimo. Ela manteve-se praticamente constante ao longo do ensaio, em valores próximos de 30 %, ou seja, não existiu tanto consumo de oxigénio.

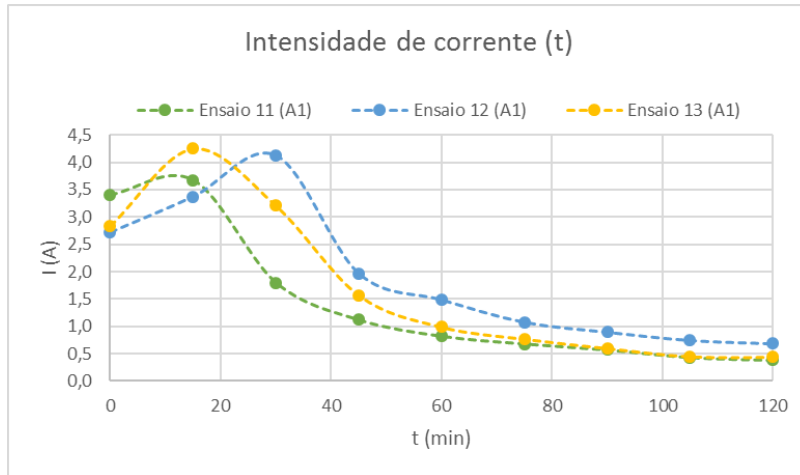
## 5.3.3. Ensaios com eletrólito de NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita

Tabela 38 - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita.<sup>40</sup>

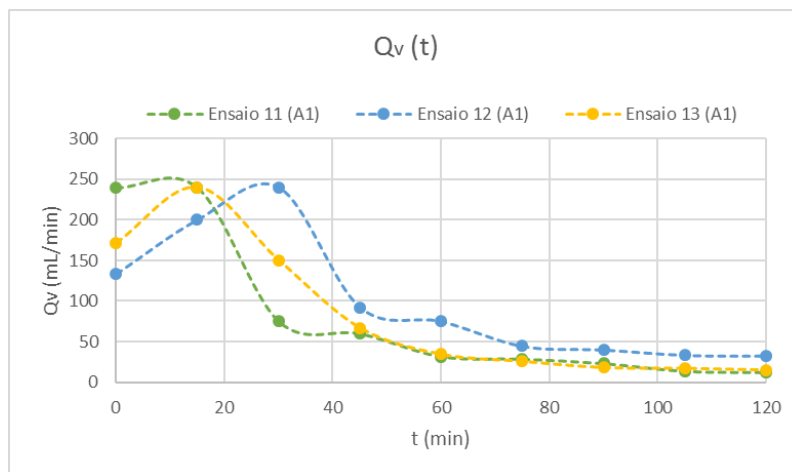
Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>v</sub> (mL/min)
11		0	240,00
		15	240,00
		30	75,00
		45	60,00
		60	31,58
		75	28,57
		90	23,08
		105	13,48
		120	12,12
12	1	0	133,33
		15	200,00
		30	240,00
		45	92,31
		60	75,00
		75	44,44
		90	40,00
		105	33,33
		120	32,43
13		0	171,43
		15	240,00
		30	150,00
		45	66,67
		60	34,29
		75	25,53
		90	17,91
		105	16,90
		120	15,00
14	2	0	200,00
		15	171,43
		30	133,33
		45	109,09
		60	92,31
		75	85,71
		90	57,14
		105	46,15
		120	41,38
15	4	0	200,00
		15	270,00
		30	128,57
		45	125,00
		60	136,36
		75	136,36
		90	136,36
		105	142,86
		120	142,86

<sup>40</sup> Caudal volumétrico dos gases produzido.

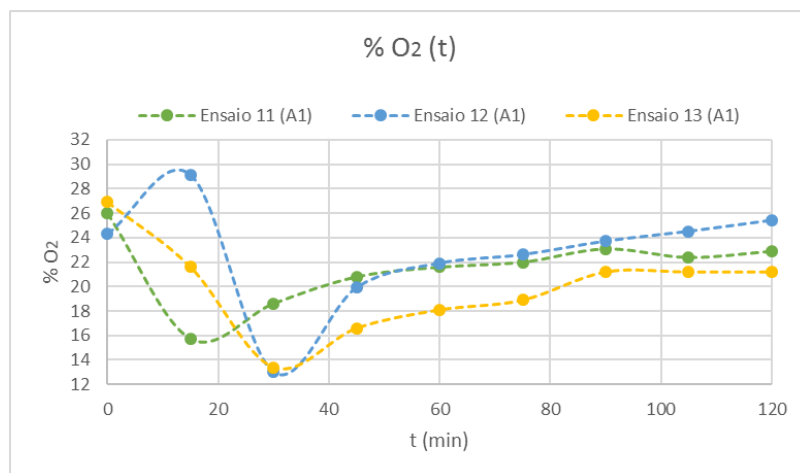
Representação gráfica da intensidade de corrente, caudal volumétrico e percentagem de oxigénio:



**Figura 61** - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.



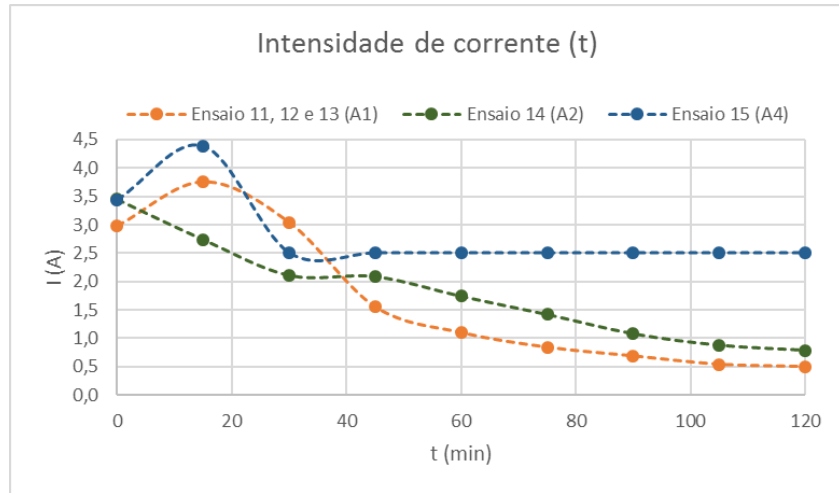
**Figura 62** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.



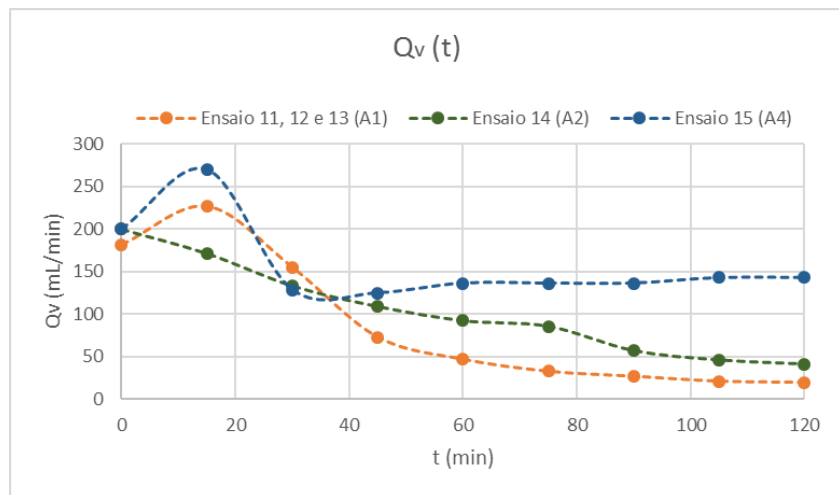
**Figura 63** - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.

Com recurso a 10 % de biomassa, o comportamento das variáveis, intensidade, caudal e percentagem de oxigénio, foi semelhante aos ensaios com 5 % de biomassa. Mais uma vez a intensidade diminui devido à diminuição da condutividade (tabela 10) e a percentagem de oxigénio volta a apresentar um pico mínimo. No entanto, a percentagem diminui mais do que no ensaio de 5 % de biomassa, terminando em valores abaixo de 24 %.

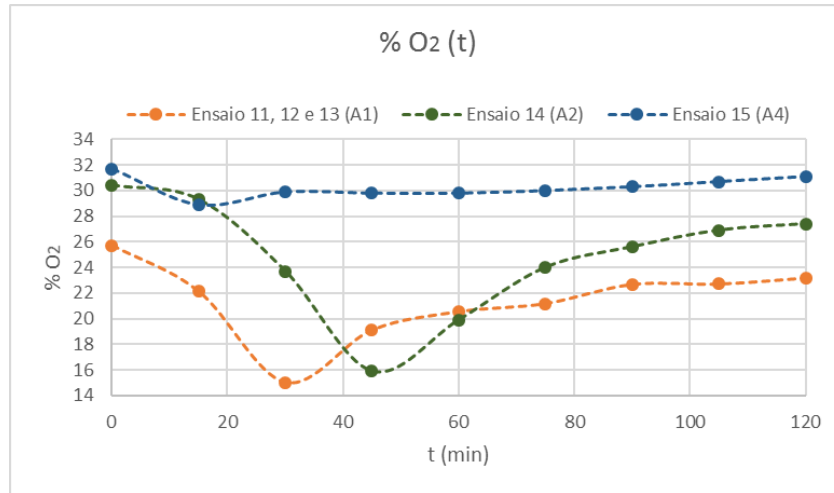
### 5.3.3.1. 10 % de biomassa liquefeita: comparação da amostra 1, 2 e 4



**Figura 64** - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita para a amostra 1, 2 e 4.



**Figura 65** - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita para a amostra 1, 2 e 4.



**Figura 66** - Comparação do comportamento da porcentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 10 % de biomassa liquefeita para a amostra 1, 2 e 4.

Neste caso, comparando-se três amostras distintas, vemos que a amostra 4 é a que se volta a diferenciar, principalmente por não apresentar o pico mínimo na porcentagem de oxigênio, enquanto a amostra 1 e 2 apresentam este pico. De novo a intensidade da corrente diminui acentuadamente da amostra 1 e 2, enquanto na 4 não.

### 5.3.4. Ensaios com eletrólito de NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita

**Tabela 39** - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita.<sup>41</sup>

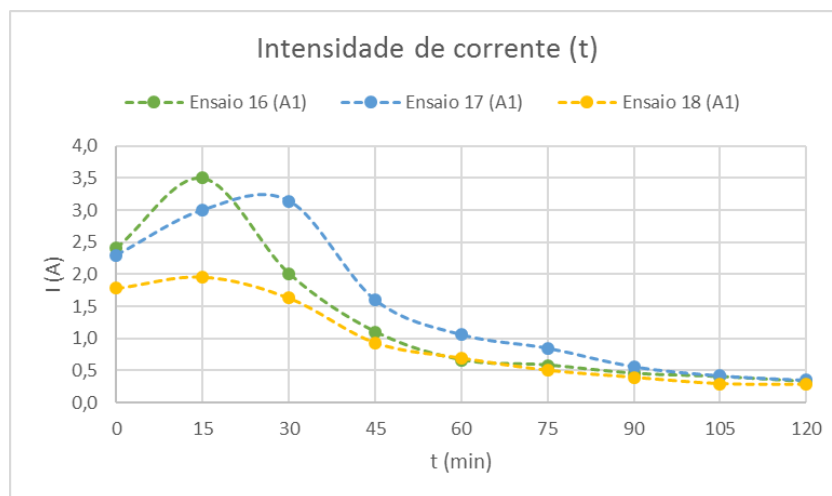
Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>v</sub> (mL/min)
16	1	0	133,33
		15	200
		30	70,59
		45	31,58
		60	18,18
		75	12
		90	9,38
		105	7,41
		120	5
17	1	0	120
		15	171,43
		30	200
		45	80
		60	42,86
		75	31,58
		90	19,05
		105	12
		120	9,6

<sup>41</sup> Caudal volumétrico dos gases produzido (continuação da tabela na página seguinte).

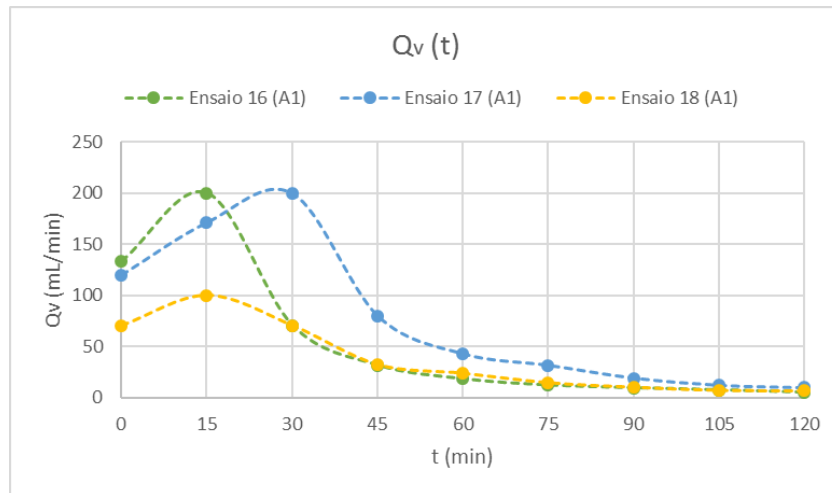
**Tabela 38 (cont.)** - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita.

Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>v</sub> (mL/min)
18	4	0	70,59
		15	100
		30	70,59
		45	32,43
		60	24
		75	14,81
		90	10,43
		105	7,27
		120	6,86
19	4	0	136,36
		15	125
		30	125
		45	130,43
		60	130,43
		75	130,43
		90	136,36
		105	136,36
		120	136,36

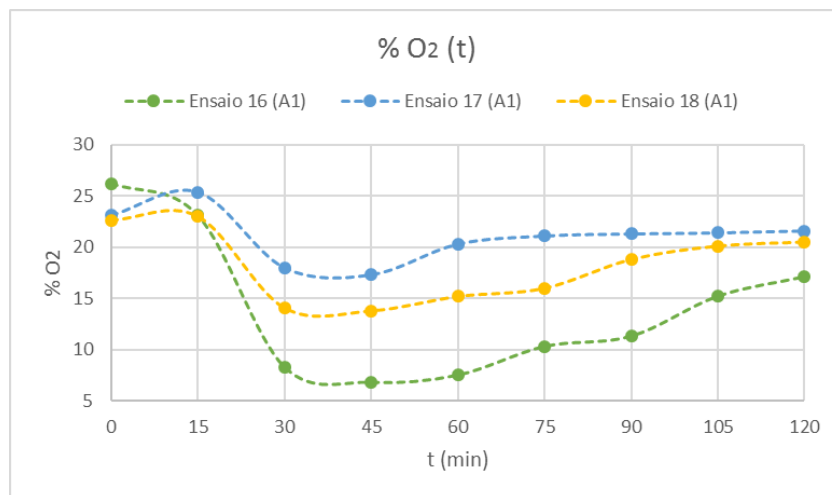
Representação gráfica da intensidade de corrente, caudal volumétrico e percentagem de oxigénio:



**Figura 67** - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.



**Figura 68** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.



**Figura 69** - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.

Utilizando 12 % de biomassa liquefeita, o comportamento da intensidade e caudal mantém-se, ou seja, diminui devido à diminuição de condutividade (tabela 12). No entanto, o pico mínimo de percentagem de oxigénio que se verificou nos ensaios anteriores, apresenta-se mais prolongado. Durante aproximadamente 30 minutos a percentagem de oxigénio apresentou valores mais baixos, aumentando em seguida.

5.3.4.1. 12 % de biomassa liquefeita: comparação da amostra 1 e 4

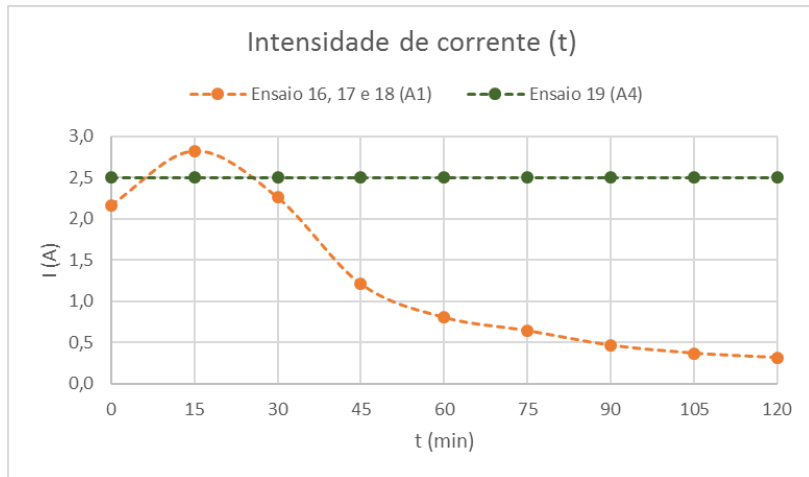


Figura 70 - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.

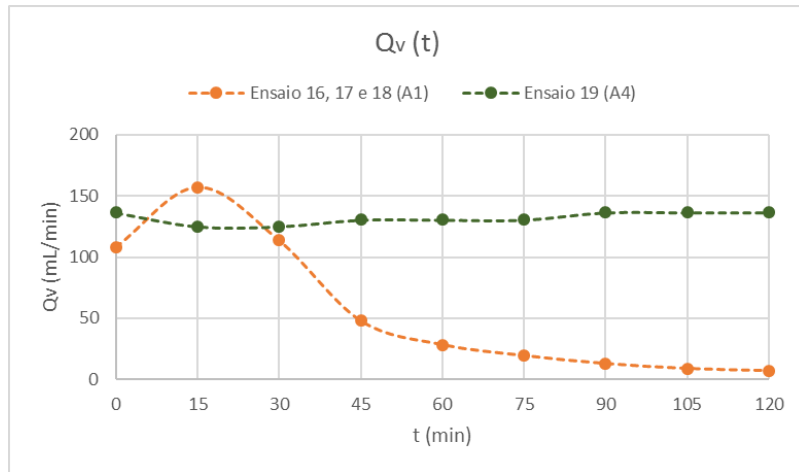


Figura 71 - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.

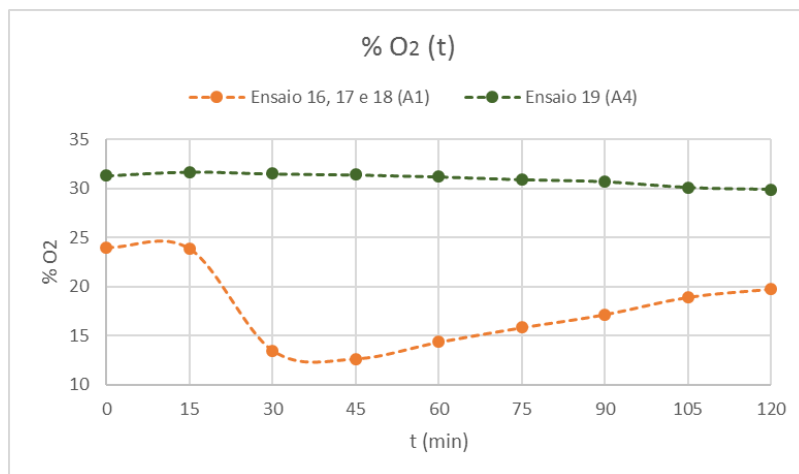


Figura 72 - Comparação do comportamento da percentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 12 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.

De novo, os comportamentos das amostras não se assemelham. Na amostra 4 a percentagem de oxigénio e a intensidade da corrente não diminuem tanto como na amostra 1.

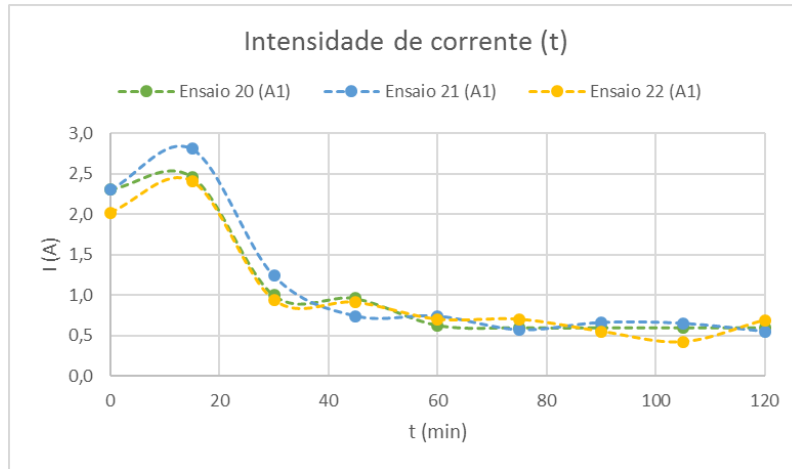
### 5.3.5. Ensaios com eletrólito de NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita

Tabela 40 - Ensaios de eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita.<sup>42</sup>

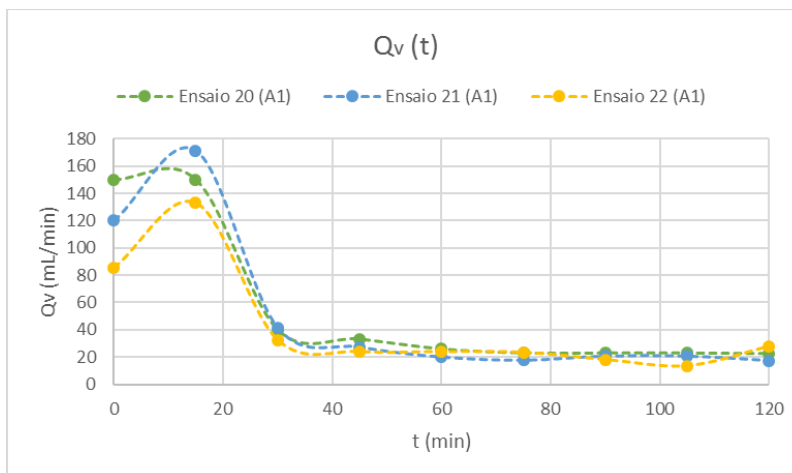
Nº de ensaio	Amostra	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>v</sub> (mL/min)
20		0	150,00
		15	150,00
		30	40,00
		45	33,33
		60	26,09
		75	23,08
		90	23,08
		105	23,08
		120	22,64
21	1	0	120,00
		15	171,43
		30	41,38
		45	27,27
		60	20,00
		75	17,65
		90	20,69
		105	20,69
		120	17,39
22		0	85,71
		15	133,33
		30	32,43
		45	24,00
		60	24,00
		75	23,53
		90	18,18
		105	13,64
		120	27,91
23	4	0	250,00
		15	272,73
		30	136,36
		45	136,36
		60	136,36
		75	136,36
		90	136,36
		105	142,86
		120	136,36

<sup>42</sup> Caudal volumétrico dos gases produzido.

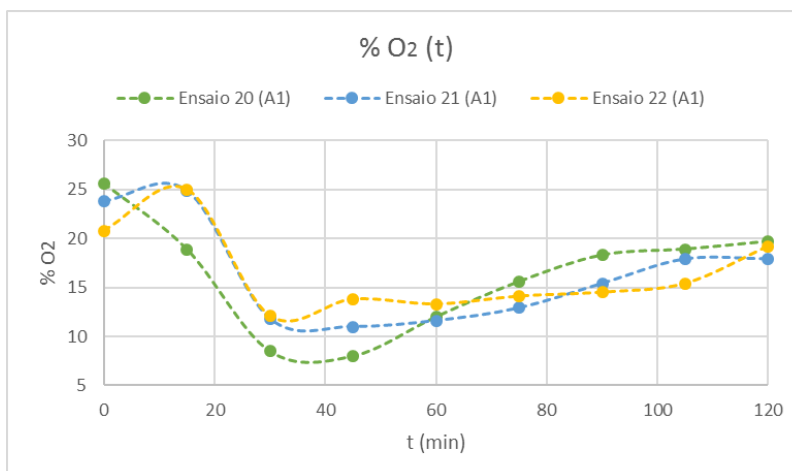
Representação gráfica da intensidade de corrente, caudal volumétrico e percentagem de oxigénio:



**Figura 73** - Comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.



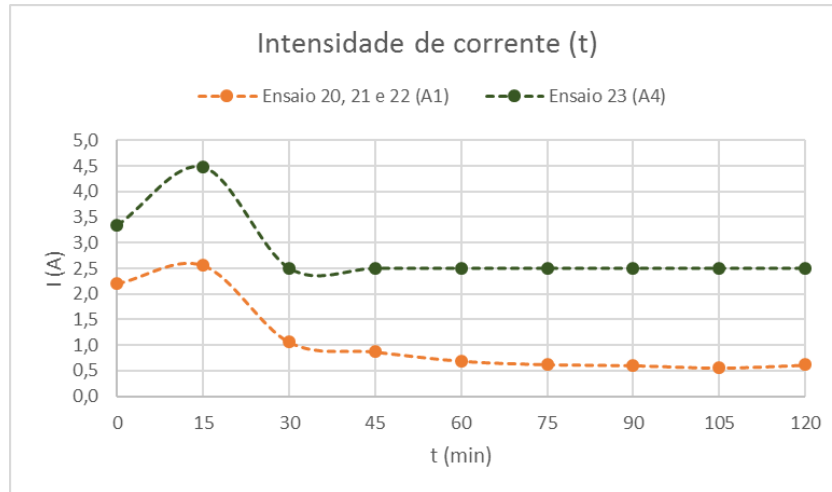
**Figura 74** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.



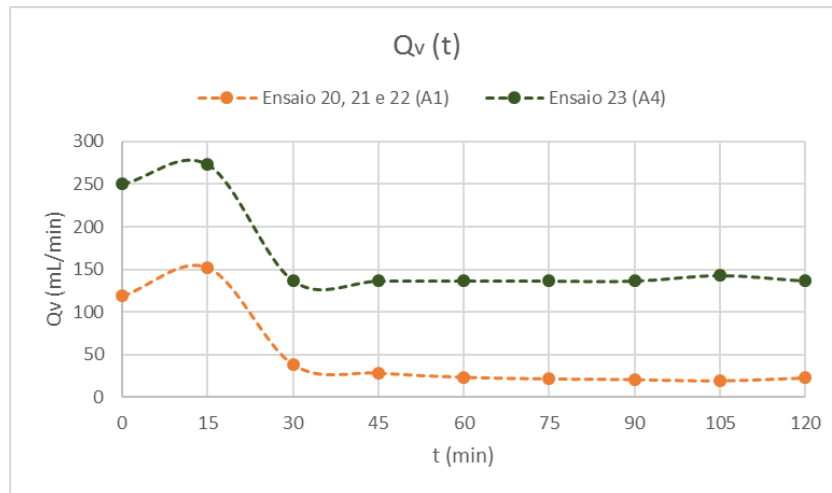
**Figura 75** - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita com a amostra 1.

Assim, como com 12 % de biomassa, aqui também o pico mínimo de oxigénio é mais prolongado no tempo, aumentando de seguida e terminando com valores próximos de 20 %. Para 15 % de biomassa, obtiveram-se as percentagens mais baixas de oxigénio, ou seja, existiu mais consumo de oxigénio. Quanto à intensidade também diminuiu bastante uma vez que a condutividade também diminuiu (ver tabela 14).

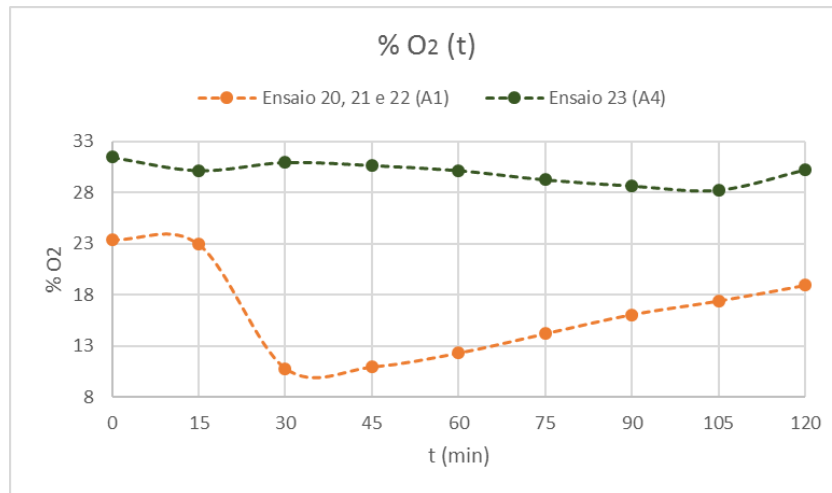
### 5.3.5.1. 15 % de biomassa liquefeita: comparação da amostra 1 e 4



**Figura 76** - Comparação do comportamento da intensidade de corrente ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.



**Figura 77** - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.



**Figura 78** - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios com eletrólito NaOH 1,2 M + 15 % de biomassa liquefeita para a amostra 1 e 4.

Comparando a amostra 1 e 4, observa-se, mais uma vez, que a amostra 4 se diferencia tanto a nível da intensidade de corrente, que não diminui, como a nível da percentagem de oxigénio em que não existe o pico mínimo e se mantém em valores constantes, próximos de 30 %.

Como referido anteriormente, a certa altura, determinou-se a densidade aparente da solução de eletrólito antes e após o ensaio. Assim, na tabela 40 encontram-se os valores de densidade aparente obtidos para alguns dos ensaios.

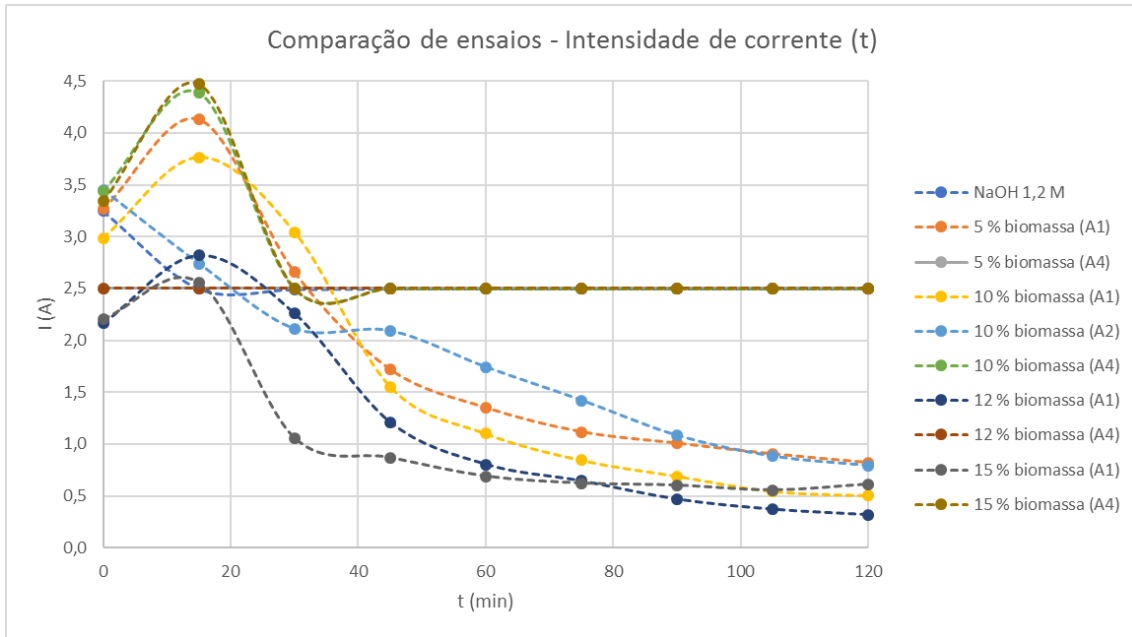
**Tabela 41** - Densidades aparentes, de alguns dos ensaios, antes e após o ensaio.

	Número de ensaio							
	10	14	15	17	18	19	22	23
$\rho_{\text{aparente}}$ antes do ensaio (g/cm <sup>3</sup> )	1,04	1,04	1,04	1,01	1,03	1,04	1,02	1,03
$\rho_{\text{aparente}}$ após o ensaio (g/cm <sup>3</sup> )	1,06	1,06	1,05	1,04	1,03	1,06	1,01	1,05

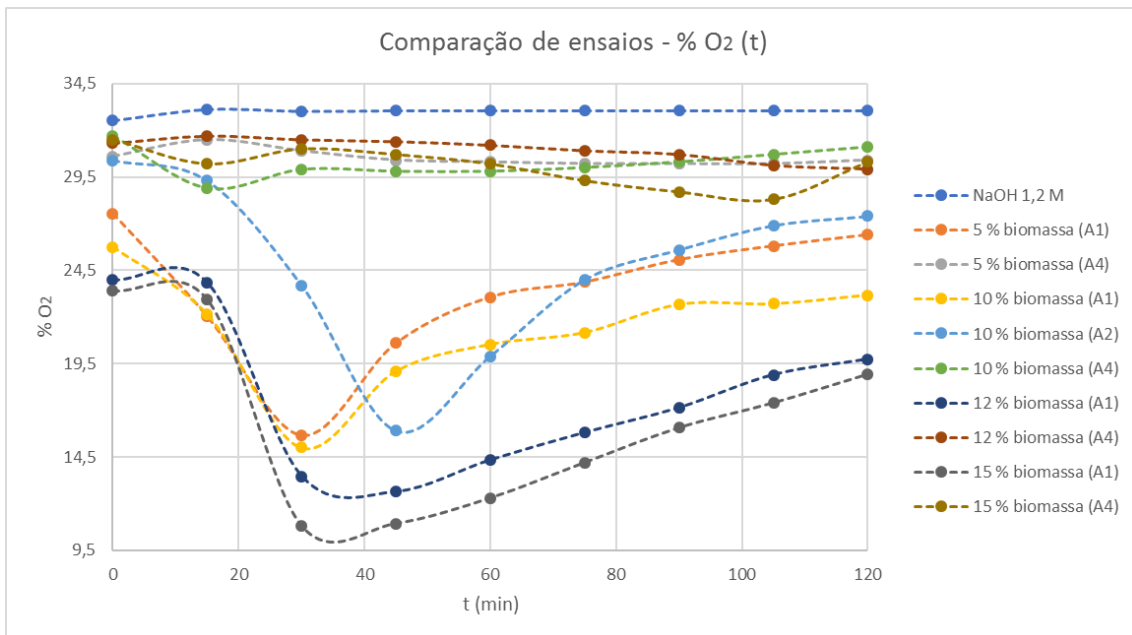
Analisando a tabela, verifica-se que a densidade aparente, sofre apenas alterações mínimas, não significativas.

### 5.3.6. Comparação de todas as percentagens de biomassa

Para uma melhor compreensão do conjunto dos ensaios, apresentam-se em seguida graficamente duas das variáveis mais importantes, a intensidade da corrente e a percentagem de oxigénio.



**Figura 79** - Comparação do comportamento da intensidade de corrente para os ensaios com as diferentes amostras e diferentes percentagens de biomassa no eletrólito.



**Figura 80** - Comparação do comportamento da percentagem de oxigénio para os ensaios com as diferentes amostras e diferentes percentagens de biomassa no eletrólito.

Pela figura 79, é possível confirmar que quanto maiores as percentagens de biomassa no eletrólito, maior a diminuição de intensidade ao longo do tempo, à exceção da amostra 4. Na amostra 4, os ensaios foram realizados fixando a intensidade de corrente em 2,5 A, devido ao sobreaquecimento da fonte de energia elétrica, como referido anteriormente. A amostra 4 demonstrou-se interessante do ponto de vista da intensidade, pois não diminui ao longo do tempo como acontece nas restantes amostras. A justificação é, como referido anteriormente, a condutividade do eletrólito. Nesta

amostra não existe a diminuição acentuada que se verifica nas restantes amostras. Uma outra diferença relativamente a esta amostra é o facto de não se verificar a deposição de biomassa sobre os elétrodos. Nas restantes amostras ocorria uma deposição de camadas de biomassa sobre os elétrodos o que também influencia a intensidade da corrente.

Quanto à percentagem de oxigénio, pela figura 80, verificamos que, a amostra 4 apesar de ter boa condutividade, não apresenta valores de percentagem de oxigénio tão baixos, ou seja, não ocorreu tanto consumo de oxigénio para a produção de monóxido e dióxido de carbono. Quanto maior a percentagem de biomassa no eletrólito, maiores os consumos de oxigénio.

#### 5.4. Tratamento de resultados – Linha de trabalho 2

Recorrendo de novo à expressão 33 foram calculadas as densidades aparentes. No caso desta linha de trabalho os caudais foram calculados do mesmo modo que referido anteriormente, mas em seguida foram normalizados para ser possível a comparação entre caudais à entrada e saída do reator de biomassa. Assim, nas tabelas seguintes, apresentam-se as densidades obtidas e o caudal à saída do reator de biomassa ( $Q_{VRnormalizado}$ ). O caudal à saída do eletrolisador, uma vez que foi normalizado, vai ser sempre o mesmo valor de 174,19 mL/min, ou seja, o valor mais elevado obtido em todos os ensaios, daí ter sido o escolhido para não existirem variações de caudal à saída do eletrolisador, que acaba por ser o que entra no reator. O caudal normalizado do reator foi calculado pela seguinte expressão:

$$Q_{VRnormalizado} = \frac{Q_{VR} \times Q_{VEnormalizado}}{Q_{VE}} \quad (34)$$

Onde,  $Q_{VR}$  e  $Q_{VE}$  são os caudais de saída do reator e do eletrolisador, respetivamente, calculados pela expressão anterior (32) e  $Q_{VEnormalizado}$  é o caudal do eletrolisador normalizado, ou seja, 174,19 mL/min.

A seguir às tabelas apresentam-se as representações gráficas do caudal à saída do reator de biomassa, bem como a percentagem de oxigénio medido pelos analisadores. É de notar que, nesta linha de trabalho, não se encontram representações gráficas da intensidade da corrente, uma vez que todos os ensaios foram realizados com intensidade igual a 2,5 A.

### 5.4.1. Ensaio de aquecimento de biomassa

Tabela 42 - Ensaio de aquecimento da biomassa.<sup>43</sup>

Nº de ensaio	Amostra	T (°C)	$\rho_{\text{aparente}}$ biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{aparente}}$ condensado (g/cm <sup>3</sup> )
24	2	100	1,125	-
25		150	1,130	-
26		200	1,159	0,982
27		200	1,144	0,196

A densidade aparente da amostra 2 também foi calculada em 1,116 g/cm<sup>3</sup>. Assim, podemos ver pela tabela 41, que no final do ensaio, que foi apenas um aquecimento da biomassa, a densidade sofre alterações, aumentando em todos os ensaios.

Nestes ensaios, uma vez que não era utilizado o gás da eletrólise, não foram medidos caudais nem percentagens de gás pois não existia fluxo suficiente. A biomassa estava apenas a sofrer um aquecimento a diferentes temperaturas o que permitiu perceber que aquecendo ocorrem alterações na sua densidade aparente e a temperaturas de 200 °C, alguns compostos evaporam-se formando condensados.

### 5.4.2. Ensaio de produção de gás de síntese

Tabela 43 - Densidade aparente obtida nos ensaios de produção de gás de síntese.<sup>44</sup>

Nº de ensaio	Amostra	$t_{\text{recolha}}$ (min)	$Q_{vR\text{normalizado}}$ (mL/min)
28	2	0	168,57
		30	168,57
		60	168,57
29	2	0	174,19
		30	174,19
		60	174,19
30	2	0	174,19
		30	174,19
		60	168,75
31	2	0	174,19
		30	168,75
		60	168,75
32	2	0	174,19
		30	168,75
		60	168,75
33	2	0	174,19
		30	168,75
		60	174,19
34	2	0	168,91
		30	179,81
		60	174,19
35	2	0	174,19
		30	168,75
		60	168,75
36	2	0	180,20
		30	163,31
		60	163,31

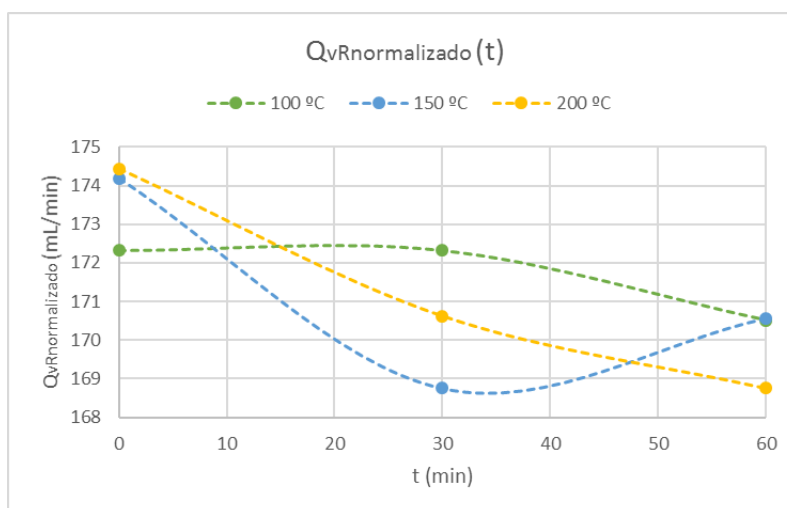
<sup>43</sup> Densidade da biomassa e do respetivo condensado, com duração de uma hora.

<sup>44</sup> Caudal normalizado à saída do reator de biomassa.

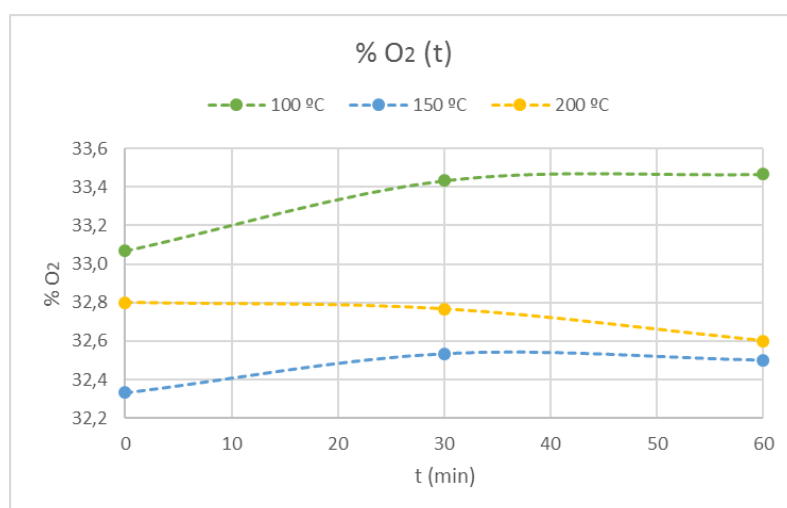
**Tabela 44** - Densidade aparente final para os ensaios de produção de gás de síntese.<sup>45</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	$\rho_{\text{aparente}}$ biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{aparente}}$ condensado final (g/cm <sup>3</sup> )
28	60	1,120	1,123
29	60	1,131	1,04
30	60	1,119	-
31	60	1,148	0,983
32	60	1,143	0,971
33	60	1,136	0,976
34	60	1,154	0,985
35	60	1,140	0,996
36	60	1,153	1,007

Para simplificar a representação gráfica dos diferentes ensaios e uma vez que eles foram reproduzidos três vezes para cada temperatura, a representação é realizada com recurso à média dos valores.



**Figura 81** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, com duração de uma hora.



**Figura 82** - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com duração de uma hora.

<sup>45</sup> Densidade da biomassa e do condensado, com duração de uma hora.

Nestes ensaios, de apenas uma hora, não é possível retirar muitas conclusões. O caudal apresenta comportamentos ligeiramente diferentes e a percentagem de oxigénio varia entre 33,2 e 33,4 %, valores muito próximos do valor de 33,3 %, que é a percentagem obtida à saída do eletrolisador.

Quanto às densidades aparentes obtidas para a biomassa (ver tabela 43) nota-se que todos os valores são, mais uma vez, superiores ao valor da densidade da biomassa inicial (1,116 g/dm<sup>3</sup>). O condensado obtido no final de cada ensaio apresenta uma densidade aparente, em todos os ensaios, próxima de 1 g/cm<sup>3</sup>.

Após estes primeiros ensaios, entendeu-se que uma hora não era suficiente para compreender o comportamento do sistema e assim, começaram a realizar-se os ensaios de quatro horas, sendo estes os ensaios que se apresentam de seguida.

Neste caso, para um tratamento de resultados mais completo, calcularam-se ainda os seguintes *outputs*:

→ Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador ( $Q_{vE O_2}$ ):

$$Q_{vE O_2} = \frac{Q_{vE \text{normalizado}} \times (\%O_{2E})}{100} \quad (35)$$

Onde,  $\%O_{2E}$  é a percentagem de oxigénio obtida através do sensor de gás, à saída do eletrolisador.

→ Caudal volumétrico de oxigénio à saída do reator de biomassa ( $Q_{vR O_2}$ ):

$$Q_{vR O_2} = \frac{Q_{vR \text{normalizado}} \times (\%O_{2R})}{100} \quad (36)$$

Onde,  $\%O_{2R}$  é a percentagem de oxigénio obtida através do sensor de gás, à saída do reator de biomassa.

→ Caudal volumétrico de oxigénio consumido ( $Q_{vR O_2 \text{consumido}}$ ):

$$Q_{vR O_2 \text{consumido}} = Q_{vE O_2} - Q_{vR O_2} \quad (37)$$

→ Caudal volumétrico de metano à saída do reator de biomassa ( $Q_{vR CH_4}$ ):

$$Q_{vR CH_4} = \frac{Q_{vR \text{normalizado}} \times (\%CH_4)}{100} \quad (38)$$

Onde,  $\%CH_4$  é a percentagem de metano obtida do sensor de gás, à saída do reator de biomassa.

Estes *outputs* encontram-se nas tabelas seguintes, e foram ainda representados graficamente para uma melhor compreensão. Na representação gráfica, para além do número do ensaio correspondente, optou-se por incluir no nome de cada ensaio a

temperatura a que cada um foi realizado para assim se perceber a influência desta em cada ensaio.

### 5.4.3. Ensaio de produção de gás de síntese sem catalisador

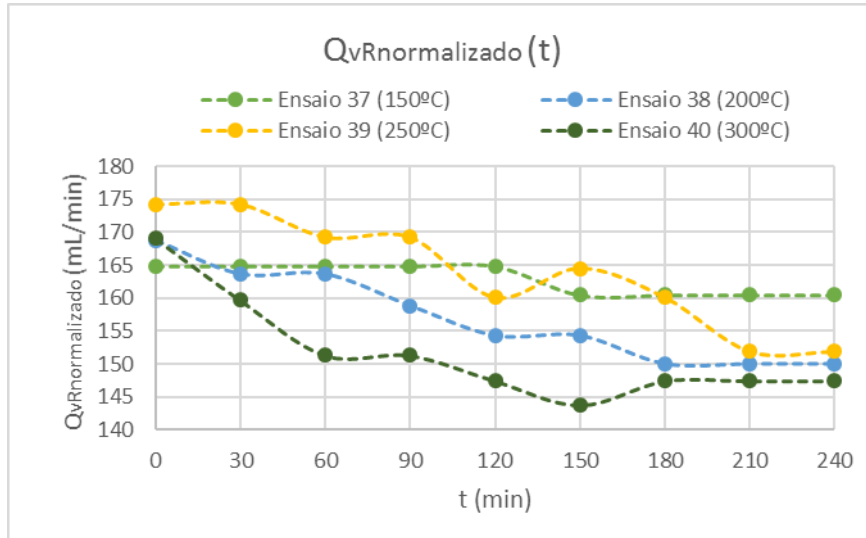
Tabela 45 - Ensaio de produção de gás de síntese sem catalisador.<sup>46</sup>

Nº de ensaio	trecolha (min)	$Q_{vE O_2}$ (mL/min)	$Q_{vRnormalizado}$ (mL/min)	$Q_{vR O_2}$ (mL/min)	$Q_{vR O_2consumido}$ (mL/min)	$Q_{vR CH_4}$ (mL/min)
37 (150°C)	0	58,01	164,78	55,37	2,64	0,43
	30	58,01	164,78	54,87	3,14	0,61
	60	58,01	164,78	54,87	3,14	0,61
	90	58,01	164,78	55,2	2,81	0,51
	120	58,01	164,78	55,2	2,81	0,31
	150	58,01	160,44	53,75	4,26	0,35
	180	58,01	160,44	53,75	4,26	0,34
	210	58,01	160,44	53,75	4,26	0,39
	240	58,01	160,44	53,75	4,26	0,3
38 (200°C)	0	58,01	168,75	55,52	2,49	0,2
	30	58,01	163,64	53,35	4,66	0,2
	60	58,01	163,64	52,85	5,15	0,23
	90	58,01	158,82	51,3	6,71	0,4
	120	58,01	154,29	49,68	8,33	0,52
	150	58,01	154,29	49,68	8,33	0,6
	180	58,01	150	48,15	9,86	0,72
	210	58,01	150	48,15	9,86	0,66
	240	58,01	150	48	10,01	0,68
39 (250°C)	0	58,01	174,19	58,18	0	0,37
	30	58,01	174,19	58,88	0	0,24
	60	58,01	169,22	57,53	0,47	0,2
	90	58,01	169,22	57,36	0,64	0,32
	120	58,01	160,07	53,62	4,38	0,45
	150	58,01	164,52	55,44	2,56	0,43
	180	58,01	160,07	53,62	4,38	0,46
	210	58,01	151,86	50,72	7,28	0,53
	240	58,01	151,86	50,57	7,44	0,68
40 (300°C)	0	58,01	169,07	54,95	3,06	2,57
	30	58,01	159,68	53,17	4,83	0,53
	60	58,01	151,27	49,92	8,09	0,57
	90	58,01	151,27	49,32	8,69	0,95
	120	58,01	147,39	48,2	9,81	1,16
	150	58,01	143,71	46,42	11,59	1,9
	180	58,01	147,39	47,46	10,55	2,4
	210	58,01	147,39	47,31	10,69	2,93
	240	58,01	147,39	47,17	10,84	3,07

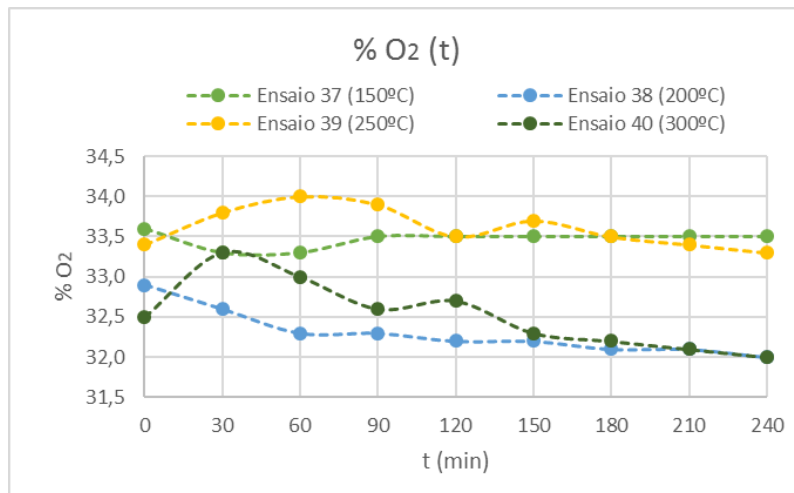
<sup>46</sup> Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador, caudal normalizado e caudal de oxigénio à saída do reator de biomassa, caudal de oxigénio consumido no reator e caudal de metano no reator.

**Tabela 46** - Densidade aparente final da biomassa e do condensado para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador.

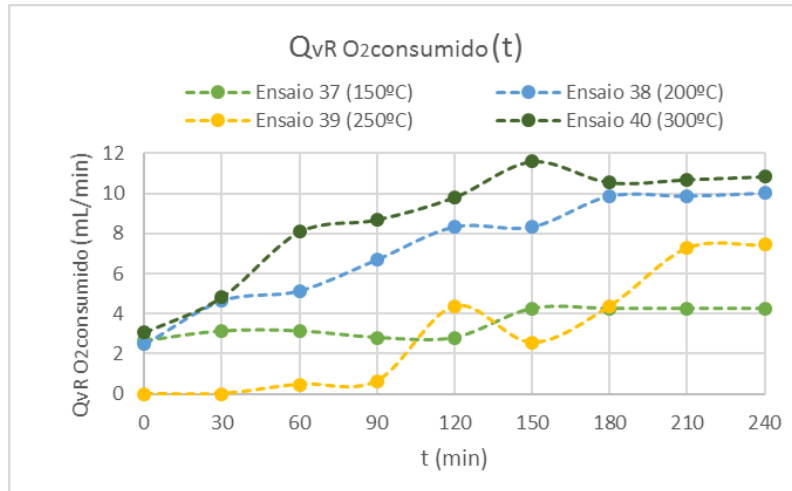
Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	$\rho_{\text{parente}}$ biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{parente}}$ condensado (g/cm <sup>3</sup> )
37	60	-	1,046
	240	1,134	1,004
38	0	-	0,970
	240	1,146	1,044
39	30	-	0,987
	240	1,144	0,731
40	30	-	1,005
	240	1,131	0,979



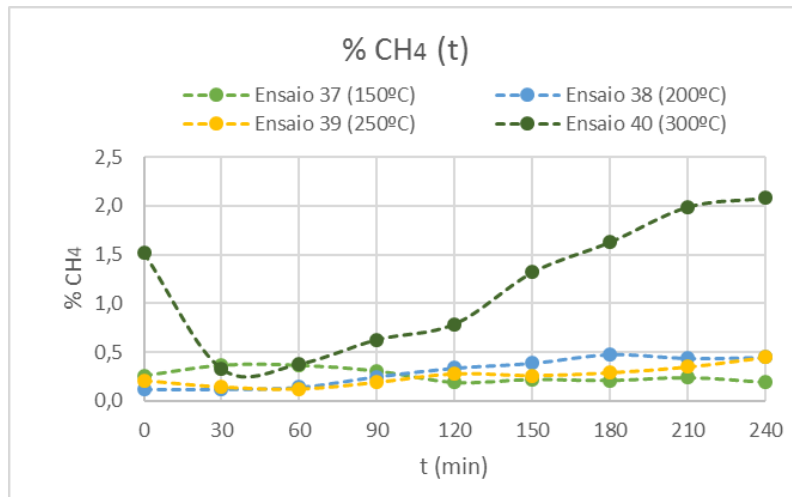
**Figura 83** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador.



**Figura 84** - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador.



**Figura 85** - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador.



**Figura 86** - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador.

As densidades aparentes finais da biomassa (tabela 45) voltam a ser superiores à da amostra inicial e os condensados voltam a ter densidades próximas de 1 g/cm<sup>3</sup>.

Analisando as figuras anteriores observa-se que o caudal à saída do reator apresenta o mesmo comportamento para as diferentes temperaturas de ensaio, e diminui ligeiramente no final de cada ensaio. O facto de o comportamento ser semelhante em todos os ensaios é devido à utilização da mesma intensidade de corrente (2,5 A). Como já foi referido anteriormente, esta afeta diretamente o caudal. As percentagens de oxigénio apresentam ligeiras variações próximas do valor estequiométrico da eletrólise (33,3 %), acabando por diminuir ligeiramente até próximo dos 32 % nos ensaios a 200 e 300 °C, ou seja, algum oxigénio está a ser consumido, conforme se observa na figura 85. Um facto que se demonstrou interessante nestes primeiros ensaios ao longo do tempo foi precisamente o consumo de oxigénio existente

e a formação, apesar de residual, de metano. Pode-se constatar na figura 86, que no ensaio a 300 °C, atingiram-se percentagens de metano de 2 %, precisamente no ensaio onde houve mais consumo de oxigénio.

#### 5.4.4. Ensaio de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY

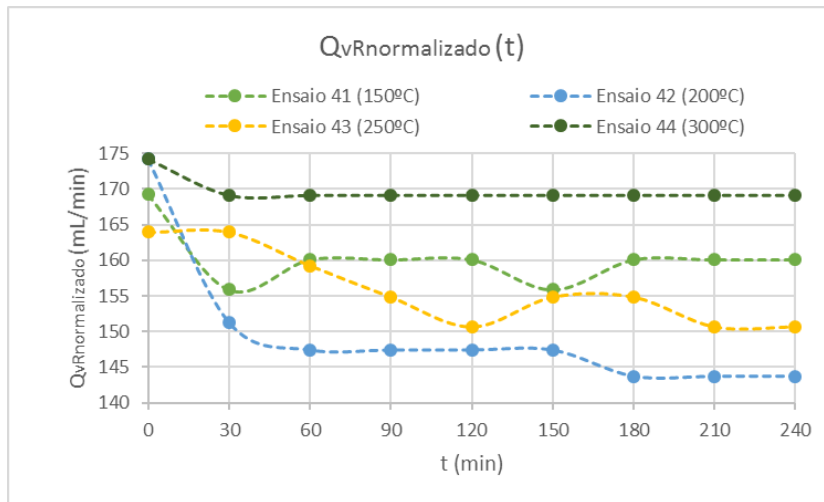
Tabela 47 - Ensaio de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.<sup>47</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	$Q_{vE O_2}$ (mL/min)	$Q_{vRn}normalizado$ (mL/min)	$Q_{vR O_2}$ (mL/min)	$Q_{vR O_2}consumido$ (mL/min)	$Q_{vR CH_4}$ (mL/min)
41 (150°C)	0	58,01	169,21	55,67	2,33	2,22
	30	58,01	155,85	52,37	5,64	1,75
	60	58,01	160,07	53,94	4,06	0,99
	90	58,01	160,07	53,78	4,22	0,85
	120	58,01	160,07	54,1	3,9	0,67
	150	58,01	155,85	52,68	5,33	0,51
	180	58,01	160,07	54,26	3,74	0,56
	210	58,01	160,07	54,26	3,74	0,46
42 (200°C)	240	58,01	160,07	54,1	3,9	0,4
	0	58,01	174,19	59,22	0	0,24
	30	58,01	151,27	50,98	7,03	0,11
	60	58,01	147,39	49,52	8,48	0,19
	90	58,01	147,39	48,93	9,07	0,22
	120	58,01	147,39	48,64	9,37	0,28
	150	58,01	147,39	48,79	9,22	0,66
	180	58,01	143,71	47,14	10,87	1,34
43 (250°C)	210	58,01	143,71	46,7	11,3	2,07
	240	58,01	143,71	46,7	11,3	2,64
	0	58,01	163,94	54,59	3,41	0,74
	30	58,01	163,94	54,92	3,08	0,7
	60	58,01	159,26	52,71	5,29	0,76
	90	58,01	154,84	50,94	7,06	1,77
	120	58,01	150,65	48,96	9,04	3,42
	150	58,01	154,84	50,01	7,99	4,17
44 (300°C)	180	58,01	154,84	50,01	7,99	5,53
	210	58,01	150,65	48,51	9,5	6,01
	240	58,01	150,65	48,51	9,5	6,27
	0	58,01	174,19	58,88	0	0,56
	30	58,01	169,07	56,81	1,2	0,61
	60	58,01	169,07	54,61	3,4	3,96
	90	58,01	169,07	54,27	3,73	6,42
	120	58,01	169,07	54,44	3,57	8,39
150	58,01	169,07	53,26	4,75	12,82	
180	58,01	169,07	51,73	6,27	16,37	
210	58,01	169,07	50,04	7,96	16,57	
240	58,01	169,07	51,06	6,95	21,64	

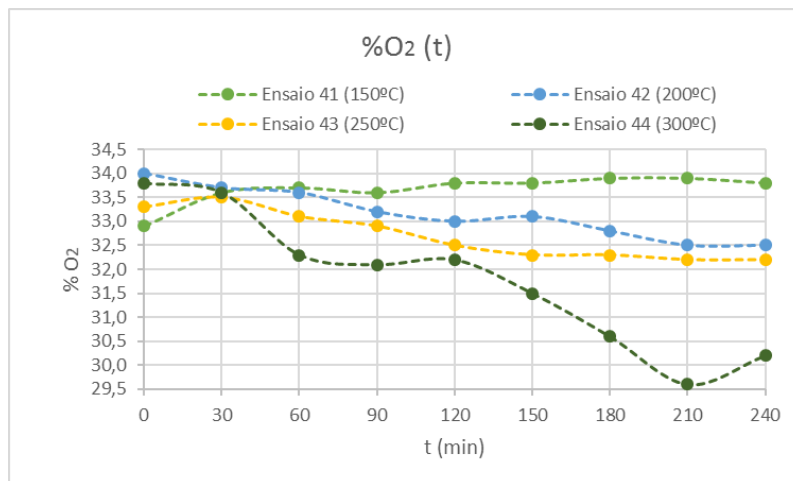
<sup>47</sup> Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador, caudal normalizado e caudal de oxigénio à saída do reator de biomassa, caudal de oxigénio consumido no reator e caudal de metano no reator.

**Tabela 48** - Ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.<sup>48</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	$\rho_{\text{aparente}}$ biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{aparente}}$ condensado (g/cm <sup>3</sup> )
41	240	1,241	1,034
42	30	-	0,920
	60	-	0,982
	240	1,164	0,986
43	30	-	0,989
	60	-	1,021
	240	1,157	0,999
44	0	-	0,995
	30	-	1,000
	60	-	1,037
	150	-	0,436
	240	-	1,015

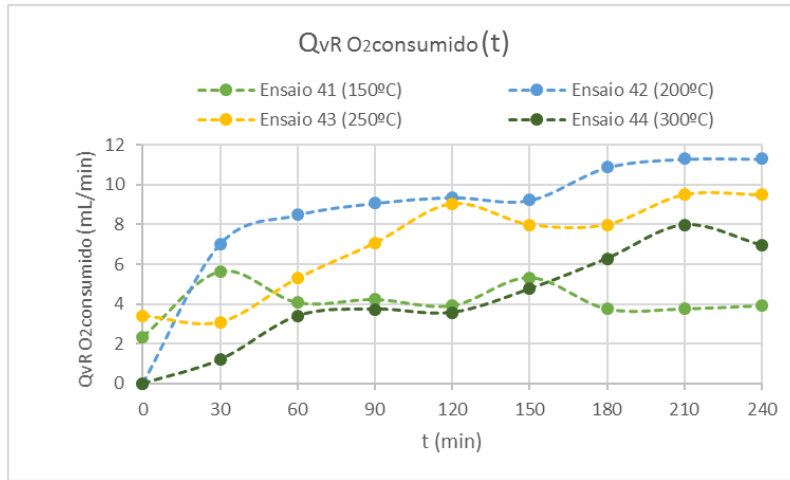


**Figura 87** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.

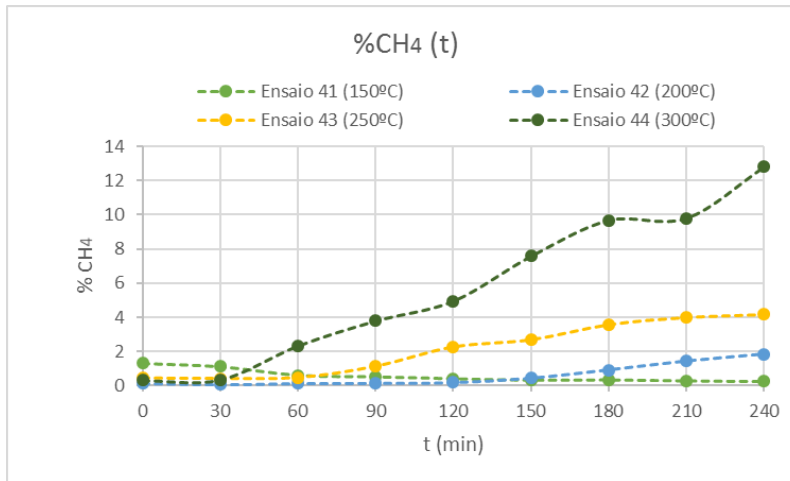


**Figura 88** - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.

<sup>48</sup> Densidade aparente final da biomassa e do condensado.



**Figura 89** - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigênio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.



**Figura 90** - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador HY.

Apesar da adição de 2 g de catalisador HY, o comportamento das densidades aparentes, tanto da biomassa como do condensado mantêm-se, bem como o comportamento dos caudais. Já a percentagem de oxigênio apresenta diferenças. Neste caso, as percentagens de gás apresentam maiores diminuições com o aumento da temperatura. Inicialmente encontram-se próximas do valor de 33,3 %, mas vão diminuindo, chegando a percentagens próximas de 29 %. De novo, foi interessante o facto de a percentagem de metano aumentar e neste caso, com recurso ao catalisador, esta percentagem já atingiu valores próximos de 14 %, o que não pode ser classificado como apenas residuais. Posto isto, decidiu-se aumentar a massa de catalisador e realizar ensaios da mesma natureza.

## 5.4.5. Ensaio de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY

 Tabela 49 - Ensaio de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.<sup>49</sup>

Nº de ensaio	$t_{\text{recolha}}$ (min)	$Q_{vE O_2}$ (mL/min)	$Q_{vR \text{normalizado}}$ (mL/min)	$Q_{vR O_2}$ (mL/min)	$Q_{vR O_2 \text{consumido}}$ (mL/min)	$Q_{vR CH_4}$ (mL/min)
45 (150°C)	0	58,01	174,19	58,53	0	2,39
	30	58,01	164,24	55,68	2,33	1,46
	60	58,01	159,67	54,29	3,72	0,72
	90	58,01	159,67	54,29	3,72	0,57
	120	58,01	159,67	54,45	3,56	0,53
	150	58,01	155,36	52,82	5,18	0,45
	180	58,01	155,36	52,67	5,34	0,34
	210	58,01	155,36	52,67	5,34	0,4
	240	58,01	155,36	52,67	5,34	0,44
47 (200°C)	0	58,01	169,07	55,62	2,38	1,44
	30	58,01	155,36	51,73	6,27	0,39
	60	58,01	155,36	51,73	6,27	0,45
	90	58,01	155,36	51,58	6,43	1,12
	120	58,01	155,36	51,27	6,74	1,74
	150	58,01	155,36	50,96	7,05	1,91
	180	58,01	155,36	50,65	7,36	4,13
	210	58,01	155,36	50,18	7,82	5,44
	240	58,01	155,36	50,49	7,51	6,18
48 (250°C)	0	58,01	169,21	56,18	1,83	0,66
	30	58,01	164,51	55,11	2,89	0,36
	60	58,01	164,51	54,62	3,39	0,63
	90	58,01	164,51	53,47	4,54	1,5
	120	58,01	155,85	49,72	8,29	3,05
	150	58,01	155,85	48,94	9,07	4,75
	180	58,01	151,86	47,84	10,17	6,14
	210	58,01	148,06	46,49	11,51	7,37
	240	58,01	148,06	44,42	13,59	7,43
49 (300°C)	0	58,01	174,19	58,18	0	0,77
	30	58,01	159,67	53,17	4,83	0,83
	60	58,01	151,27	48,41	9,6	3,92
	90	58,01	151,27	47,5	10,51	11,36
	120	58,01	151,27	44,17	13,83	14,22
	150	58,01	147,39	43,19	14,82	21,81
	180	58,01	147,39	41,56	16,44	33,31
	210	58,01	147,39	36,85	21,16	52,62
	240	58,01	147,39	32,72	25,28	49,97

 Tabela 50 - Densidade aparente final nos ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.<sup>50</sup>

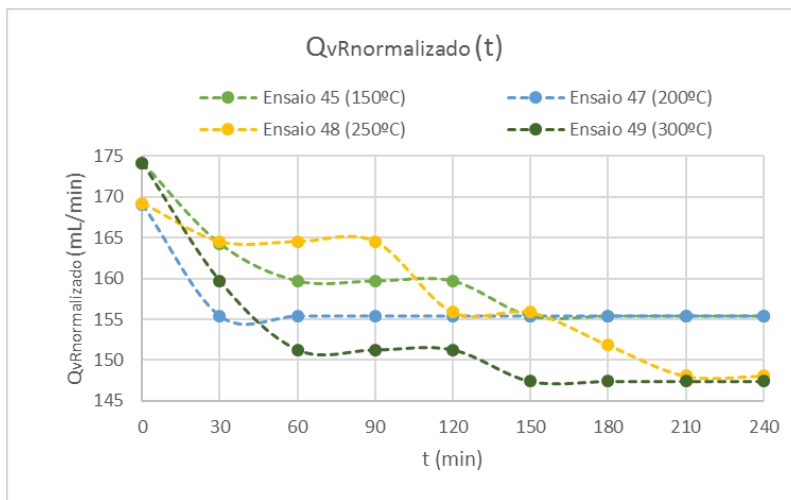
Nº de ensaio	$t_{\text{recolha}}$ (min)	$\rho_{\text{aparente}}$ biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{aparente}}$ condensado (g/cm <sup>3</sup> )
45	30	-	1,032
	60	-	0,986
	240	1,175	1,008
47	30	-	0,921
	60	-	1,004
	240	1,164	0,986

<sup>49</sup> Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador, caudal normalizado e caudal de oxigénio à saída do reator de biomassa, caudal de oxigénio consumido no reator e caudal de metano no reator, para os

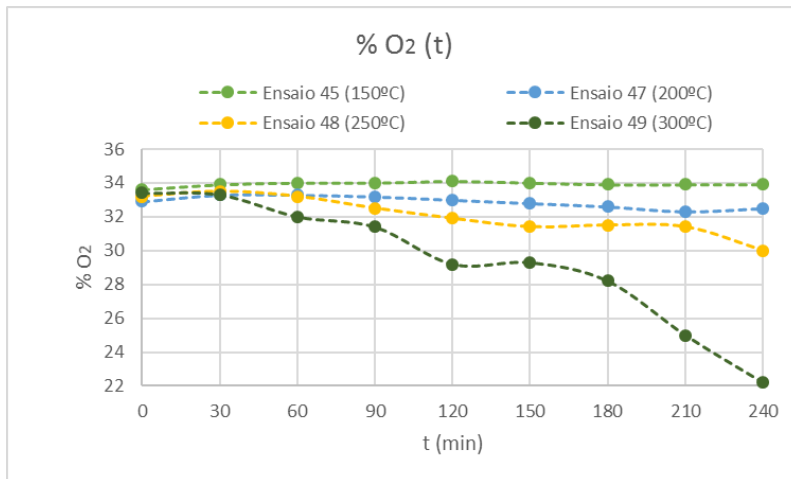
<sup>50</sup> Densidade da biomassa e do condensado (continuação da tabela na página seguinte).

**Tabela 49 (cont.)** - Densidade aparente final nos ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador.

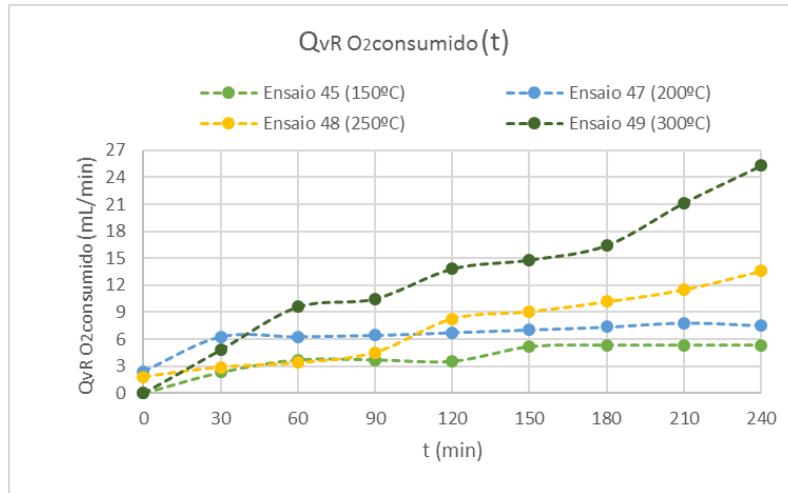
Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	$\rho_{\text{aparente}}$ biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{aparente}}$ condensado (g/cm <sup>3</sup> )
48	0	-	0,885
	30	-	0,987
	60	-	0,962
	90	-	0,973
	240	1,157	1,028
49	30	-	0,909
	60	-	0,986
	90	-	1,044
	120	-	1,051
	150	-	0,993
	180	-	1,037
	210	-	1,043
	240	-	1,022



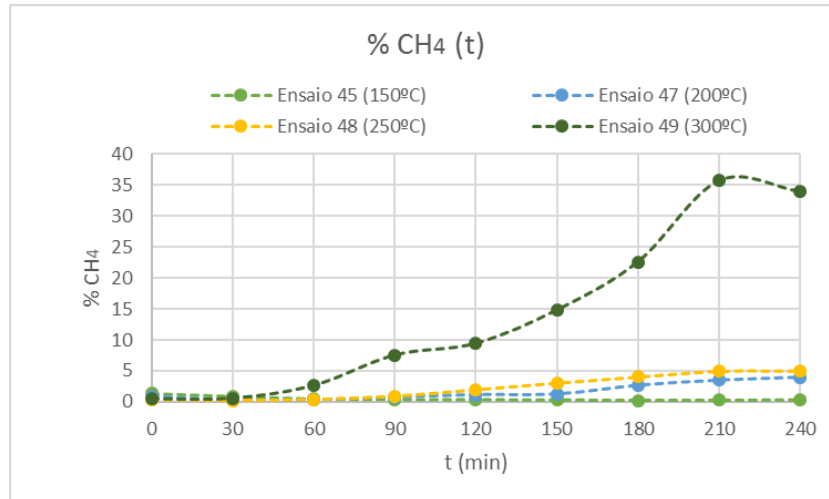
**Figura 91** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.



**Figura 92** - Comportamento da percentagem de oxigénio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.



**Figura 93** - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigênio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.

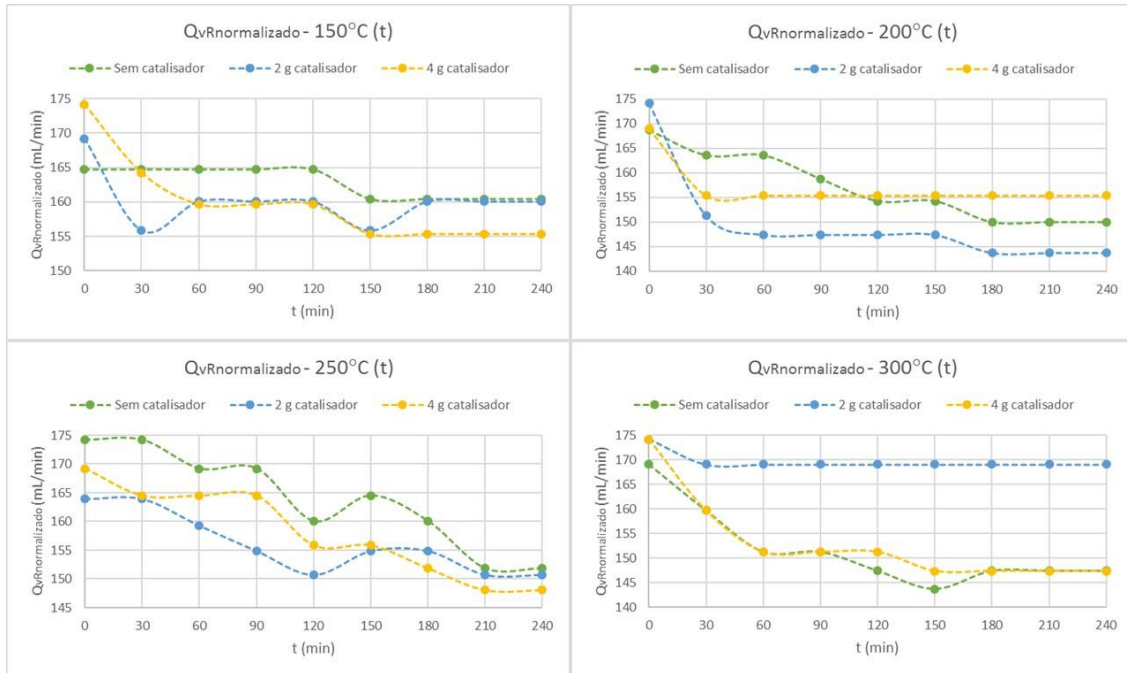


**Figura 94** - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY.

Pela tabela 49, o comportamento das densidades aparentes mantém-se, mas é de salientar que no ensaio 49, realizado a 300 °C, não foi possível medir a densidade aparente da biomassa no final do ensaio pois esta endureceu, formando um sólido no fundo do reator. A amostra sólida obtida foi analisada posteriormente através de microcópia eletrónica de varrimento. Os caudais continuam a apresentar um comportamento semelhante entre si, mas com um maior decréscimo no final de cada ensaio. A percentagem de oxigênio, neste caso, apresentou uma diminuição mais acentuada, principalmente no ensaio a 300 °C e um aumento significativo da percentagem de metano (35 %), em que o consumo de oxigênio foi, igualmente, mais elevado.

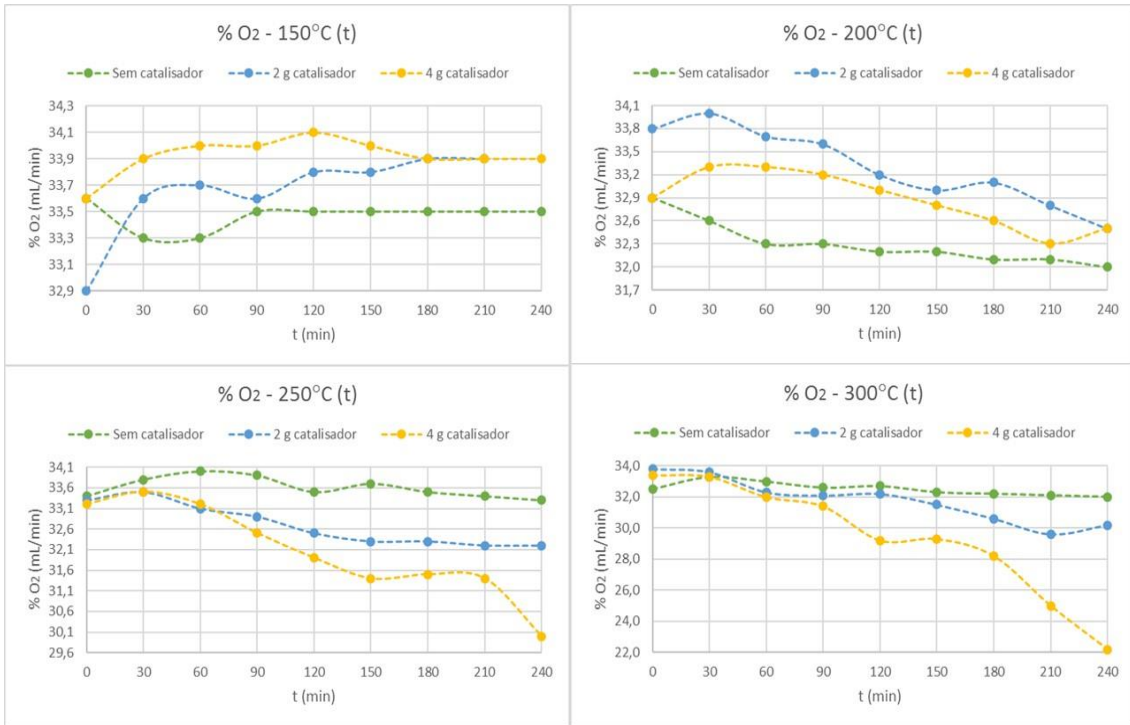
De modo, a compreender tanto o efeito do catalisador como da temperatura, em seguida, encontram-se representados os diferentes outputs para as diferentes quantidades de catalisador e para as quatro temperaturas estudadas.

#### 5.4.6. Comparação das quantidades de catalisador para as diferentes temperaturas



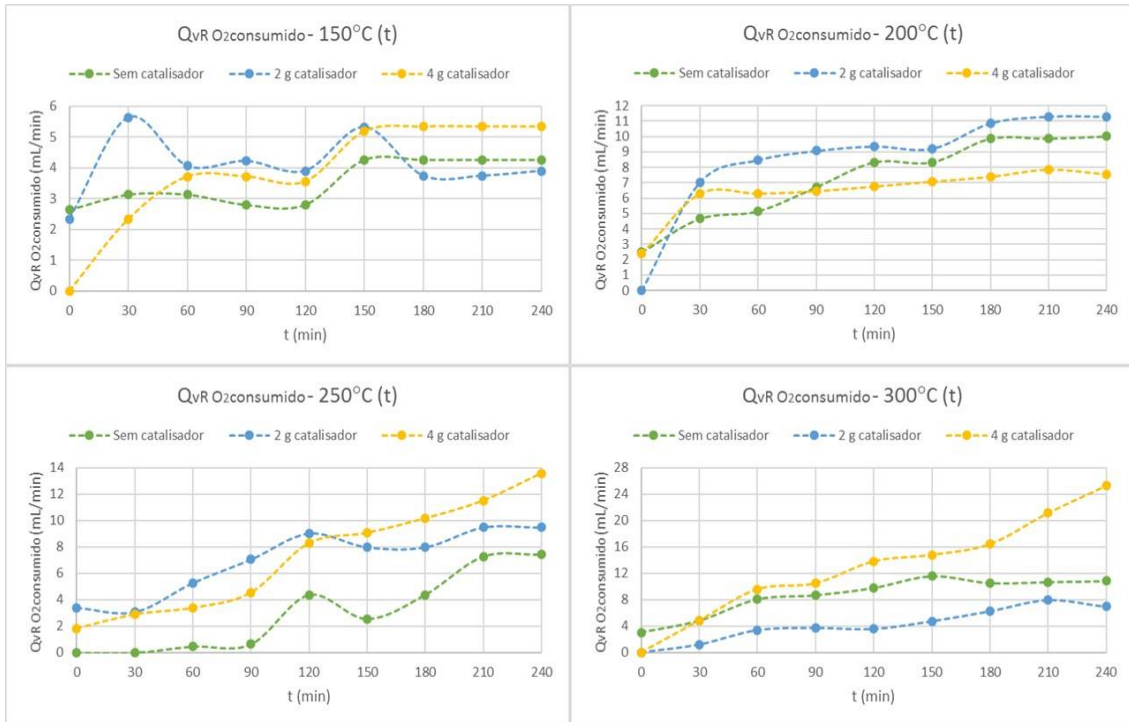
**Figura 95** - Comparação do comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para as diferentes quantidades de catalisador e temperatura.

Analisando a figura 95, verifica-se o que já havia referido anteriormente: os caudais apresentam sempre o mesmo comportamento. Apenas um se destaca pela diferença, o caudal do ensaio com 2 g de catalisador HY a 300 °C que se apresentou constante, mas devido a uma fuga no sistema. Essa fuga não afetou em nada o ensaio, mas apenas a medição de caudal.



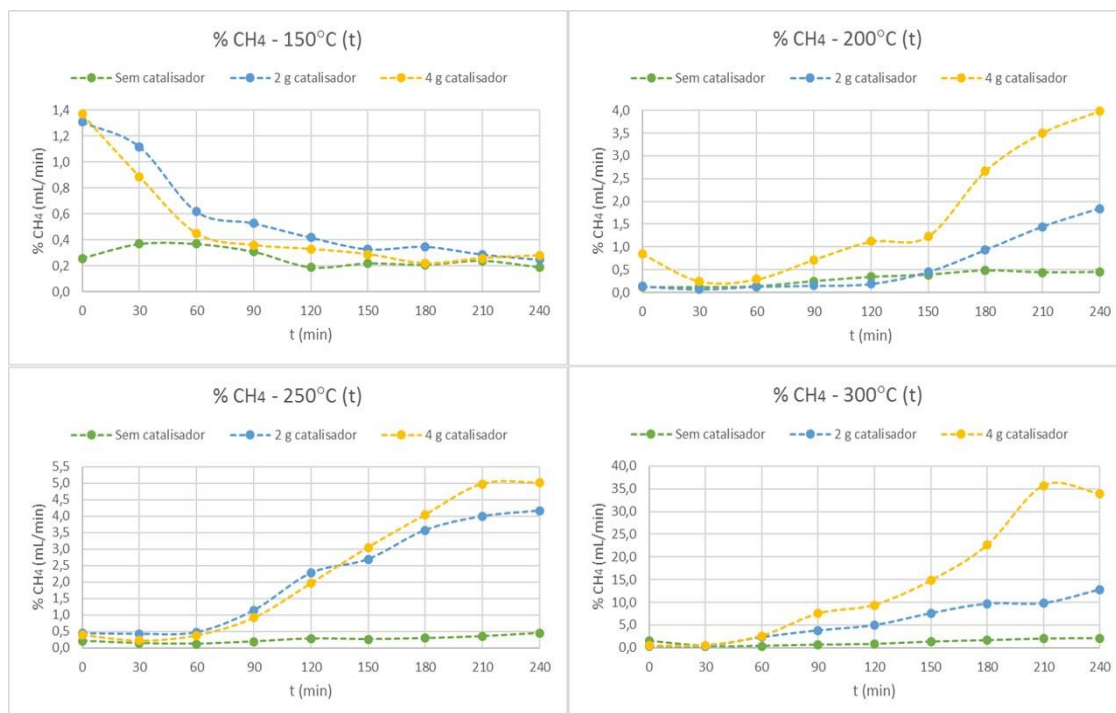
**Figura 96** - Comparação do comportamento da percentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para as diferentes quantidades de catalisador e temperaturas.

Observando a figura 96, vê-se que tanto o aumento da temperatura como o aumento de massa de catalisador afetam a percentagem de oxigênio, ou seja, para as temperaturas de 250 e 300 °C e 4 g de catalisador a diminuição da percentagem é mais notória. Já para as temperaturas mais baixas de 150 e 200 °C a percentagem de oxigênio apenas apresenta ligeiras variações entre 32,5 e 33,8 %.



**Figura 97** - Comparação do comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigénio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para as diferentes quantidades de catalisador e temperaturas.

O consumo de oxigénio, representado na figura 97, aumenta também com o aumento de temperatura (250 e 300 °C) e 4 g de catalisador HY. A 150 °C, este consumo não ultrapassa os 6 mL/min, e a 200 °C, este consumo já atingiu os 12 mL/min. Em seguida, a 250 °C este consumo aumentou até 14 mL/min, e a 300 °C é ainda mais elevado, atingindo os 28 mL/min para o ensaio com 4 g de catalisador HY.



**Figura 98** - Comparação do comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para as diferentes quantidades de catalisador e temperatura.

Na figura 98, verifica-se que a produção de metano a temperaturas de 150 °C é quase nula mesmo com recurso a catalisador. Aumentando a temperatura e a quantidade de catalisador verifica-se que a produção vai aumentando, chegando mesmo a obterem-se percentagens de 35 % no ensaio de 300 °C com 4 g de catalisador.

#### 5.4.7. Comparação de amostras diferentes de biomassa liquefeita

Como, para além da amostra 2 foram ainda utilizadas as amostras 3 e 4, em seguida apresentam-se as tabelas com os respetivos caudais obtidos em cada amostra. Quanto às representações gráficas, uma vez que só foi realizado um ensaio com cada amostra, a determinadas condições, esta será comparada com o ensaio correspondente da amostra 2.

##### 5.4.7.1. Amostra 3

**Tabela 51** - Ensaio de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 3.<sup>51</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>vE O<sub>2</sub></sub> (mL/min)	Q <sub>vRnormalizado</sub> (mL/min)	Q <sub>vR O<sub>2</sub></sub> (mL/min)	Q <sub>vR O<sub>2</sub>consumido</sub> (mL/min)	Q <sub>vR CH<sub>4</sub></sub> (mL/min)
50 (200°C)	0	58,01	168,75	55,18	2,83	0,86
	30	58,01	158,82	52,09	5,91	0,51
	60	58,01	154,29	50,14	7,86	0,37
	90	58,01	145,95	47,43	10,57	0,31
	120	58,01	145,95	47,14	10,87	0,31
	150	58,01	142,11	46,04	11,96	0,23

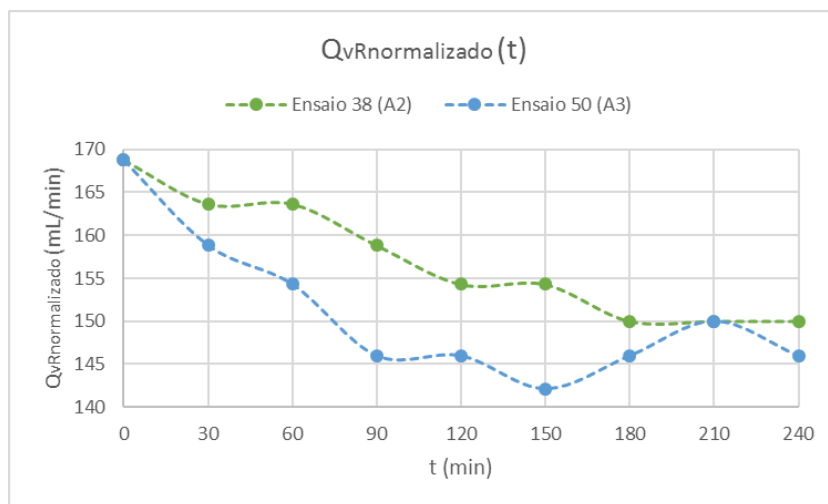
<sup>51</sup> Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador, caudal normalizado e caudal de oxigénio à saída do reator de biomassa, caudal de oxigénio consumido no reator e caudal de metano no reator (continuação da tabela na página seguinte).

**Tabela 50 (cont.)** - Ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 3.

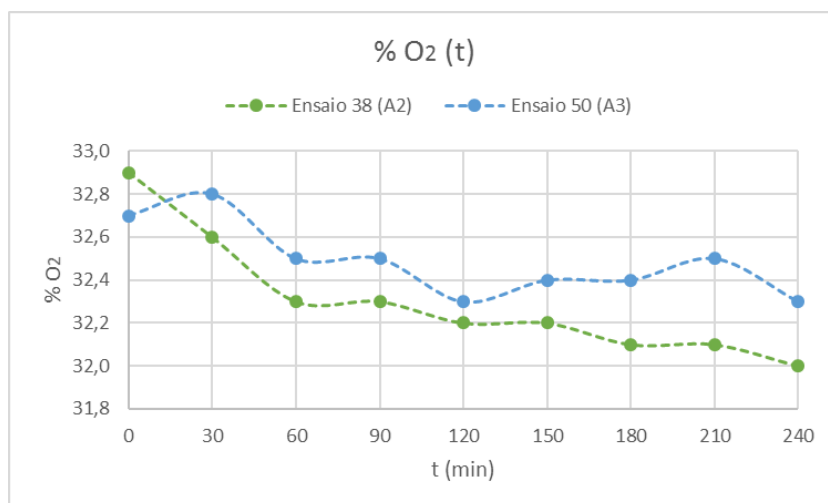
Nº de ensaio	$t_{\text{recolha}}$ (min)	$Q_{vE O_2}$ (mL/min)	$Q_{vR\text{normalizado}}$ (mL/min)	$Q_{vR O_2}$ (mL/min)	$Q_{vR O_2\text{consumido}}$ (mL/min)	$Q_{vR CH_4}$ (mL/min)
50 (200°C)	180	58,01	145,95	47,29	10,72	0,23
	210	58,01	150	48,75	9,26	0,29
	240	58,01	145,95	47,14	10,87	0,23

**Tabela 52** - Ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 3.<sup>52</sup>

Nº de ensaio	$t_{\text{recolha}}$ (min)	$\rho_{\text{aparente}}$ biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{aparente}}$ condensado final (g/cm <sup>3</sup> )
50	240	1,291	0,997

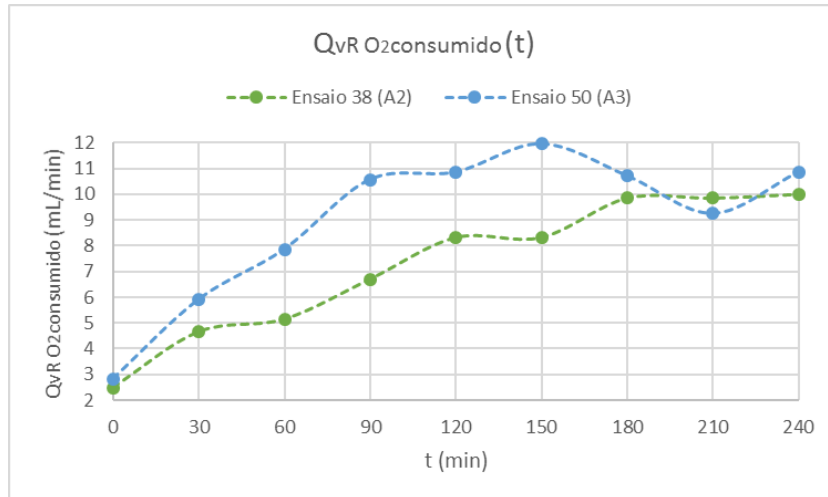


**Figura 99** - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 2 e 3.

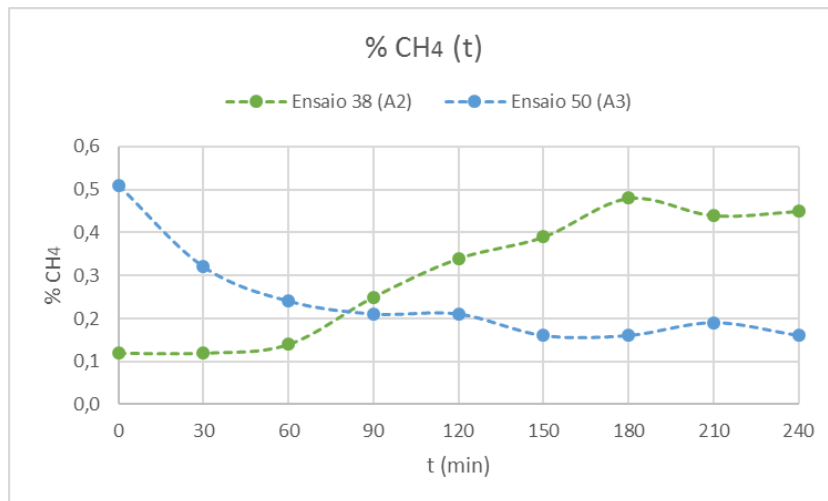


**Figura 100** - Comportamento da percentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 2 e 3.

<sup>52</sup> Densidade aparente final da biomassa e do condensado.



**Figura 101** - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigênio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 2 e 3.



**Figura 102** - Comportamento da percentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese sem catalisador, para a amostra 2 e 3.

O ensaio efetuado com a amostra 3 foi realizado sem recurso a catalisador e a 200 °C, pelo que foi comparado com o ensaio efetuado com a amostra 2 nas mesmas condições para perceber se as amostras teriam comportamentos semelhantes ou não. No que respeita as densidades aparentes, na amostra 3 não foi possível medir a sua densidade aparente inicial pois a amostra apresentava-se muito espessa, mas os valores obtidos após o ensaio são semelhantes aos da amostra 2. Já no que respeita aos restantes *outputs*, verifica-se pelas figuras anteriores que o comportamento do caudal, a percentagem de oxigênio e o seu consumo apresentam comportamentos semelhantes. A percentagem de metano é residual, mas na amostra 2 esta tende a aumentar e na amostra 3 a diminuir.

5.4.7.2. Amostra 4

Tabela 53 - Ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 4.<sup>53</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>vE O<sub>2</sub></sub> (mL/min)	Q <sub>vRnormalizado</sub> (mL/min)	Q <sub>vR O<sub>2</sub></sub> (mL/min)	Q <sub>vR O<sub>2</sub>consumido</sub> (mL/min)	Q <sub>vR CH<sub>4</sub></sub> (mL/min)
51 (200°C)	0	58,01	130,64	41,94	16,07	0,31
	30	58,01	151,27	49,31	8,69	0,88
	60	58,01	147,39	47,90	10,10	1,89
	90	58,01	147,39	47,90	10,10	2,71
	120	58,01	147,39	47,75	10,25	3,66
	150	58,01	147,39	47,61	10,40	3,89
	180	58,01	147,39	47,61	10,40	4,86
	210	58,01	147,39	47,46	10,55	5,76
	240	58,01	147,39	47,46	10,55	5,62

Tabela 54 - Ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 4.<sup>54</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	ρ <sub>aparente</sub> biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>aparente</sub> condensado final (g/cm <sup>3</sup> )
51	240	0,910	0,910

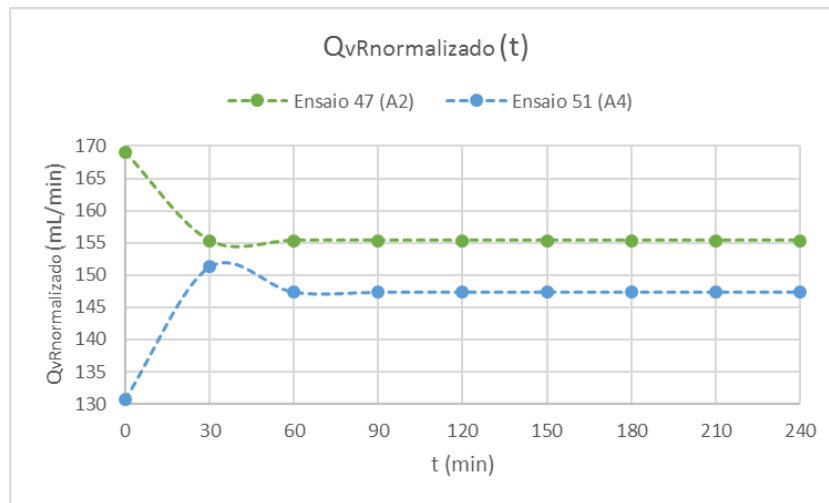


Figura 103 - Comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 2 e 4.

<sup>53</sup> Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador, caudal normalizado e caudal de oxigénio à saída do reator de biomassa, caudal de oxigénio consumido no reator e caudal de metano no reator.

<sup>54</sup> Densidade aparente final da biomassa e do condensado.

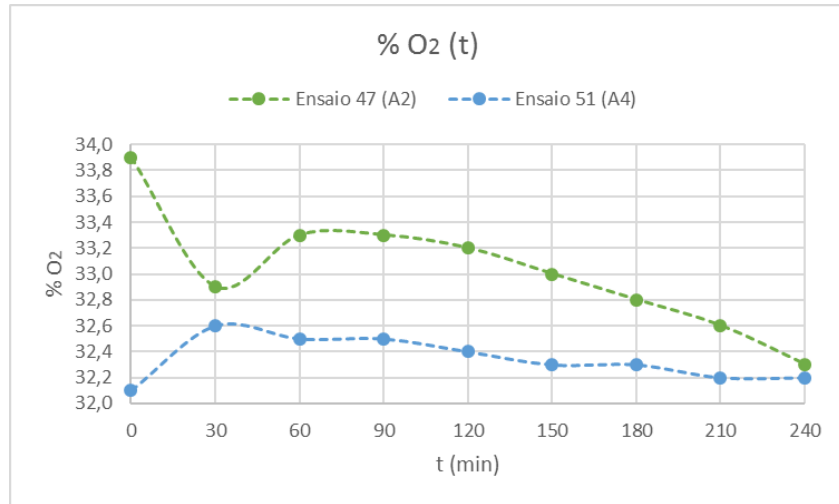


Figura 104 - Comportamento da porcentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 2 e 4.

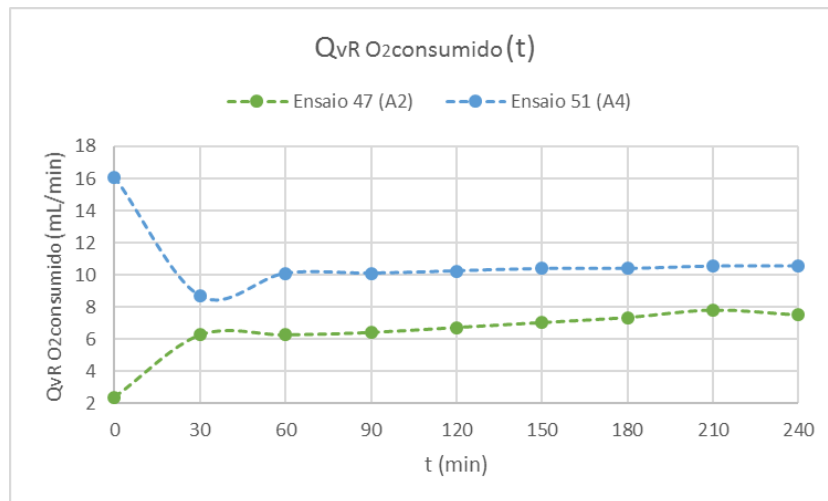


Figura 105 - Comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigênio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 2 e 4.

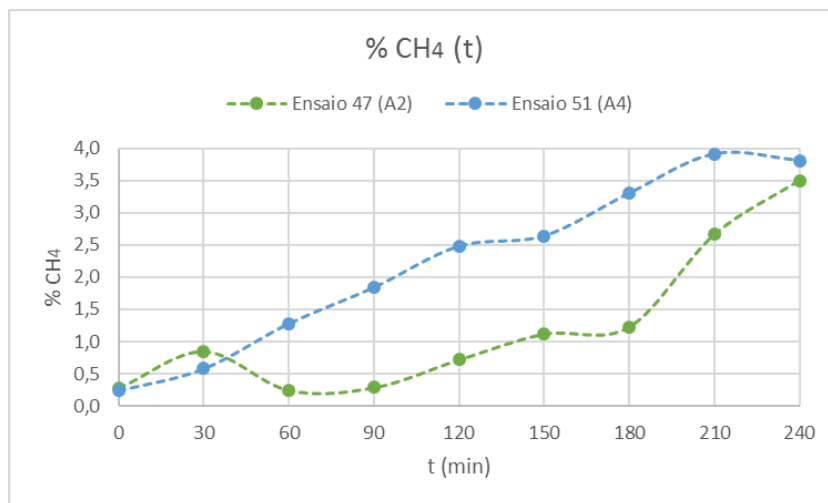


Figura 106 - Comportamento da porcentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese com 4 g de catalisador HY, para a amostra 2 e 4.

Com a amostra 4 o ensaio realizado foi a 200 °C e com 4 g de catalisador HY. A densidade aparente inicial desta amostra era de 0,916 g/cm<sup>3</sup>, diminuindo neste caso ligeiramente para 0,910 g/cm<sup>3</sup>. Comparando com a amostra 2 nas mesmas condições, a densidade aparente apresentou o comportamento contrário, aumentando. Os caudais de gás e o caudal de consumo de oxigénio inicialmente demonstram um comportamento contrário acabando por estabilizar. A percentagem de oxigénio diminui ligeiramente nas duas amostras e a percentagem de metano apresenta valores sempre superiores para a amostra 4, mas ambas atingiram percentagens próximas de 4 %.

Em seguida e do mesmo modo, apresenta-se o tratamento dos resultados para os ensaios realizados com o catalisador de zeólito Y ultra estabilizado.

#### 5.4.8. Ensaio com a amostra 2 e 1 g de catalisador de zeólito Y ultra estabilizado

Tabela 55 - Ensaio de produção de gás de síntese com 1 g de catalisador zeólito Y ultra estabilizado.<sup>55</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>vE O<sub>2</sub></sub> (mL/min)	Q <sub>vRnormalizado</sub> (mL/min)	Q <sub>vR O<sub>2</sub></sub> (mL/min)	Q <sub>vR O<sub>2</sub>consumido</sub> (mL/min)	Q <sub>vR CH<sub>4</sub></sub> (mL/min)
52	0	58,01	143,71	49,87	8,14	0,13
	30	58,01	136,86	45,85	12,16	0,16
	60	58,01	133,68	44,25	13,76	0,21
	90	58,01	133,68	44,11	13,89	0,24
	120	58,01	133,68	44,25	13,76	0,21
	150	58,01	130,64	43,11	14,89	0,17
	180	58,01	133,68	43,98	14,02	0,16
	210	58,01	133,68	44,25	13,76	0,25
	240	58,01	133,68	44,25	13,76	0,23

Tabela 56 - Ensaio de produção de gás de síntese com 1 g de catalisador zeólito Y ultra estabilizado.<sup>56</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	ρ <sub>aparente</sub> biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>aparente</sub> condensado final (g/cm <sup>3</sup> )
52	0	-	0,995
	240	1,143	1,028

<sup>55</sup> Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador, caudal normalizado e caudal de oxigénio à saída do reator de biomassa, caudal de oxigénio consumido no reator e caudal de metano no reator.

<sup>56</sup> Densidade aparente final da biomassa e do condensado.

### 5.4.9. Ensaio com a amostra 2 e 2 g de catalisador de zeólito Y ultra estabilizado

Tabela 57 - ensaios de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador zeólito Y ultra estabilizado.<sup>57</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	Q <sub>vE O<sub>2</sub></sub> (mL/min)	Q <sub>vRnormalizado</sub> (mL/min)	Q <sub>vR O<sub>2</sub></sub> (mL/min)	Q <sub>vR O<sub>2</sub>consumido</sub> (mL/min)	Q <sub>vR CH<sub>4</sub></sub> (mL/min)
53	0	58,01	143,71	48,00	10,01	0,06
	30	58,01	143,71	47,57	10,44	0,20
	60	58,01	143,71	47,71	10,29	0,19
	90	58,01	143,71	47,71	10,29	0,17
	120	58,01	143,71	47,28	10,73	0,27
	150	58,01	143,71	47,57	10,44	0,32
	180	58,01	140,20	46,41	11,60	0,36

Tabela 58 - Ensaio de produção de gás de síntese com 2 g de catalisador zeólito Y ultra estabilizado.<sup>58</sup>

Nº de ensaio	t <sub>recolha</sub> (min)	ρ <sub>aparente</sub> biomassa final (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>aparente</sub> condensado final (g/cm <sup>3</sup> )
53	0	-	0,989
	240	1,149	-

Como apenas se realizaram dois ensaios com este catalisador, em seguida, apresentam-se as representações gráficas dos *outputs* em comparação com os ensaios sem catalisador e com o catalisador HY nas mesmas condições.

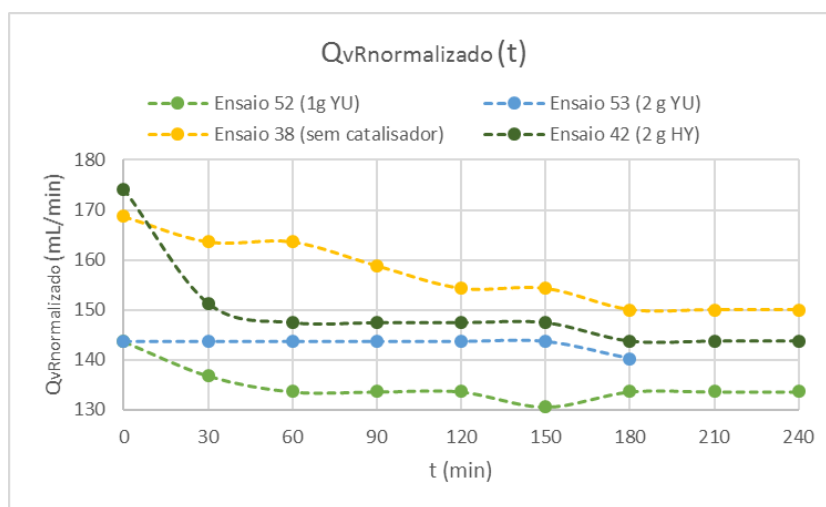


Figura 107 - Comparação de comportamento do caudal volumétrico de gases produzidos ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, com os diferentes catalisadores e quantidades.

<sup>57</sup> Caudal volumétrico de oxigénio à saída do eletrolisador, caudal normalizado e caudal de oxigénio à saída do reator de biomassa, caudal de oxigénio consumido no reator e caudal de metano no reator.

<sup>58</sup> Densidade aparente final da biomassa e do condensado.

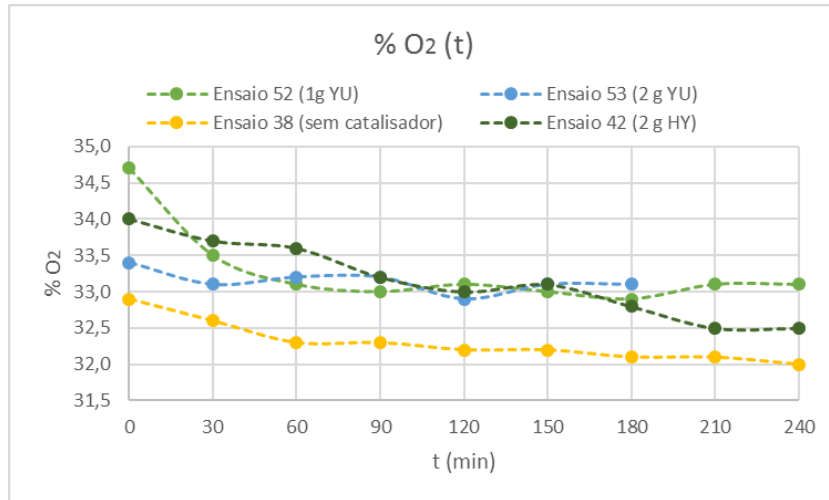


Figura 108 - Comparação do comportamento da porcentagem de oxigênio no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás, com os diferentes catalisadores e quantidades.

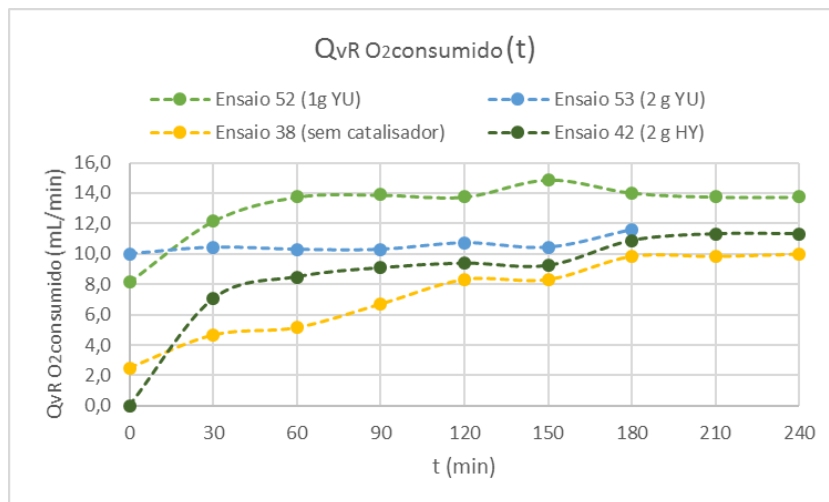


Figura 109 - Comparação do comportamento do caudal volumétrico consumido de oxigênio ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, com os diferentes catalisadores e quantidades.

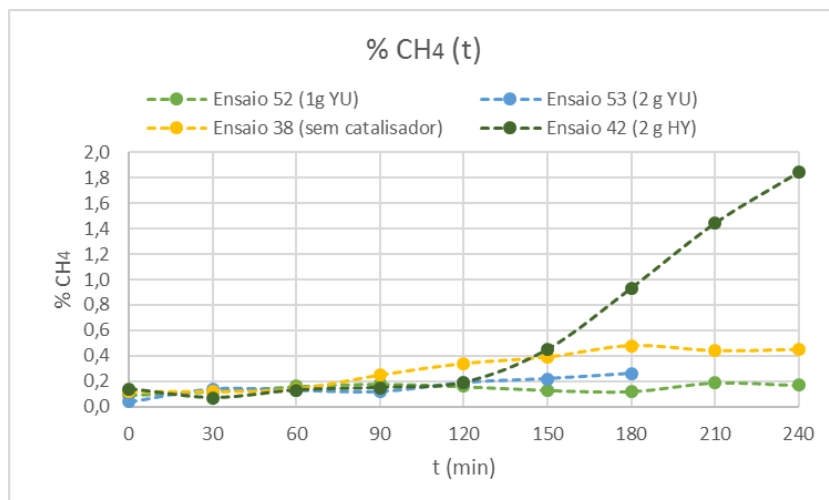


Figura 110 - Comparação do comportamento da porcentagem de metano no gás produzido ao longo do tempo de ensaio para os ensaios de produção de gás de síntese, para os diferentes catalisadores e quantidades.

Os ensaios realizados com o catalisador de zeólito Y ultra estabilizado, não se mostraram tão interessantes como se esperava. Só o facto de se perceber que o catalisador reagia com a biomassa liquefeita tornando esta mais espessa não facilitou os ensaios, sendo que com 2 g nem foi possível atingir as 4 horas de ensaio. Contudo, comparando com os ensaios com o catalisador HY nas mesmas condições, e tendo em conta que o ponto a favor deste catalisador era a produção de metano, percebe-se que o catalisador USY não atinge percentagens de metano para além das residuais. Como tal não foram realizados mais ensaios para este catalisador.

#### 5.4.10. Análise segundo a estequiometria das possíveis reações

Como não foi possível obter medições das percentagens de monóxido de carbono e hidrogénio e sabendo que se obteve metano, pode-se depreender que ocorrem as seguintes reações.

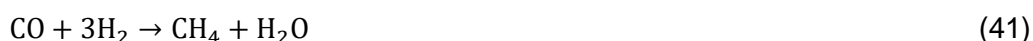
→ Oxidação parcial do carbono:



→ Oxidação total do carbono:



→ Reação de Sabatier:



→ Reação de Sabatier:



O facto de no analisador de dióxido de carbono se ter obtido sempre o valor de zero não invalida que a reação 40 e, por conseguinte, a 42 não ocorram. Pode depreender-se que, ou efetivamente elas não ocorrem ou ocorrem, mas o dióxido de carbono que se forma é todo consumido na reação 42 e daí não existir à saída.

Assumindo a ocorrência destas reações é possível realizar um estudo com base na estequiometria das mesmas de modo a obter *outputs* como: caudal molar à saída do eletrolisador ( $Q_{nE}$ ), caudal molar normalizado à saída do eletrolisador ( $Q_{nE\text{normalizado}}$ ), caudal molar de oxigénio à saída do eletrolisador ( $Q_{nE\text{O}_2}$ ), caudal molar de hidrogénio à saída do eletrolisador ( $Q_{nE\text{H}_2}$ ), caudal molar à saída do reator ( $Q_{nR}$ ), caudal molar normalizado à saída do reator ( $Q_{nR\text{normalizado}}$ ), caudal molar de metano à saída do reator ( $Q_{nR\text{CH}_4}$ ), caudal molar de oxigénio à saída do reator ( $Q_{nR\text{O}_2}$ ), caudal molar de oxigénio consumido ( $Q_{nR\text{O}_2\text{consumido}}$ ), o caudal molar de metano admitindo que ele deriva das

equações 39 e 41 e 40 e 42 ( $Q_{nR CH_4}$  a partir de  $O_2$ ,  $Q_{nR CH_4}$  a partir de  $H_2$ ), o caudal de metano consumido ( $Q_{nR CH_4 consumido}$ ), o caudal molar de hidrogénio consumido ( $Q_{nR H_2 consumido}$ ), o caudal molar de hidrogénio à saída do reator ( $Q_{nR H_2}$ ), a percentagem de hidrogénio à saída do reator ( $\%H_{2R}$ ), o caudal de dióxido de carbono à saída do reator ( $Q_{nR CO_2}$ ), o caudal molar de monóxido de carbono à saída do reator ( $Q_{nR CO}$ ), a percentagem de monóxido de carbono à saída do reator ( $\%CO_R$ ) e por fim o caudal de gases não justificados ( $Q_{nR injustificado}$ ).

Uma vez que os ensaios se realizaram à pressão atmosférica, para ser possível a obtenção de caudais molares, recorreu-se à conhecida equação dos gases perfeitos:

$$PV = nRT \quad (43)$$

Onde, **P** é a pressão (atm), **V** o volume ( $m^3$ ), **n** o número de mols da amostra gasosa, **R** a constante dos gases perfeitos ( $8,2057 m^3 \cdot atm / K \cdot mol$ ) e **T** a temperatura (K).

De seguida apresentam-se as expressões utilizadas na realização deste estudo.

→ O caudal molar total à saída do eletrolisador ( $Q_{nE}$ ), o caudal molar total normalizado à saída do eletrolisador ( $Q_{nE normalizado}$ ) e o caudal molar total à saída do reator ( $Q_{nR}$ ) podem ser calculados pela seguinte expressão:

$$Q_{nE normalizado} = \frac{P \times V}{R \times T} \quad (44)$$

Onde o **V** corresponde a cada caudal volumétrico,  $Q_{vE}$ ,  $Q_{nE normalizado}$  e  $Q_{vR}$ , respetivamente. Esta expressão resulta da equação dos gases perfeitos (43).

→ Caudal molar de oxigénio à saída do eletrolisador ( $Q_{nE O_2}$ ):

$$Q_{nE O_2} = \frac{Q_{nE normalizado} \times (\%O_{2E})}{100} \quad (45)$$

→ Caudal molar de hidrogénio à saída do eletrolisador ( $Q_{nE H_2}$ ):

$$Q_{nE H_2} = Q_{nE normalizado} - Q_{nE O_2} \quad (46)$$

→ Caudal molar total normalizado à saída do reator ( $Q_{nR normalizado}$ ):

$$Q_{nR normalizado} = \frac{Q_{nR} \times Q_{nE normalizado}}{Q_{nE}} \quad (47)$$

→ Caudal molar de metano à saída do reator ( $Q_{nR CH_4}$ ):

$$Q_{nR CH_4} = \frac{Q_{nR normalizado} \times (\%CH_4)}{100} \quad (48)$$

→ Caudal molar de oxigénio à saída do reator ( $Q_{nR O_2}$ ):

$$Q_{nR O_2} = \frac{Q_{nR \text{normalizado}} \times (\%O_2 R)}{100} \quad (49)$$

→ Caudal molar de oxigénio consumido ( $Q_{nR O_2 \text{consumido}}$ ):

$$Q_{nR O_2 \text{consumido}} = Q_{nE O_2} - Q_{nR O_2} \quad (50)$$

→ Caudal molar de metano ( $Q_{nR CH_4}$  a partir de  $O_2$ ,  $Q_{nR CH_4}$  a partir de  $H_2$ ):

**Admitindo a ocorrência das reações 39 e 41:**

$$Q_{nR CH_4 \text{ a partir de } O_2} = 2 \times Q_{nR O_2 \text{consumido}} \quad (51)$$

$$Q_{nR CH_4 \text{ a partir de } H_2} = \frac{Q_{nE H_2}}{3} \quad (52)$$

**Admitindo a ocorrência das reações 40 e 42:**

$$Q_{nR CH_4 \text{ a partir de } O_2} = Q_{nR O_2 \text{consumido}} \quad (53)$$

$$Q_{nR CH_4 \text{ a partir de } H_2} = \frac{Q_{nE H_2}}{4} \quad (54)$$

Após estes primeiros cálculos optou-se por escolher um caudal mínimo (Min) de metano de entre os calculados e a partir daqui este será o caudal limitante que se utilizará nas seguintes expressões.

→ Caudal de metano consumido ( $Q_{nR CH_4 \text{consumido}}$ ):

$$Q_{nR CH_4 \text{consumido}} = Q_{nR CH_4} - \text{Min} \quad (55)$$

→ Caudal molar de hidrogénio consumido ( $Q_{nR H_2 \text{consumido}}$ ):

$$Q_{nR H_2 \text{consumido}} = 3 \times \text{Min} \quad (56)$$

→ Caudal molar de hidrogénio à saída do reator ( $Q_{nR H_2}$ ):

$$Q_{nR H_2} = Q_{nE H_2} - Q_{nR H_2 \text{consumido}} \quad (57)$$

→ Percentagem de hidrogénio à saída do reator ( $\%H_2 R$ ):

$$\%H_2 R = \frac{Q_{nR H_2}}{Q_{nR \text{normalizado}}} \times 100 \quad (58)$$

→ Caudal de dióxido de carbono à saída do reator ( $Q_{nR CO_2}$ ):

$$Q_{nR CO_2} = \frac{Q_{nR \text{normalizado}} \times (\%CO_2 R)}{100} \quad (59)$$

→ Caudal molar de monóxido de carbono à saída do reator ( $Q_{nR\ CO}$ ):

$$Q_{nR\ CO} = 2 \times Q_{nR\ O_2\ consumido} - \text{Min} \quad (60)$$

→ Percentagem de monóxido de carbono à saída do reator ( $\%CO_R$ ):

$$\%CO_R = \frac{Q_{nR\ CO}}{Q_{nR\ normalizado}} \times 100 \quad (61)$$

→ Caudal de gases não justificados ( $Q_{nR\ injustificado}$ ):

$$Q_{nR\ injustificado} = Q_{nR\ normalizado} - Q_{nR\ CH_4} - Q_{nR\ O_2} - Q_{nR\ H_2} - Q_{nR\ CO_2} - Q_{nR\ CO} \quad (62)$$

De modo a resumir e simplificar a perceção destes cálculos, optou-se por escolher, de entre os ensaios sem catalisador e com catalisador, o tempo de ensaio em que a percentagem de metano foi máxima. Assim, obtiveram-se as duas tabelas que se seguem, a 58 tem os resultados admitindo que ocorreram as reações 39 e 41 e a 59 tem os resultados admitindo que ocorreram as reações 40 e 42.

**Tabela 59** - Outputs resultantes do estudo estequiométrico segundo as reações 39 e 41.

Nº de ensaio	37	38	39	40	41	42	43	44	45	47	48	49
T (°C)	150	200	250	300	150	200	250	300	150	200	250	300
P (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Catalisador	0 g HY	0 g HY	0 g HY	0 g HY	2 g HY	2 g HY	2 g HY	2 g HY	4 g HY	4 g HY	4 g HY	4 g HY
Tempo (min)	240	180	240	240	0	240	240	240	0	240	240	210
$Q_{nE\ normalizado}$ (kmol/min)	5,02	4,49	4,06	3,70	5,02	4,49	4,06	3,70	5,02	4,49	4,06	3,70
$Q_{nE\ O_2}$ (kmol/min)	1,67	1,49	1,35	1,23	1,67	1,49	1,35	1,23	1,67	1,49	1,35	1,23
$Q_{nE\ H_2}$ (kmol/min)	3,35	2,99	2,71	2,47	3,35	2,99	2,71	2,47	3,35	2,99	2,71	2,47
$Q_{nR\ normalizado}$ (kmol/min)	4,62	4,32	4,37	4,24	4,87	3,70	3,51	3,59	5,02	4,00	3,45	3,13
% CH <sub>4R</sub> (%)	0,19	0,48	0,45	2,08	1,31	1,84	4,16	12,80	1,37	3,98	5,02	35,70
$Q_{n\ CH_4}$ (kmol/min)	0,01	0,02	0,02	0,09	0,06	0,07	0,15	0,46	0,07	0,16	0,17	1,12
% O <sub>2R</sub> (%)	33,5	32,1	33,3	32,0	32,9	32,5	32,2	30,2	33,6	32,5	30,0	25,0
$Q_{nR\ O_2}$ (kmol/min)	1,55	1,39	1,46	1,36	1,60	1,20	1,13	1,09	1,69	1,30	1,03	0,78
$Q_{nR\ O_2\ consumido}$ (kmol/min)	0,12	0,11	0,00	0,00	0,07	0,29	0,22	0,15	0,00	0,19	0,32	0,45
$Q_{nR\ CH_4}$ a partir de O <sub>2</sub> (kmol/min)	0,25	0,21	0,00	0,00	0,13	0,58	0,44	0,30	0,00	0,39	0,63	0,90
$Q_{nR\ CH_4}$ a partir de H <sub>2</sub> (kmol/min)	1,12	1,00	0,90	0,82	1,12	1,00	0,90	0,82	1,12	1,00	0,90	0,82
Min (Kmol/min)	0,01	0,02	0,00	0,00	0,06	0,07	0,15	0,30	0,00	0,16	0,17	0,82

**Tabela 58 (cont.)** - Outputs resultantes do estudo estequiométrico segundo as reações 39 e 41.

Nº de ensaio	37	38	39	40	41	42	43	44	45	47	48	49
$Q_{nR CH_4 \text{ consumido}}$ (kmol/min)	0,00	0,00	0,02	0,09	0,00	0,00	0,00	0,16	0,07	0,00	0,00	0,30
$Q_{nR H_2 \text{ consumido}}$ (kmol/min)	0,03	0,06	0,00	0,00	0,19	0,20	0,44	0,89	0,00	0,48	0,52	2,47
$Q_{nR H_2}$ (kmol/min)	3,32	2,93	2,71	2,47	3,15	2,79	2,27	1,58	3,35	2,51	2,19	0,00
% $H_{2R}$ (%)	71,8	67,8	61,9	58,2	64,7	75,3	64,6	44,1	66,7	62,8	63,4	0,00
% $CO_{2R}$ (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Q_{nR CO_2}$ (kmol/min)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Q_{nR CO}$ (kmol/min)	0,24	0,19	0,00	0,00	0,07	0,51	0,30	0,00	0,00	0,23	0,46	0,08
% $CO_R$	5,12	4,49	0,00	0,00	1,45	13,89	8,45	0,00	0,00	5,69	13,33	2,43
$Q_{nR}$ injustificado (kmol/min)	0,00	0,00	0,19	0,33	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	1,16

**Tabela 60** - Outputs resultantes do estudo estequiométrico segundo as reações 40 e 42.

Nº de ensaio	37	38	39	40	41	42	43	44	45	47	48	49
T (°C)	150	200	250	300	150	200	250	300	150	200	250	300
P (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Catalisador	0 g HY	0 g HY	0 g HY	0 g HY	2 g HY	2 g HY	2 g HY	2 g HY	4 g HY	4 g HY	4 g HY	4 g HY
Tempo (min)	240	180	240	240	0	240	240	240	0	240	240	210
$Q_{nE}$ normalizado (kmol/min)	5,02	4,49	4,06	3,70	5,02	4,49	4,06	3,70	5,02	4,49	4,06	3,70
$Q_{nE O_2}$ (kmol/min)	1,67	1,49	1,35	1,23	1,67	1,49	1,35	1,23	1,67	1,49	1,35	1,23
$Q_{nE H_2}$ (kmol/min)	3,35	2,99	2,71	2,47	3,35	2,99	2,71	2,47	3,35	2,99	2,71	2,47
$Q_{nR}$ normalizado (kmol/min)	4,62	4,32	4,37	4,24	4,87	3,70	3,51	3,59	5,02	4,00	3,45	3,13
% $CH_{4R}$ (%)	0,19	0,48	0,45	2,08	1,31	1,84	4,16	12,8 0	1,37	3,98	5,02	35,7 0
$Q_n CH_4$ (kmol/min)	0,01	0,02	0,02	0,09	0,06	0,07	0,15	0,46	0,07	0,16	0,17	1,12
% $O_{2R}$ (%)	33,5	32,1	33,3	32,0	32,9	32,5	32,2	30,2	33,6	32,5	30,0	25,0
$Q_{nR O_2}$ (kmol/min)	1,55	1,39	1,46	1,36	1,60	1,20	1,13	1,09	1,69	1,30	1,03	0,78
$Q_{nR O_2 \text{ consumido}}$ (kmol/min)	0,12	0,11	0,00	0,00	0,07	0,29	0,22	0,15	0,00	0,19	0,32	0,45
$Q_{nR CH_4}$ a partir de (kmol/min)	0,12	0,11	0,00	0,00	0,07	0,29	0,22	0,15	0,00	0,19	0,32	0,45
$Q_{nR CH_4}$ a partir de (kmol/min)	0,84	0,75	0,68	0,62	0,84	0,75	0,68	0,62	0,84	0,75	0,68	0,62
Min (kmol/min)	0,01	0,02	0,00	0,00	0,06	0,07	0,15	0,15	0,00	0,16	0,17	0,45
$Q_{nR CH_4 \text{ consumido}}$ (kmol/min)	0,00	0,00	0,02	0,09	0,00	0,00	0,00	0,31	0,07	0,00	0,00	0,67

**Tabela 59 (cont.)** - Outputs resultantes do estudo estequiométrico segundo as reações 40 e 42.

Nº de ensaio	37	38	39	40	41	42	43	44	45	47	48	49
$Q_{nR H_2 \text{consumido}}$ (kmol/min)	0,04	0,08	0,00	0,00	0,26	0,27	0,58	0,59	0,00	0,64	0,69	1,80
$Q_{nR H_2}$ (kmol/min)	3,31	2,91	2,71	2,47	3,09	2,72	2,12	1,88	3,35	2,36	2,01	0,67
%H <sub>2</sub> R (%)	71,7	67,4	61,9	58,2	63,4	73,5	60,5	52,3	66,7	58,9	58,4	21,4
%CO <sub>2</sub> R (%)	2,46	2,00	0,00	0,00	0,07	6,02	2,14	0,00	0,00	0,86	4,16	0,00
$Q_{nR CO_2}$ (kmol/min)	0,11	0,09	0,00	0,00	0,00	0,22	0,08	0,00	0,00	0,03	0,14	0,00
$Q_{nR CO}$ (kmol/min)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
%CO <sub>R</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Q_{nR \text{injustificado}}$ (kmol/min)	0,00	0,00	0,19	0,33	0,11	0,00	0,04	0,17	0,00	0,15	0,08	0,56

Analisando as tabelas 58 e 59, verifica-se que o tempo de ensaio em que a percentagem de metano foi máxima não foi sempre nos últimos minutos. Por exemplo, no ensaio 41 e 45 a percentagem de metano foi máxima no tempo zero, mas por uma questão de coerência realizaram-se os cálculos assim. Futuramente, estes ensaios terão de ser repetidos para melhor se compreender este comportamento.

Seguindo então as expressões referidas e em relação aos últimos valores apresentados na tabela (caudal molar de gases injustificados) percebe-se que, principalmente, no ensaio 49 existem 1,16 kmol/min (ver tabela 58) ou 0,56 kmol/min (ver tabela 59) que não são justificados pela estequiometria das reações, nem são medidos pelos analisadores. Posto isto, pode dizer-se que existem compostos que se formaram para além dos aqui mencionados. Uma vez que o ensaio se realizou a 300 °C, esses compostos poderão ser hidrocarbonetos resultantes de um *cracking* da biomassa, que apresentam ponto de ebulição inferior a 300 °C, mas superiores à temperatura ambiente, caso contrário evaporavam e deveriam sair junto com o condensado e não com o gás a analisar.

#### 5.4.11. Análises por espectroscopia de infravermelho médio (FTIR)

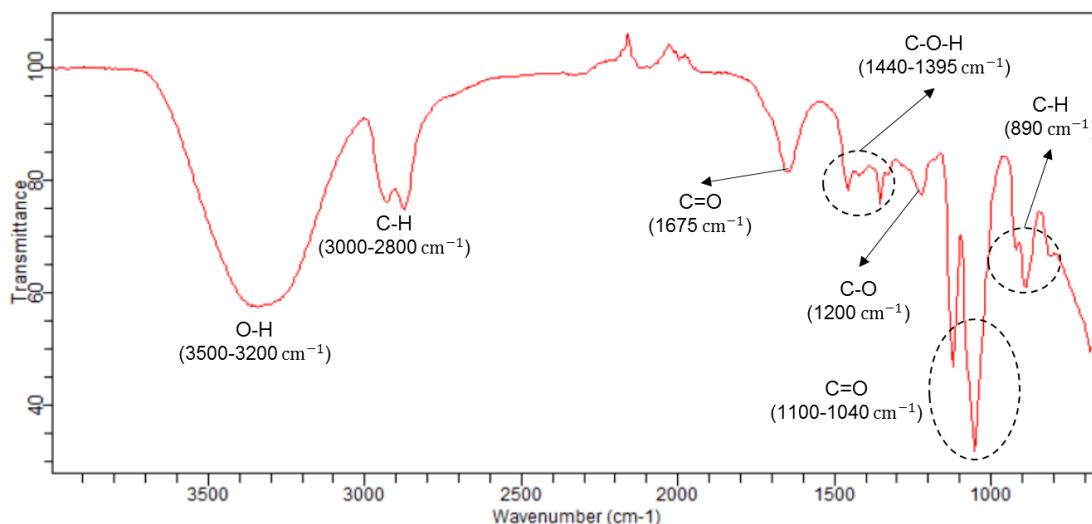
Como anteriormente referido foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho de algumas amostras obtidas em determinados ensaios. Essas amostras líquidas, são referentes à biomassa utilizada nos ensaios antes e após alguns dos ensaios, bem como o condensado obtido em alguns deles. Na tabela 60 apresenta-se a identificação das amostras analisadas por FTIR.

**Tabela 61** - Identificação das amostras analisadas por espectroscopia de infravermelho médio.

<b>Amostra</b>	<b>Ensaio e condições correspondentes</b>
A	Amostra inicial de biomassa liquefeita
B	Biomassa após o ensaio 37, a 150 °C, sem catalisador
C	Condensado após o ensaio 37, a 150 °C, sem catalisador
D	Biomassa após o ensaio 39, a 250 °C, sem catalisador
E	Condensado após o ensaio 39, a 250 °C, sem catalisador
F	Biomassa após o ensaio 40, a 300 °C, sem catalisador
G	Condensado após o ensaio 40, a 300 °C, sem catalisador
H	Biomassa após o ensaio 41, a 150 °C, com 2 g de HY
I	Condensado após o ensaio 41, a 150 °C, com 2 g de HY
J	Biomassa após o ensaio 42, a 200 °C, com 2 g de HY
L	Condensado após o ensaio 41, a 150 °C, com 2 g de HY
M	Biomassa após o ensaio 43, a 250 °C, com 2 g de HY
N	Condensado após o ensaio 43, a 250 °C, com 2 g de HY
O	Condensado após o ensaio 44, a 300 °C, com 2 g de HY
P	Biomassa após o ensaio 45, a 150 °C, com 4 g de HY
Q	Condensado após o ensaio 45, a 150 °C, com 4 g de HY
R	Biomassa após o ensaio 47, a 200 °C, com 4 g de HY

As figuras seguintes dizem respeito a alguns dos espectros que se considera mais relevantes apresentar. Nestes estão identificadas as bandas com os valores aproximados dos números de onda correspondentes. Uma vez que muitos são semelhantes, os restantes foram colocados em anexo.

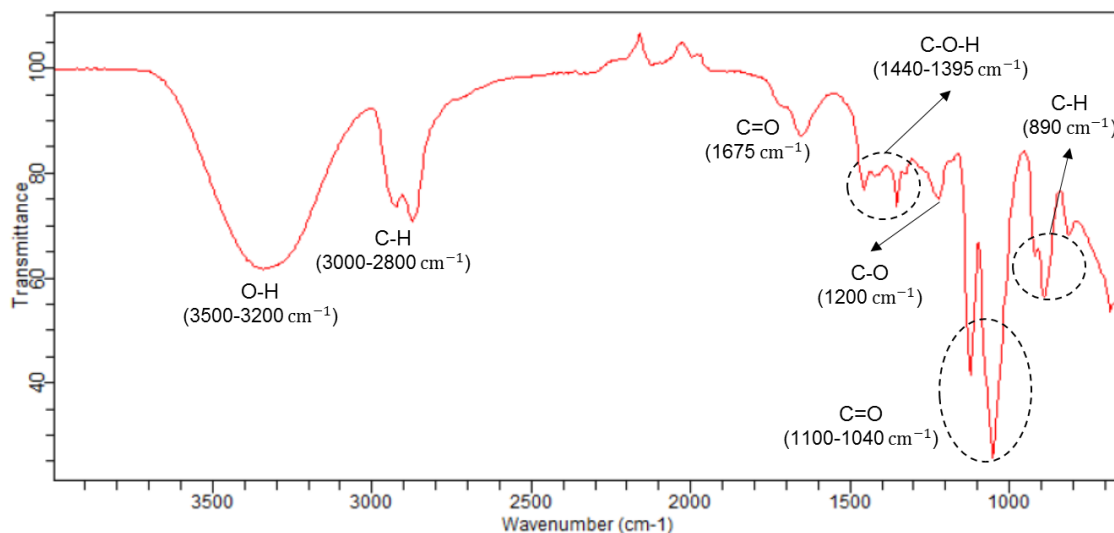
A figura 111 diz respeito ao espectro da biomassa liquefeita inicial, ou seja, foi analisada a amostra sem que esta tenha sofrido efeitos de algum ensaio. Por isto, este será o espectro mais relevante de analisar para posteriormente comparar com os restantes e entender quais foram as alterações a nível de grupos funcionais, após cada ensaio e também comparar com o condensado obtido em cada ensaio.



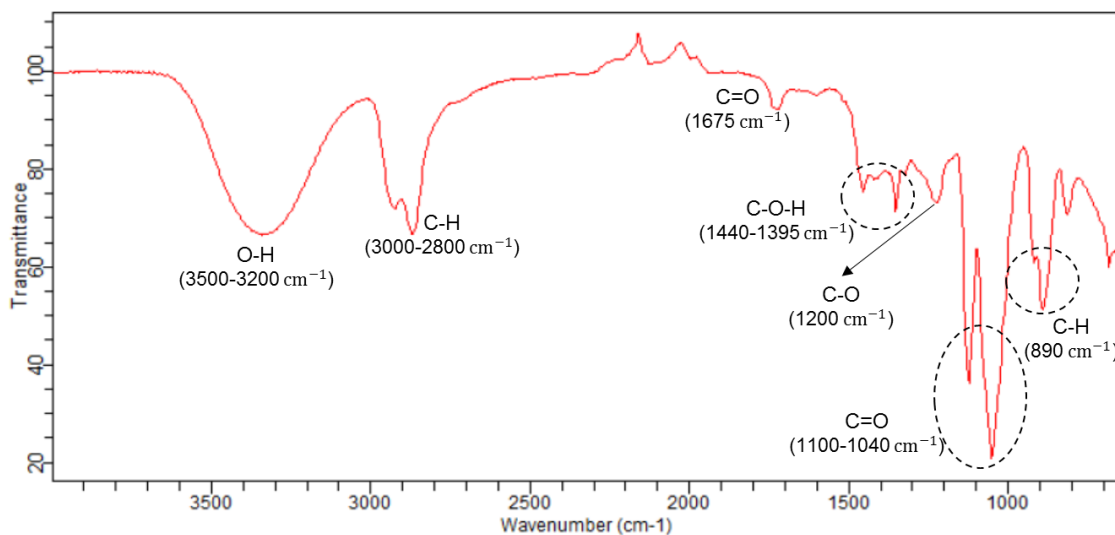
**Figura 111** - Espectro FTIR da amostra A, correspondente à amostra inicial de biomassa liquefeita, antes de qualquer ensaio.

Da análise da figura anterior, verifica-se a presença de uma banda de vibração larga e forte do grupo O-H da classe dos ácidos carboxílicos e derivados. A 3000-2800 cm<sup>-1</sup> apresentam-se duas bandas médias vibracionais características do grupo funcional C-H, pertencentes à classe dos alcanos. Encontram-se neste espectro, com comprimentos de onda diferentes, bandas características do grupo C=O, a aproximadamente 1675 cm<sup>-1</sup> existe uma banda vibracional pertencente à classe dos aldeídos e cetonas que corresponde a uma cetona saturada. Devido à complexidade das moléculas de biomassa, é possível que se verifique a presença desta banda. Já a 1100-1040 cm<sup>-1</sup> estão presentes duas bandas vibracionais, mais uma vez, da classe dos ácidos carboxílicos e derivados. Existem duas bandas de extensão e intensidade média do grupo C-O-H da classe dos ácidos carboxílicos e derivados. Próximo dos 1200 cm<sup>-1</sup> temos uma banda de vibração e intensidade média referentes a ácidos. Por fim, ainda uma banda de extensão e de intensidade média, próxima dos 890 cm<sup>-1</sup>, do grupo C-H da classe dos aromáticos. Esta análise foi baseada na tabela 62 em anexo e em comparação com o espectro da literatura (*Santos, 2015*), também em anexo (123), onde é feita a comparação da biomassa de cortiça em diferentes processos de liquefação e que é bastante semelhante ao aqui representado e analisado. Ainda no capítulo 2.2.5. deste mesmo trabalho se apresenta também um espectro semelhante de comparação.

As duas figuras que se seguem representam o espectro relativo à amostra B (biomassa do ensaio a 150 °C, sem catalisador) e amostra D (biomassa do ensaio a 250 °C, sem catalisador), respetivamente. Relativamente aos espectros da biomassa apenas se apresentam estes dois uma vez que os restantes são idênticos.



**Figura 112** - Espectro FTIR da amostra B, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 150 °C sem catalisador.



**Figura 113** - Espectro FTIR da amostra D, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 250 °C sem catalisador.

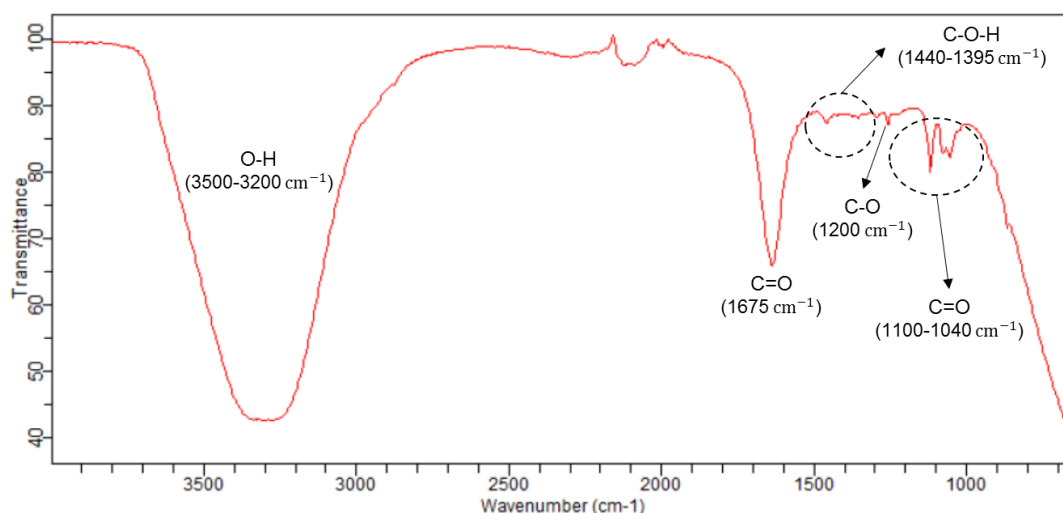
Analisando a figura 112, verificamos que o espectro é idêntico ao da amostra inicial de biomassa. Também o espectro da amostra H (anexo C) é idêntico a este. Sendo que, os dois ensaios foram realizados à mesma temperatura de 150 °C e um sem recurso a catalisador e o outro com recurso a 2 g de catalisador HY, estas condições não provocaram alterações dos grupos funcionais, ou seja, não se verificou nenhuma transformação termoquímica.

Na figura 113, observa-se a presença das mesmas bandas que na amostra inicial, mas as diferenças são no seu tamanho. A banda de O-H e a banda C=O (1675 cm<sup>-1</sup>) apresentam-se mais pequenas e as bandas C-H (3000-2800 e 890 cm<sup>-1</sup>) são ligeiramente maiores. Este facto demonstra que esta amostra sofreu alterações de

concentração destes grupos funcionais. Idêntico a este espectro, apresentam-se em anexo os espectros da amostra F, J, M, P e R. Em todos estes o comportamento das bandas é igual ao aqui descrito.

Passando agora a analisar os espectros relativos aos condensados obtidos, importa perceber se os grupos funcionais que se obtêm nos condensados são os mesmos que se apresentam na biomassa, bem como compará-los entre si para perceber se existem diferenças devido às diferentes condições de temperatura e catalisador.

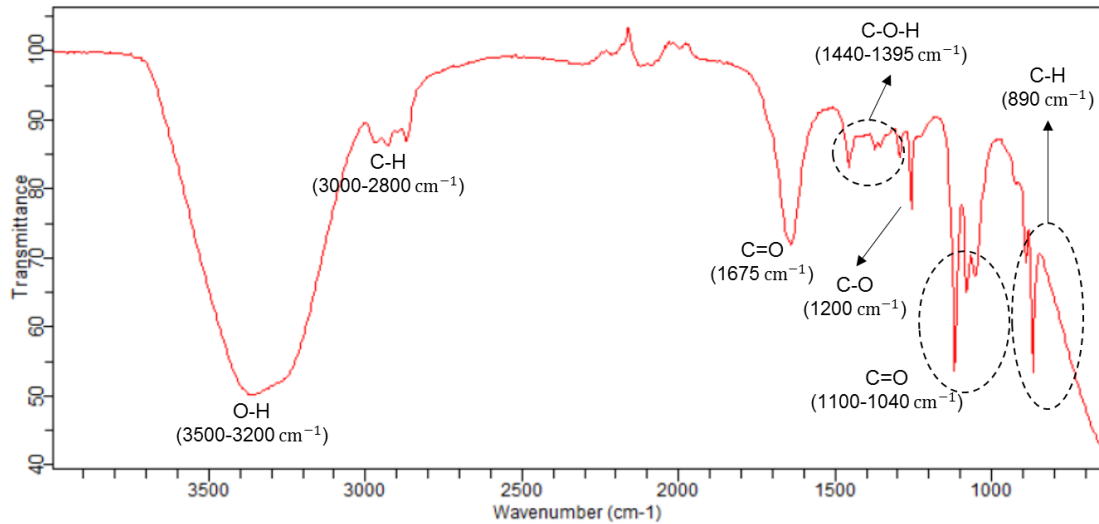
Observando a figura 114, em que se apresenta um espectro da amostra Q de um condensado resultante de um ensaio a 150 °C, com maior massa de catalisador HY (4 g), notam-se algumas diferenças em comparação com o da amostra inicial. Houve um enorme crescimento da banda referente ao grupo O-H, as bandas características do grupo C-H, tanto as vibracionais (3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ ) como a de extensão (890  $\text{cm}^{-1}$ ), não aparecem, houve um aumento de concentração do grupo C=O (1675  $\text{cm}^{-1}$ ) e diminuição de concentração dos grupos C-O-H (1440-1395  $\text{cm}^{-1}$ ), C-O (1200  $\text{cm}^{-1}$ ) e C=O (1100-1040  $\text{cm}^{-1}$ ). Este espectro é idêntico ao da amostra C (150 °C, sem catalisador), E (250 °C, sem catalisador), G (300 °C, sem catalisador), I (150 °C, 2 g de HY), L (200 °C, 2 g HY), e N (250 °C, 2 g de HY), no que diz respeito às bandas presentes, mas nestes últimos três a concentração das bandas C-O-H (1440-1395  $\text{cm}^{-1}$ ), C-O (1200  $\text{cm}^{-1}$ ) e C=O (1100-1040  $\text{cm}^{-1}$ ) são ainda mais diminutas.



**Figura 114** - Espectro FTIR da amostra Q, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 150 °C com 4 g de catalisador HY.

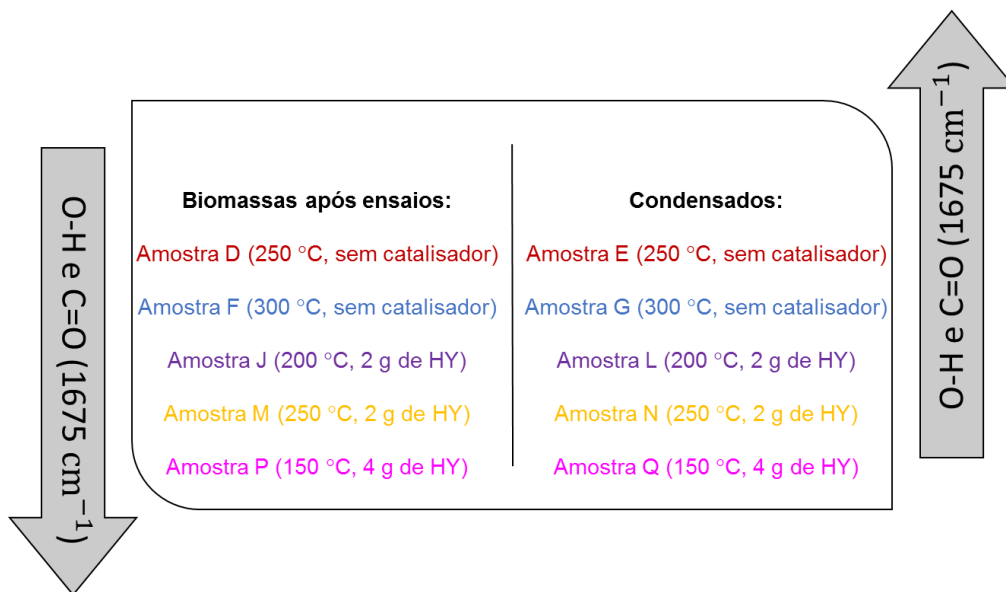
Por último, o único espectro de amostra de condensado que se diferencia dos restantes é o que se apresenta na figura seguinte e diz respeito à amostra O (300 °C com 2 g de catalisador HY). Observando verifica-se que este volta a ter as mesmas bandas da amostra inicial variando as suas concentrações. Diferencia-se dos

restantes condensados precisamente pelo reaparecimento das bandas C-H (3000-2800 e 890  $\text{cm}^{-1}$ ). A banda característica do O-H volta a ser de maior concentração do que na amostra inicial e as bandas C-O-H, C-O e C=O (1100-1040  $\text{cm}^{-1}$ ) não são tao diminutas como nos restantes condensados. Assim sendo, pode dizer-se que a temperatura elevada pode ter causado as alterações que se verificaram.



**Figura 115** - Espectro FTIR da amostra O, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 300 °C com 2 g de catalisador HY.

O resumo desta comparação apresenta-se na figura 116, onde se pode observar que nos ensaios com biomassa ocorreu a diminuição da concentração de grupos funcionais, e estes mesmos grupos aumentaram no condensado, o que pode fazer sentido, já que os constituintes mais voláteis com a presença das bandas caraterísticas de O-H e C=O, evaporaram e foram recolhidos no condensado.



**Figura 116** - Resumo esquemático das análises FTIR.

#### 5.4.12. Análises de microscopia eletrônica de varrimento (SEM-EDS)

Como referido anteriormente, no final do ensaio de produção de gás de síntese a 300 °C, com 4 g de catalisador HY, obteve-se um sólido. Para se observar e caracterizar esta amostra recorreu-se à análise SEM. Uma vez que foi utilizado o catalisador de zeólito Y acidificado, analisou-se também este catalisador antes e após o processo de acidificação e comparou-se com a amostra sólida para deteção de alguma semelhança que poderia existir. Mediante a aquisição das imagens por SEM, procedeu-se à análise elementar por espectroscopia de difração de eletrões (EDS). Nestes espectros estão presentes picos referentes aos elementos ouro e paládio. A presença destes elementos deveu-se à preparação prévia da amostra. Como esta não era condutora, foi adicionada uma liga de ouro e paládio para esse efeito. A figura 117 apresenta várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica do zeólito Y, para distintas ampliações, enquanto que a figura 118 se apresenta o espectro de difração de eletrões, por EDS, para este catalisador.

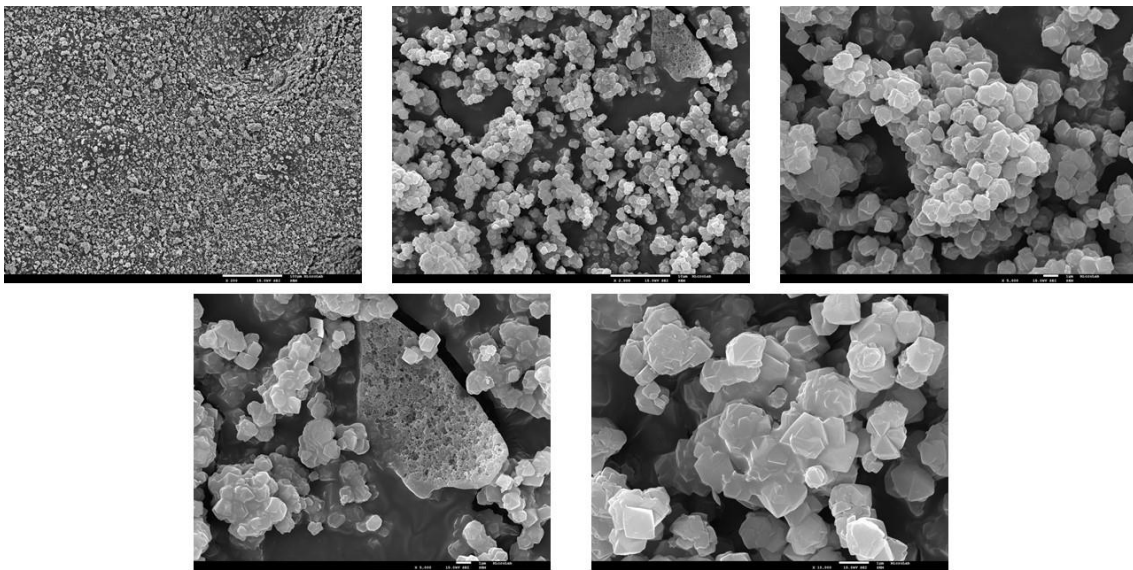
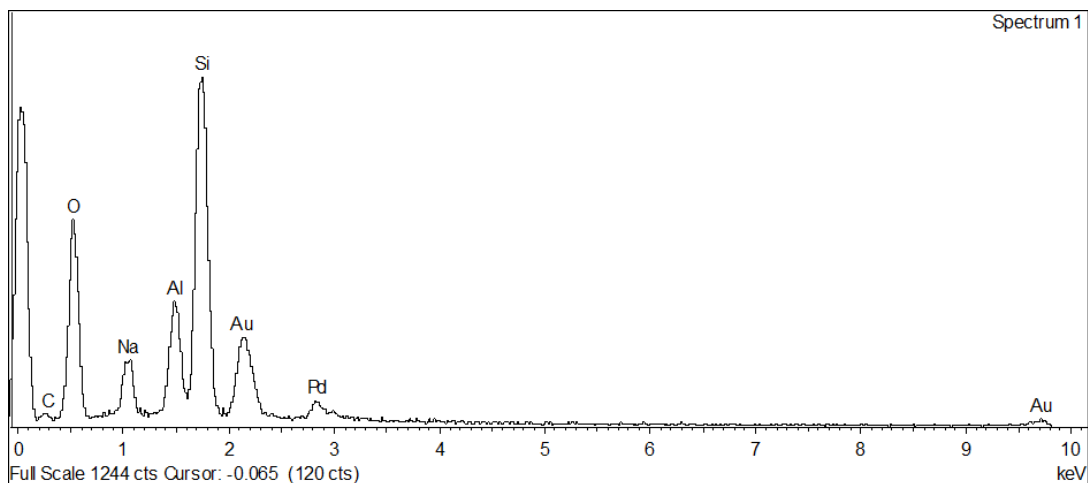
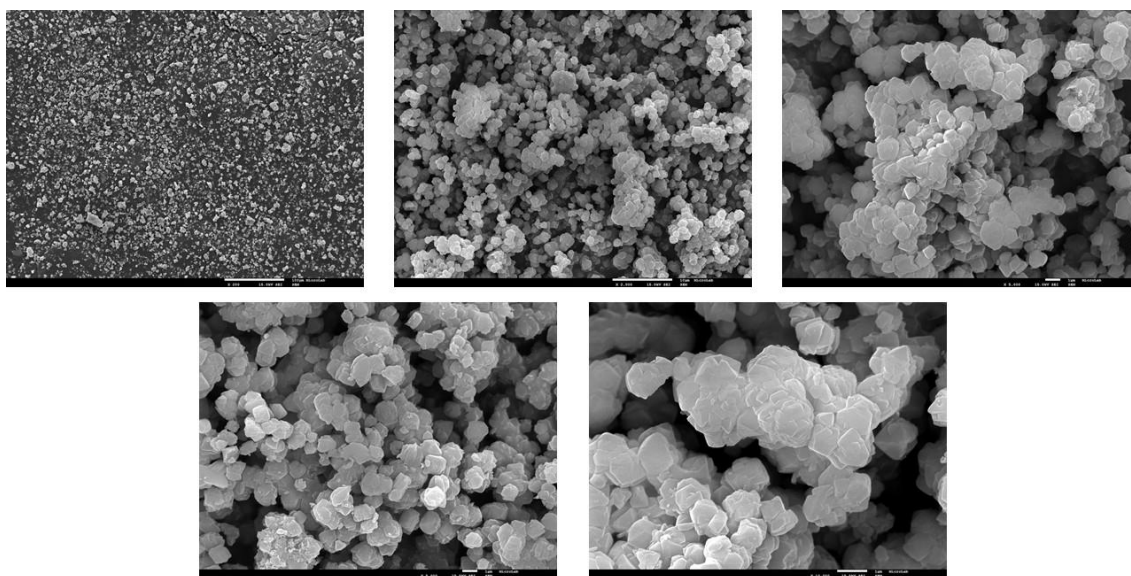


Figura 117 - Micrografias SEM do zeólito Y, sem acidificação e calcinação.

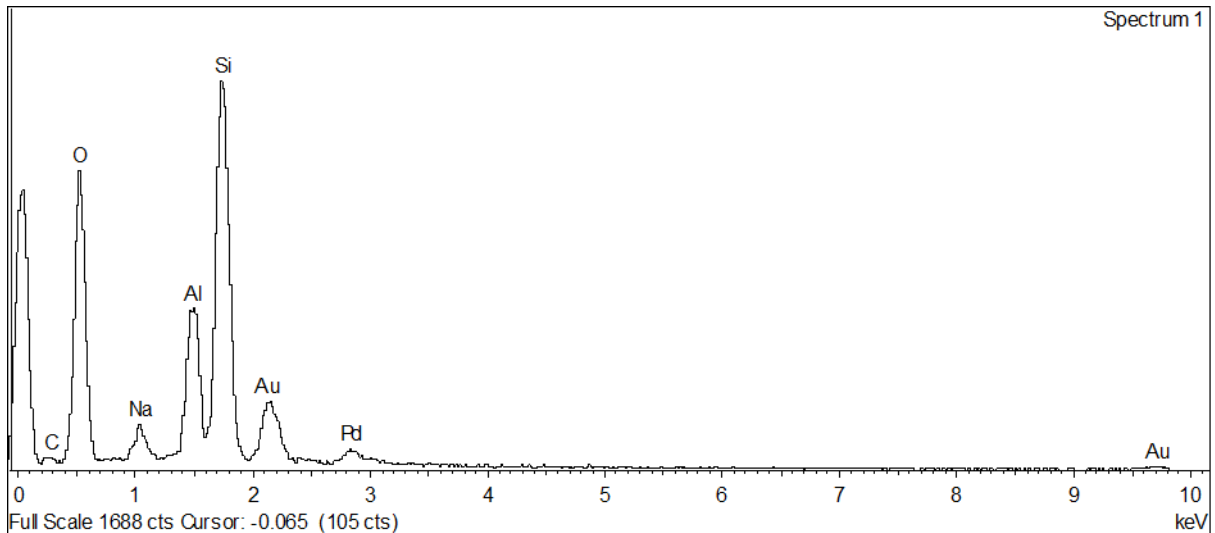


**Figura 118** - Espectro EDS do zeólito Y, sem acidificação e calcinação.

A figura 119 apresenta várias imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície catalítica do zeólito Y, após o processo de acidificação, para distintas ampliações, enquanto que a figura 120 se apresenta o espectro de difração de elétrons, por EDS, para este catalisador.



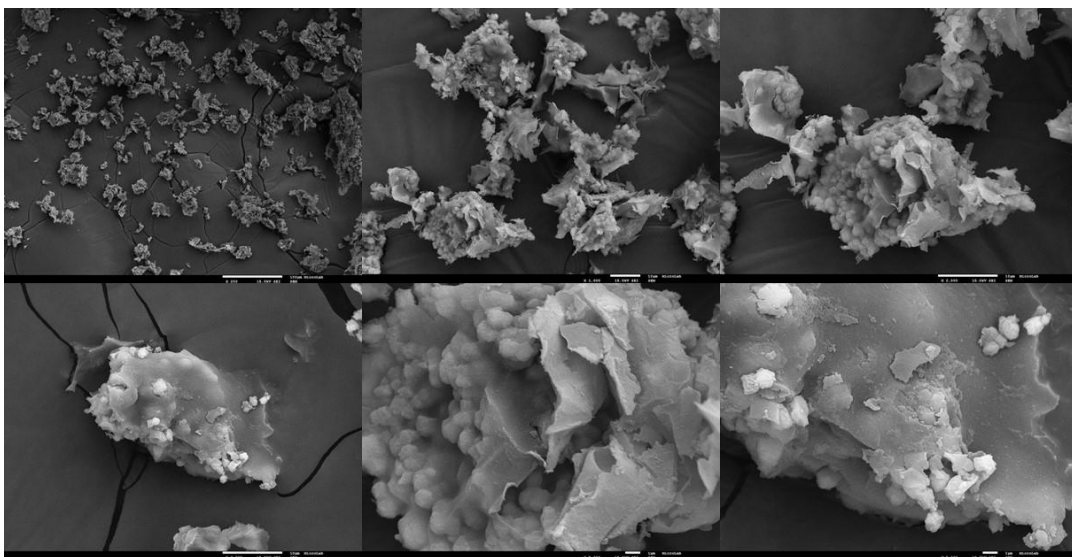
**Figura 119** - Micrografias SEM do zeólito Y, após o processo de acidificação e calcinação.



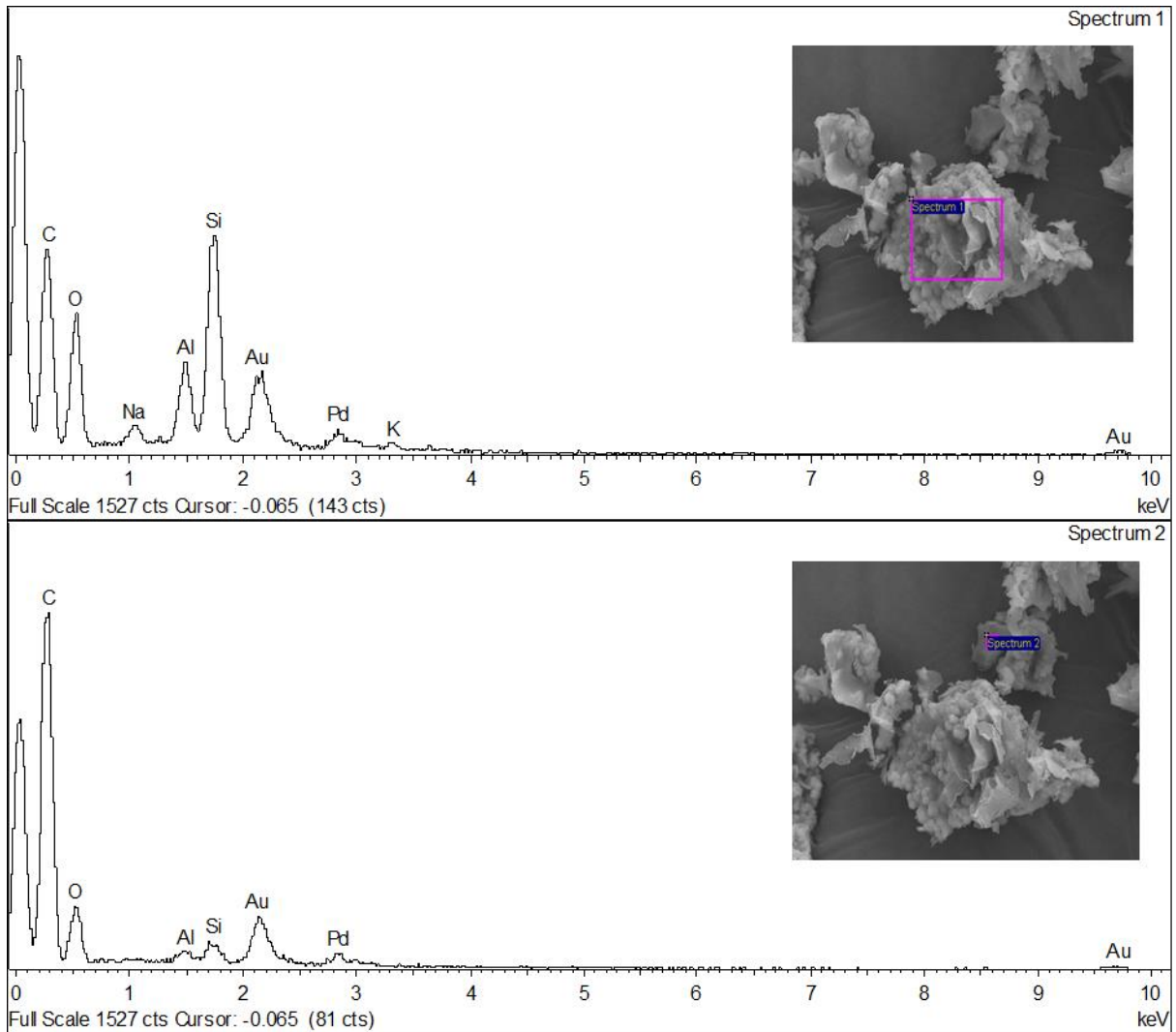
**Figura 120** - Espectro EDS do zeólito Y, após o processo de acidificação e calcinação.

Da análise das imagens anteriores tem-se, para a amostra catalítica de zeólito Y, antes e após o processo de acidificação e calcinação, que não se observam significativas alterações na morfologia superficial do catalisador. A única alteração visível, é nos espectros de EDS, onde se verifica que após a acidificação e calcinação a concentração de sódio diminuiu, como seria expectável.

A figura 121 apresenta imagens obtidas por SEM, em vários pontos da superfície da amostra sólida após o ensaio de produção de gás de síntese a 300 °C com 4 g de catalisador HY, para diferenciadas ampliações, enquanto que a figura 122 apresenta dois espectros de difração de elétrons, por EDS, para esta amostra. Junto a cada espectro encontra-se a imagem SEM com a respetiva localização de onde o espectro foi gerado.



**Figura 121** - Micrografias SEM da amostra sólida recolhida após o ensaio de produção do gás de síntese a 300 °C com 4 g de catalisador HY.



**Figura 122** - Espectros EDS e respetiva imagem de SEM da amostra sólida recolhida após o ensaio de produção do gás de síntese a 300 °C com 4 g de catalisador HY.

Da análise das figuras anteriores constata-se que a amostra não se apresenta homogénea na sua constituição. Os dois espectros foram realizados em zonas distintas da mesma imagem SEM e pode-se constatar que num dos espectros existe maior concentração de silício e alumínio. Estes dois elementos são característicos da constituição do zeólito Y, ou seja, ainda existe catalisador na amostra. Já no outro espectro, a concentração destes constituintes diminui significativamente e a concentração de carbono aumenta, ou seja, o resíduo carbonoso depositou-se sobre o catalisador.

A tabela 61 apresenta uma compilação das percentagens atómicas calculadas pela difração de elétrons (EDS), para as diferentes amostras. Verifica-se que a distribuição dos elementos não é uniforme em toda a superfície da amostra sólida, uma vez que a quantidade dos mesmos varia nos diferentes pontos.

**Tabela 62** - Dados de percentagens atômicas obtidas por EDS, para as várias análises realizadas.

Amostra	Zeólito Y	Zeólito HY	Amostra sólida ( <i>spectrum 1</i> )	Amostra sólida ( <i>spectrum 2</i> )
Elemento	Percentagens atômicas (%)			
C	6,57	3,43	68,08	76,21
O	57,46	64,43	24,80	22,66
Na	5,29	2,29	0,63	-
Al	6,73	7,74	1,58	0,36
Si	23,96	22,12	4,74	0,77
K	-	-	0,18	-

A percentagem atômica do carbono é elevada e semelhante à percentagem atômica presente em diferentes tipos de carvão ativado, bem como a pequena percentagem de potássio (*Alam, 2009*).

## Capítulo 6: Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Neste capítulo, pretende-se assinalar as principais conclusões das várias vertentes deste trabalho de investigação, bem como, enumerar algumas perspectivas de trabalho futuro. As conclusões recairão, sobre as duas linhas de trabalho 1 e 2 e ainda sobre os ensaios realizados em célula aberta.

Ao nível das perspectivas de trabalho futuras, indicar-se-ão alguns tópicos de trabalho que podem vir a ser desenvolvidos de modo a realizar estudos melhorados e mais completos a nível da investigação realizada.

### 6.1. Conclusões

Em seguida, encontram-se listadas as principais conclusões que foi possível retirar dos diversos ensaios:

#### 6.1.1. Ensaios em célula aberta

Os ensaios em célula aberta foram realizados em paralelo com as restantes linhas de trabalho de modo a compreender alguns comportamentos dessas mesmas linhas de investigação. Como na linha de trabalho 1 a biomassa era utilizada como eletrólito, decidiu-se testar se a biomassa prensada teria condutividade de modo a funcionar como elétrodo. Pelo ensaio realizado concluiu-se que esta não apresenta condutividade, daí a necessidade da utilização de um eletrólito de NaOH.

Com o intuito de compreender as ocorrências relacionadas com a linha de trabalho 2, realizaram-se mais 2 ensaios em célula aberta. Num deles foi aquecida a biomassa liquefeita a 300 °C, de modo a compreender se aconteceria o mesmo que no ensaio 49, em que, no final do mesmo, a biomassa liquefeita passou ao estado sólido. Conclui-se, através do ensaio em célula aberta, que a biomassa a esta temperatura durante 4 horas acaba por solidificar, ficando aderente ao copo. No segundo ensaio em que foi aquecido o condensado, conclui-se que este não era constituído apenas por água, uma vez que este se evaporou na totalidade, ao fim de aproximadamente 30 minutos. Pode concluir-se assim, que este apresenta compostos com um ponto de ebulição inferior a 100 °C que evaporam rapidamente.

### 6.1.2. Linha de trabalho 1

No que à linha de investigação 1 diz respeito, não existe muita coisa a concluir uma vez que apenas foi possível analisar o conteúdo de oxigénio com base no sensor portátil. Efetivamente, conclui-se que existe algum consumo de oxigénio uma vez que o teor de oxigénio produzido através da eletrólise alcalina da água é de 33,3 %. Nos ensaios em que a percentagem de biomassa adicionada ao eletrólito é mais elevada, este consumo de oxigénio é também mais elevado e a condutividade do eletrólito diminui mais acentuadamente.

A produção de gás de síntese por esta via de investigação ainda necessita de estudos mais aprofundados e em que seriam necessários métodos de análise mais aperfeiçoados que permitam verificar a existência do gás de síntese, como por exemplo cromatografia gasosa.

### 6.1.3. Linha de trabalho 2

Numa primeira fase desta linha de investigação, em que apenas se realizou o aquecimento da biomassa, conclui-se que este aquecimento não produz nenhum fluxo de gás mensurável para a análise nos sensores portáteis. Pode ainda concluir-se que a densidade aparente da biomassa aumenta após o aquecimento e quando se efetuam aquecimentos a temperaturas próximas de 200 °C, existem compostos que evaporam formando um condensado que é recolhido.

Numa primeira tentativa de produção de gás de síntese, os ensaios apenas de uma hora não foram suficientemente conclusivos pois, para as diferentes temperaturas de aquecimento da biomassa, os caudais apresentaram comportamento diferentes e as percentagens de oxigénio não variaram muito do valor de oxigénio estequiométrico de 33,3 %. Conclui-se assim que o consumo de oxigénio para a formação do gás de síntese é mínimo, e daí o aumento do tempo de ensaio para 4 horas.

Nos ensaios de 4 horas, sem recurso a catalisador HY, conclui-se que os caudais apresentam um comportamento semelhante pois a intensidade de corrente, que o influencia diretamente, é mantida constante e no final de cada ensaio o caudal tem tendência a diminuir. Neste caso, as percentagens de oxigénio já atingiram valores próximos de 32 %, sendo esta uma diminuição um pouco mais significativa, verificando-se o aparecimento de gás metano, ainda que em valores baixos (2 %).

Quando se recorre a 2 g de catalisador HY conclui-se que este é benéfico para a produção de metano. O aumento da temperatura conjugado com a utilização de

catalisador permite atingir percentagens de metano de 14 % e, por conseguinte, uma diminuição da percentagem de oxigénio até 29 %.

Aumentando até 4 g de catalisador HY, volta a confirmar-se o que já se concluiu para 2 g: a percentagem de metano chegou a valores próximos de 35 % e a percentagem de oxigénio apresentou diminuições muito mais acentuadas.

Claramente, a utilização de catalisador HY e temperaturas mais elevadas como a 300 °C favorecem a produção de metano, um facto interessante que se veio a descobrir ao longo da realização deste trabalho experimental.

Sabendo da existência de metano, e recorrendo à estequiometria das possíveis reações, conclui-se que, em alguns dos ensaios não foi apenas metano, oxigénio, hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono que se obteve. Existe uma pequena porção de gás que não é quantificável a partir dos analisadores disponíveis. Este gás é muito provavelmente constituído por hidrocarbonetos mais leves que se formaram por um possível *cracking* da biomassa e se evaporaram juntamente com o gás analisado.

Em todos estes ensaios conclui-se que a densidade aparente da biomassa após os ensaios aumentou. Este facto só não se verificou aquando da utilização de uma amostra de biomassa diferente, a amostra 4.

Quanto ao catalisador USY, conclui-se que este em nada favorece a reação de produção de metano e ainda complica a realização dos ensaios pois, de alguma forma reage com a biomassa liquefeita, tornando esta mais espessa e levando ao entupimento da entrada de gás no reator.

No que diz respeito à caracterização das amostras por FTIR, conclui-se que a amostra de biomassa inicial é muito semelhante à caracterizada na literatura. Os restantes espectros referentes à amostra após os ensaios mostram-se muito semelhantes ao da amostra inicial. Apenas existe a variação da intensidade das bandas, o que indica que houve alterações de concentração de grupos funcionais. Quanto aos espectros dos condensados analisados, conclui-se que estes contêm as mesmas bandas que a biomassa à exceção das bandas características do grupo C-H. A diferença das bandas está novamente na sua intensidade, a banda O-H aumenta significativamente em todos os condensados. O único condensado que se diferencia é o do ensaio a 300 °C com 2 g de catalisador, onde as bandas C-H voltam a aparecer. O que se pode concluir desta análise é que as bandas em que a sua concentração diminuiu na amostra de biomassa, aumentou no condensado correspondente, ou seja, os compostos constituídos por esses grupos funcionais evaporaram e condensaram de seguida. Este

tipo de análise não permite conclusões mais detalhadas a nível da constituição exata das amostras uma vez que só permite identificar os grupos funcionais presentes.

A análise SEM-EDS da amostra sólida permite concluir que a amostra é constituída maioritariamente por carbono. Pode dizer-se que esta apresenta uma constituição muito semelhante ao carvão ativado juntamente com o catalisador de zeólito HY.

## 6.2. Perspetivas de trabalho futuro

O presente trabalho de investigação ainda se encontra numa fase inicial e, como é normal, nenhum trabalho de investigação fica completamente finalizado. Deste modo, apresentam-se algumas perspetivas de trabalho futuro que justificam ser trabalhadas num futuro próximo:

- Realização de novos ensaios da linha de trabalho 1, mas com recurso a outros meios de análise, por exemplo cromatografia gasosa, para analisar o gás obtido;
- Repetição de alguns dos ensaios da linha de trabalho 2 que se mostraram mais incoerentes no seu comportamento (por exemplo, o ensaio 41 e 45);
- Estudar o efeito do aumento da massa de catalisador HY nos ensaios da linha de trabalho 2 para compreender até que ponto é viável o aumento da quantidade de catalisador;
- Investigar a utilização de outros catalisadores heterogéneos que possam ser mais ativos, tais como outros zeólitos ou argilas ácidas ou até catalisadores bimetálicos;
- Explorar melhores meios de análise do gás produzido. A análise através dos sensores portáteis auxilia, mas para melhores conclusões o ideal seria o recurso, por exemplo, à cromatografia gasosa para compreender quais os outros gases que estão a ser produzidos e, no caso das análises dos líquidos, a cromatografia líquida de alta eficiência;
- Estudar o eventual efeito do aumento de pressão bem como do aumento de temperatura no reator de biomassa. Para tal é necessário dispor de um novo dispositivo laboratorial que permita suportar pressões e temperaturas mais elevadas;
- Começar a explorar a fase posterior do projeto. Como referido anteriormente, a produção de gás de síntese proveniente destes processos irá ser utilizado como matéria prima para a produção de combustíveis sintéticos como o metanol e o DME.

## Referências Bibliográficas

- Abuelnuor, A., Wahid, M., Hosseini, S., Saat, A., Saqr, K., Sait, H., Osman, M. (2014), Characteristics of biomass in flameless combustion: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **33**, 363-370.
- Alam, S., Bangash, S., Bangash, F. (2009), Elemental Analysis of Activated Carbon by EDS Spectrophotometry and X-Rays Diffraction, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **31**, 46-58.
- Atabani, A., Silitonga, A., Badruddin, I., Mahlia, T., Masjuki, H., Mekhilef, S. (2012), A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewables and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 2070-2093.
- Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., Rahimpour, M. (2014), Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **82**, 150-172.
- Bellotti, D., Rivarolo, M., Magistri, L., Massardo, A. (2017), Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **21**, 132-138.
- Blumberg, T., Morosuk, T., Tsatsaronis, G. (2017), Energy-based evaluation of methanol production from natural gas with CO<sub>2</sub> utilization, *Energy*, in press, corrected proof.
- BP (2016), BP Statistical Review of World Energy June 2016, BP.
- Carmo, M., Fritz, D., Mergel, J., Stolten, D. (2013), A comprehensive review on PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 4901-4934.
- Chakik, F., Kaddami, M., Mikou, M. (2017), Effect operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 25550-25557.

- Chen, H. (2014), *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice* (1st Edition), Beijing: Chemical Industry e Dordrecht: Springer Science. ISBN: 978-94-007-6897-0.
- Chen, X., Guan, C., Xiao, G., Du, X., Wang, J. (2015), Syngas production by high temperature steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis using solid oxide electrolysis cells, *Faraday Discussions*, **182**, 341-351.
- Costa, A. (2006), *Espectroscopia de Infravermelho*, in slides das aulas teóricas de Química Orgânica 1, ISEL, Lisboa.
- Dhyani, V., Bhaskar, T., A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable Energy*, in press, corrected proof.
- Durak, H. (2017), Bio-oil production via subcritical hydrothermal liquefaction of biomass. In *International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences*, American Institute of Physics, **1833**, 1-5.
- Ghaib, K., Bem-Fares, F. (2018), Power-to-Methane: A state-of-the-art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 433-446.
- Gollakota, A., Kishore, N., Gu, S. (2018), A review on hydrothermal liquefaction of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 1378-1392.
- Guerra, L. (2014), *Eletrólise da água para produção de gás de síntese*, Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Dezembro de 2014.
- Huang, P., Koj, M., Turek, T. (2017), Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 9406-9418.
- Heidenreich, A., Foscolo, P. (2015), New concepts in biomass gasification, *Progress in Energy and Combustion Science*, **46**, 72-95.
- Huang, H., Yuan, X. (2015), Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass, *Progress in Energy and Combustion Science*, **49**, 59-80.

- Huang, H., Yuan, X., Wu, G. (2017) Liquefaction of Biomass for Bio-oil Products. In *Waste Biomass Management – A Holistic Approach*, Singh L., Kalia V. (Ed.), Springer. ISBN: 978-3-319-49594-1.
- Iranshahi, D., Saeedi, R., Azizi, K. (2017), Maximization of dimethyl ether production from synthesis gas by obtaining optimum temperature profile and water removal, *Fuel*, **190**, 386-395.
- Khodakov, A., Chu, W., Fongarland, P. (2007), Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels, *Chemical Reviews*, **107**, 1692-1744.
- Kirk-Othmer (1995), *Lasers to mass spectrometry*, in Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 15, John Wiley & Sons. ISBN: 978-0471526841
- Krylova, A. (2014), Products of the Fischer-Tropsch Synthesis (A Review), *Solid Fuel Chemistry*, **48** (1), 22-35.
- Kunaver, M., Jasiukaityte, E., Čuk, N. (2012), Ultrasonically assisted liquefaction of lignocellulosic materials, *Bioresource Technology*, **103**, 360-366.
- Lazkano, I., NøStbakken, L., Pelli, M. (2017), From Fossil Fuels to Renewables: The Role of Electricity Storage, *European Economic Review*, **99**, 113-129.
- Loosdrecht, J., Botes, F., Ciobîcă, Ferreira, A., Gibson, P., Moodley, D., Saib, A., Visagie, J., Weststrate, C., Niemantsverdriet, H. (2013), Fischer-Tropsh Synthesis: Catalysts and Chemistry, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (2nd edition), Elsevier, **7**, 525-557. ISBN: 978-0-08-096529-1.
- Mateus, M., Acero, N., Bordado, J., Santos, R. (2015), Sonication as a foremost tool to improve cork liquefaction, *Industrial Crops and Products*, **74**, 9-13.
- Mateus, M., Bordado, J., Santos, R. (2016), Potential biofuel from liquefied cork – Higher heating value comparison, *Fuel*, **174**, 114-117.

- Moçoteguy, P., Brisse, A. (2013), A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 15887-15902.
- Mohr, S., Wang, J., Ellem, G., Ward, J., Giurco, D. (2015), Projection of world fossil fuels by country, *Fuel*, **141**, 120-135.
- Moulijn, J., Makkee, M., Diepen, A. (2001), *Chemical Process Technology* (1st Edition), United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 978-0471630098
- Moulijn, J., Makkee, M., Diepen, A. (2013), *Chemical Process Technology* (2nd Edition), United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 978-1118570746
- Moura, K. (2016), *Produção de gás de síntese através da eletrólise da água usando biomassa liquefeita*, Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Setembro 2016.
- Nguyen, V., Blum, L. (2015), Syngas and Synfuels from H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>: Current Status, *Chemie Ingenieur Technik*, **87** (4), 354-375.
- Nunes, N., Martins, A. (2013), Desvendar os Segredos das “Pedras Ferventes”. Experiências com Zeólitos ao Nível do Ensino Secundário, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **128**, 41-47.
- Puna, J. (2014), *Desenvolvimento de novos catalisadores para transesterificação de triglicéridos em processos heterogéneos*, Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2014.
- REA (2016), *Relatório do Estado do Ambiente – Portugal*, Agência Portuguesa do Ambiente, Dezembro 2016.
- Ribeiro, F., Figueiredo, J. (2007), *Catálise Heterogénea* (2ª edição), Fundação Calouste Gulbenkian. ISBN: 978-972-31-1204-7.
- Rodrigues, J. (2013, a), *Documento Interno GSYF, GreenSynFuel: Produção de Gás de Síntese por Eletrólise da Água, usando Eléttodos de Grafite*, GSYF Equipamentos para Energia Lda, Outubro de 2013, a.

- Rodrigues, J. (2013, b), *Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água*, Patente Portuguesa 106779 T, 13 de fevereiro de 2013.
- Rossi, S. (2016), Syngas production by water electrolysis: preliminar tests on methane production, Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Fevereiro de 2016.
- Santos, R., Bordado, J., Mateus, M. (2015), Microwave-assisted Liquefaction of Cork – From Industrial Waste to Sustainable Chemical, *Industrial Engineering & Management*, **4**, 1-5.
- Sapountzi, F., Gracia, J., Weststrate, C., Fredriksson, H., Niemantsverdriet, J. (2017), Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, *Progress in Energy and Combustion Science*, **58**, 1-35.
- Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., Yu, Z. (2017), CO<sub>2</sub> methanation: the effect of catalysts and reaction conditions, *Energy Procedia*, **105**, 2022-2027.
- Sterner, M. (2009), *Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems: Limiting global warming by transforming energy systems*, Thesis for acquiring the academic degree of Doktor, faculty of Electrical Engineering and Computer Science of the University of Kassel, September 2009.
- Stolten, D., Emonts, B. (2016), *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology* (1st Edition), WILEY-VCH. ISBN: 978-3527332380
- Stuart, B. (2005), *Infrared Spectroscopy*, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 14, John Wiley & Sons. ISBN: 978-0-470-04748-4
- Ursúa, A., Gandía, L., Sanchis, P. (2012), Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends, *Proceedings of the IEEE*, **100** (2), 410-426.
- Venkov, H., Yang, J. (2017), Catalysis in microstructured reactors: Short review on small-scale syngas production and further conversion into methanol, DME and Fischer-Tropsch products, *Catalysis Today*, **285**, 135-146.

- Vincent, I., Bessarabov, D. (2018), Low cost Hydrogen production by anion Exchange membrane electrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81** (2), 1690-1704.
- Xie, J., Hse, CY., Shupe, T., Hu, T. (2016), Influence of solvent type on microwave-assisted liquefaction of bamboo, *European Journal of Wood and Wood Products*, **74**, 249-254.
- Zeng, K., Zhang, D. (2010), Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, 307-326.
- Zhou, W., Wang, Z. (2007), *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*, Springer Science+Business Media, LLC. ISBN-10: 0-387-33325-8.

## Referenciação de sites da internet

- DGEG, DGEG – *Direção Geral de Energia e Geologia*, Governo de Portugal, 2016, consultado a 6 de agosto de 2017: <http://www.dgeg.gov.pt/>
  
- IEA, IEA – *International Energy Agency*, 2016, consultado a 7 de agosto de 2017: <https://www.iea.org/>
  
- Portal Energia – Portal Energia: Energias Renováveis, 2015, consultado a 15 de junho de 2017: <https://www.portal-energia.com/>
  
- Syngaschem – *Synthesis Gas Chemistry and Syntetic Fuels*, 2013, consultado a 16 de agosto de 2017: <http://www.syngaschem.com/syngaschem>
  
- Waste to energy systems – *Syn-gas: A versatile and renewable fuel*, 2015, consultado a 16 de agosto de 2017: <http://wastetoenergysystems.com/syn-gas-a-versatile-and-renewable-fuel/>

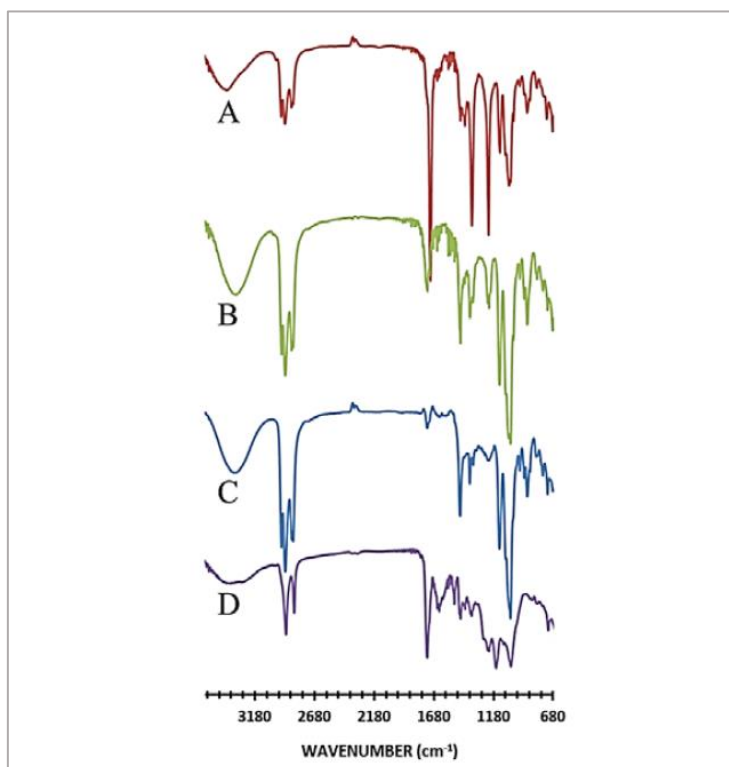
## **Anexos**

## Anexo A – Tabela utilizada para a análise dos espectros de FTIR.

Tabela 63 - Tabela utilizada na análise dos espectros de FTIR (Costa, 2006).

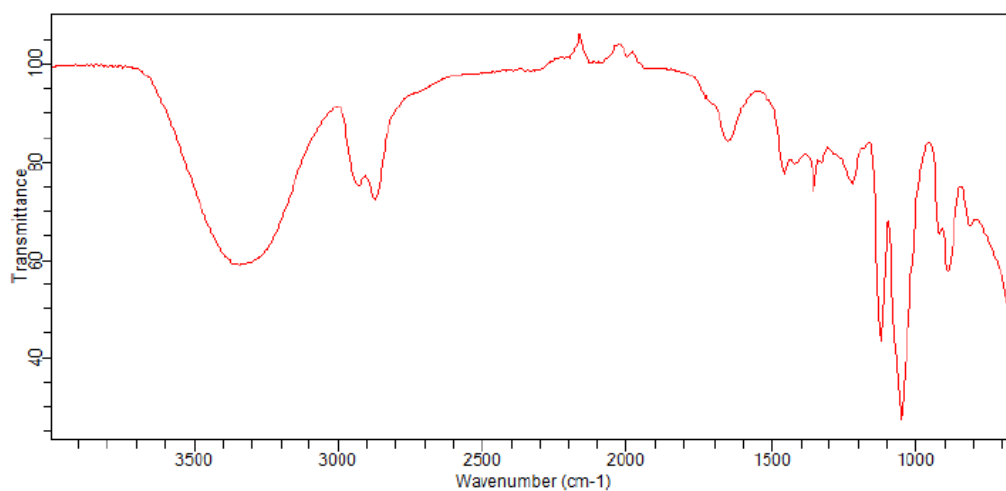
Typical Infrared Absorption Frequencies						
	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
Functional Class	Range (cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Assignment	Range (cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Assignment
<b>Alkanes</b>	2850-3000	str	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> & CH 2 or 3 bands	1350-1470 1370-1390 720-725	med med wk	CH <sub>2</sub> & CH <sub>3</sub> deformation CH <sub>3</sub> deformation CH <sub>2</sub> rocking
<b>Alkenes</b>	3020-3100 1630-1680 1900-2000	med var str	-C-H & -CH <sub>2</sub> (usually sharp) C=C (symmetry reduces intensity) C=C asymmetric stretch	880-995 780-850 675-730	str med med	-C-H & -CH <sub>2</sub> (out-of-plane bending) cis-RCH=CHR
<b>Alkynes</b>	3300 2100-2250	str var	C-H (usually sharp) C≡C (symmetry reduces intensity)	600-700	str	C-H deformation
<b>Arenes</b>	3030 1600 & 1500	var med- wk	C-H (may be several bands) C=C (in ring) (2 bands) (3 if conjugated)	690-900	str- med	C-H bending & ring puckering
<b>Alcohols &amp; Phenols</b>	3580-3650 3200-3550 970-1250	var str str	O-H (free), usually sharp O-H (H-bonded), usually broad C-O	1330-1430 650-770	med var- wk	O-H bending (in-plane) O-H bend (out-of-plane)
<b>Amines</b>	3400-3500 (dil. soln.) 3300-3400 (dil. soln.) 1000-1250	wk wk med	N-H (1° amines), 2 bands N-H (2° amines) C-N	1550-1650 660-900	med- str var	NH <sub>2</sub> scissoring (1° amines) NH <sub>2</sub> & N-H wagging (shifts on H-bonding)
<b>Aldehydes &amp; Ketones</b>	2690-2840(2 bands) 1720-1740 1710-1720 1690 1675 1745 1780	med str str str str str str	C-H (aldehyde C-H) C=O (saturated aldehyde) C=O (saturated ketone)  aryl ketone α, β-unsaturation cyclopentanone cyclobutanone	1350-1360 1400-1450 1100	str str med	α-CH <sub>3</sub> bending α-CH <sub>2</sub> bending C-C-C bending
<b>Carboxylic Acids &amp; Derivatives</b>	2500-3300 (acids) overlap C-H 1705-1720 (acids) 1210-1320 (acids) 1785-1815 ( acyl halides) 1750 & 1820 (anhydrides) 1040-1100 1735-1750 (esters) 1000-1300 1630-1695(amides)	str str med- str  str str str str str	O-H (very broad) C=O (H-bonded) O-C (sometimes 2-peaks)  C=O C=O (2-bands) O-C C=O O-C (2-bands) C=O (amide I band)	1395-1440    1590-1650 1500-1560	med   med med	C-O-H bending    N-H (1° amide) II band N-H (2° amide) II band
<b>Nitriles</b>	2240-2260	med	C≡N (sharp)			
<b>Isocyanates, Isothiocyanates, Dithiides, Azides &amp; Ketenes</b>	2100-2270	med	-N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N <sub>3</sub> , C=C=O			

**Anexo B** – Espectro de FTIR de diferentes amostras de biomassa.

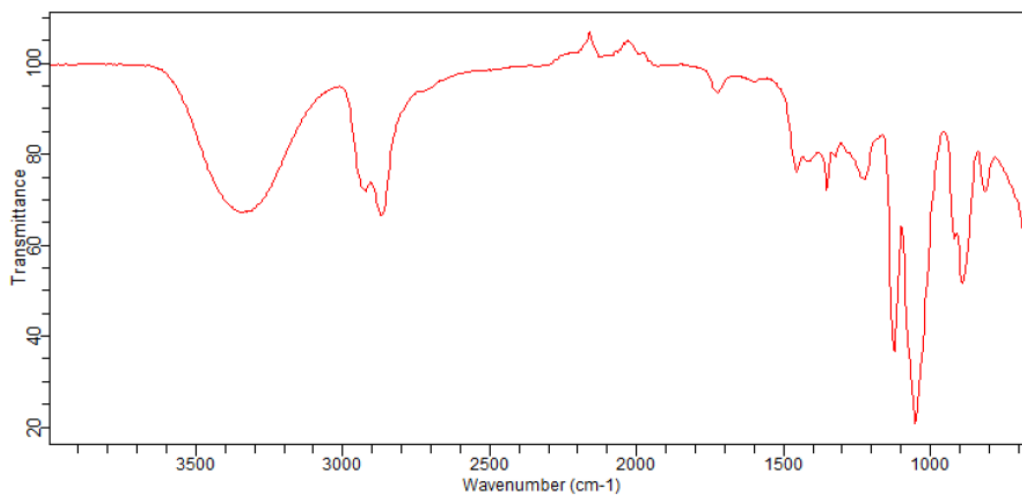


**Figura 123** - Espectros FTIR. A: liquefação por micro-ondas; B: liquefação por ultrassons; C: liquefação convencional; D: pó de cortiça.

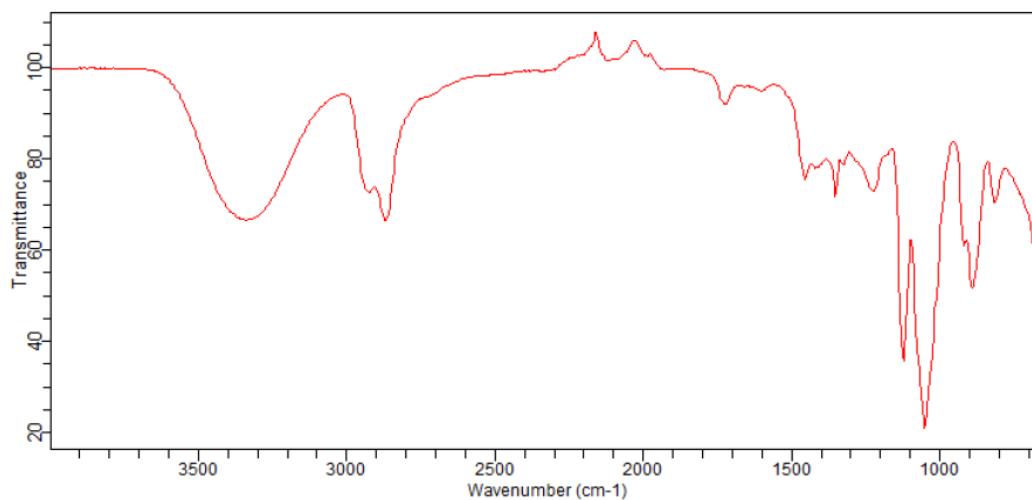
## Anexo C – Espectros obtidos da análise das diferentes amostras.



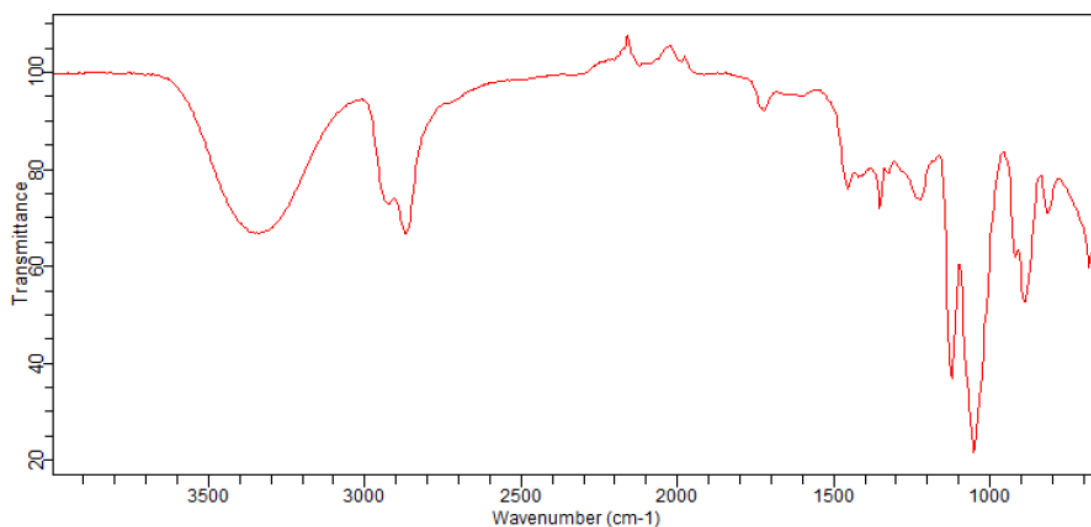
**Figura 124** - Espectro FTIR da amostra H, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 150 °C com 2 g de catalisador HY.



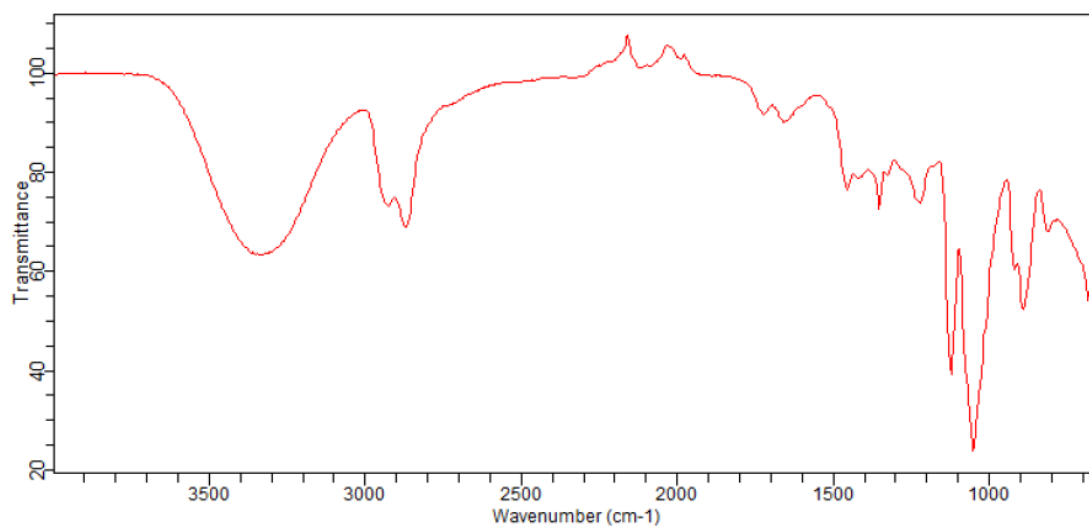
**Figura 125** - Espectro FTIR da amostra F, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 300 °C, sem catalisador.



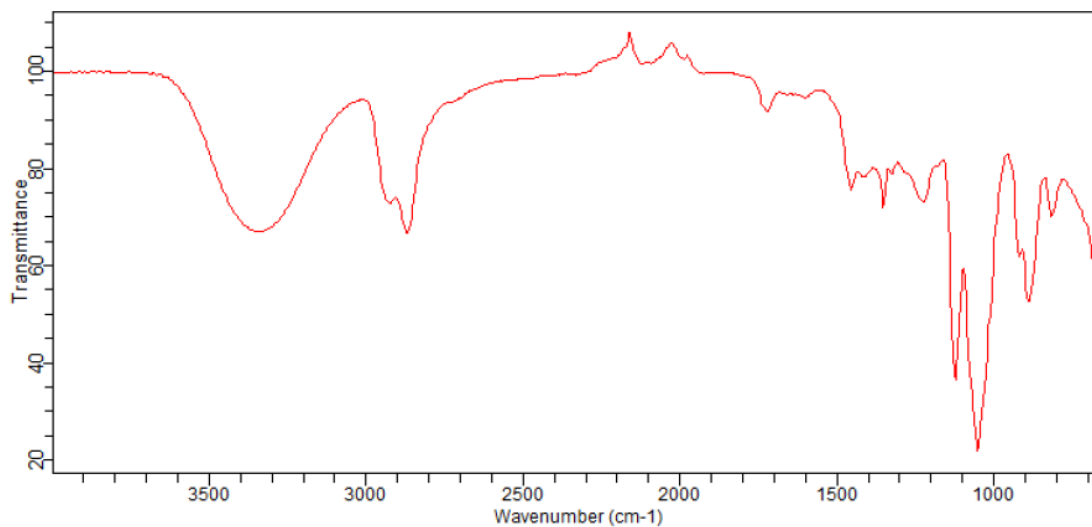
**Figura 126** - Espectro FTIR da amostra J, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 200 °C, com 2 g de catalisador HY.



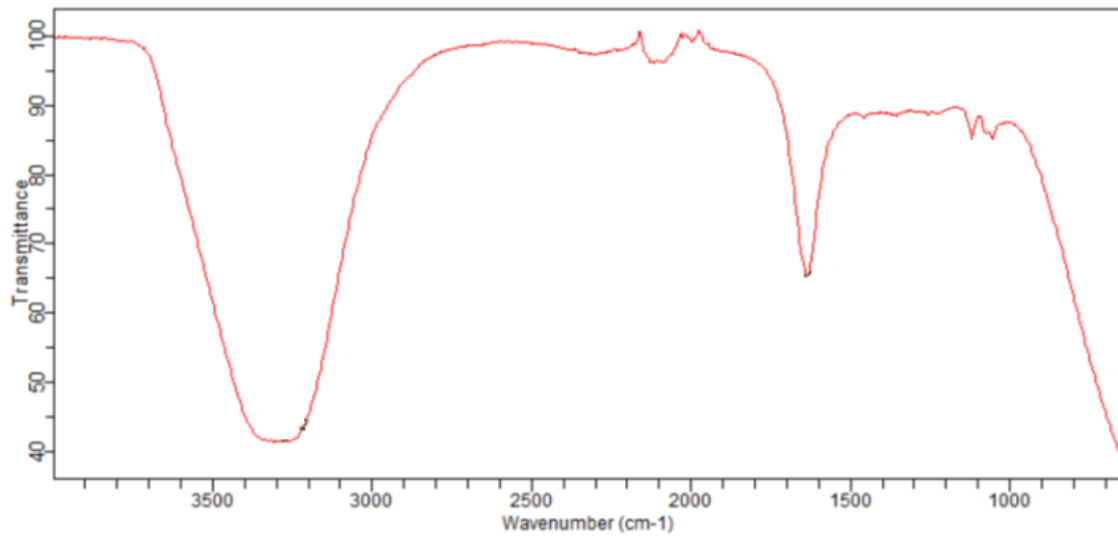
**Figura 127** - Espectro FTIR da amostra M, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 250 °C, com 2 g de catalisador HY.



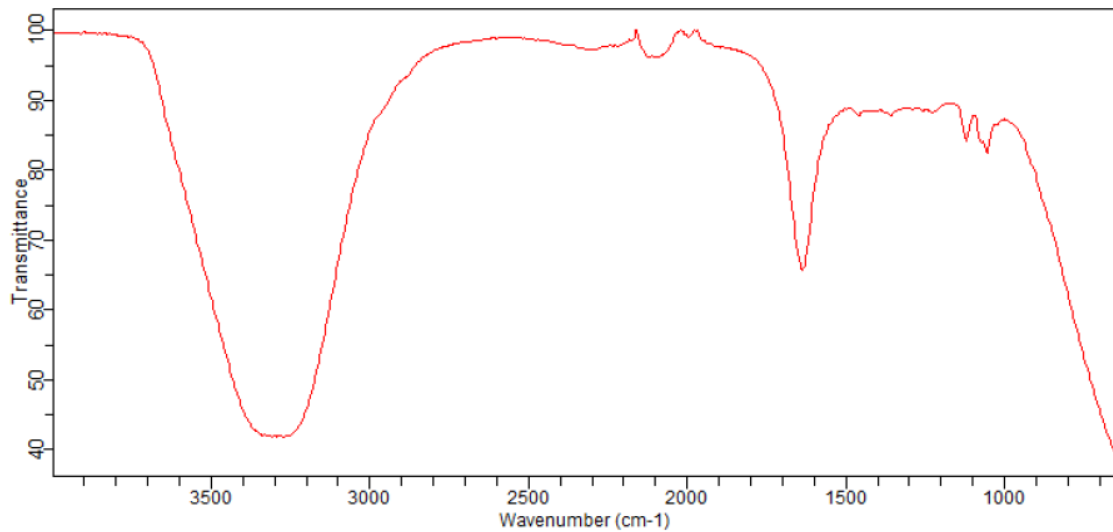
**Figura 128** - Espectro FTIR da amostra P, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 150 °C, com 4 g de catalisador HY.



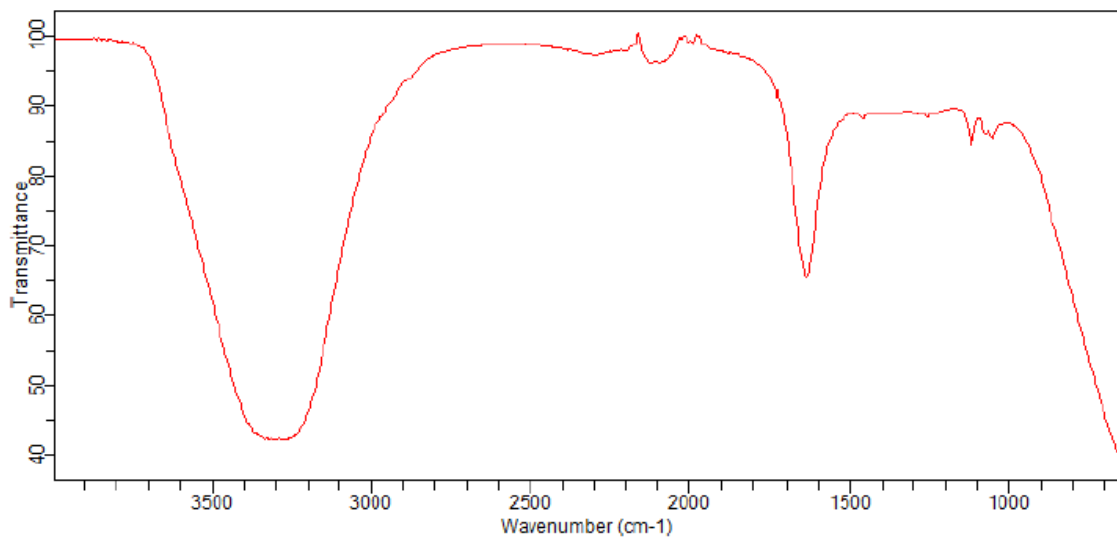
**Figura 129** - Espectro FTIR da amostra R, correspondente à amostra de biomassa após o ensaio a 200 °C, com 4 g de catalisador HY.



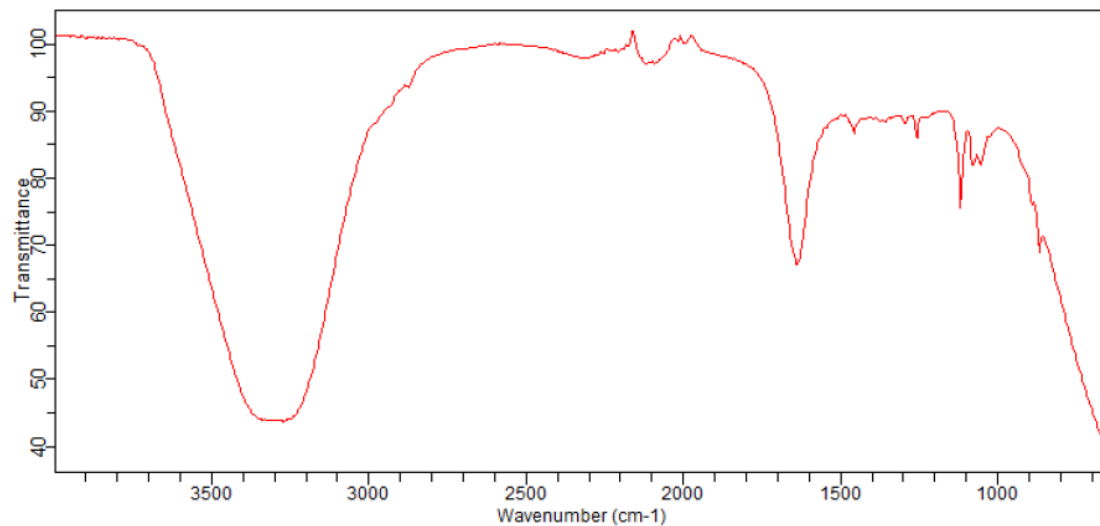
**Figura 130** - Espectro FTIR da amostra C, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 150 °C, sem catalisador.



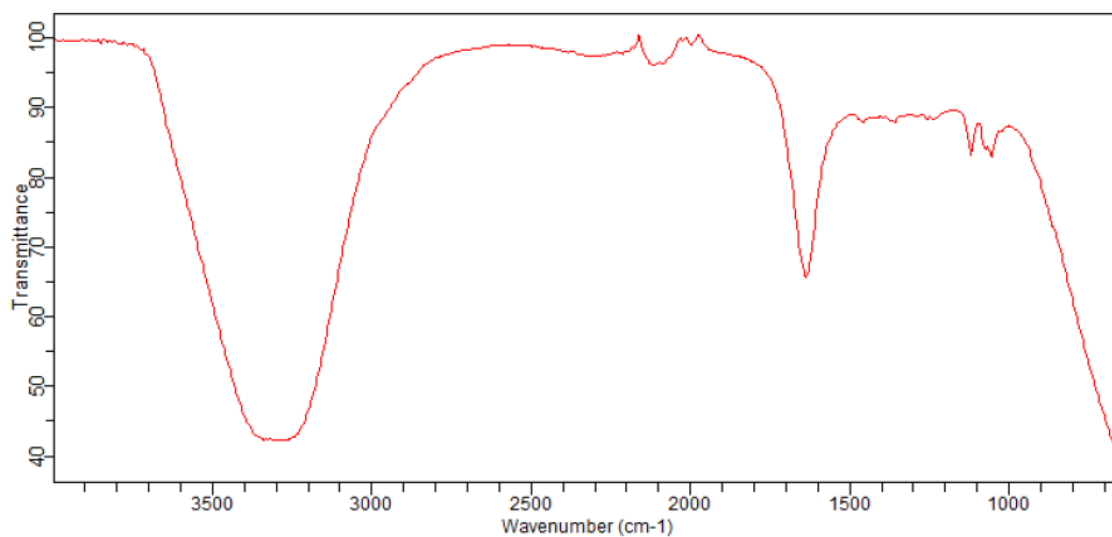
**Figura 131** - Espectro FTIR da amostra E, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 250 °C, com 4 g de catalisador HY.



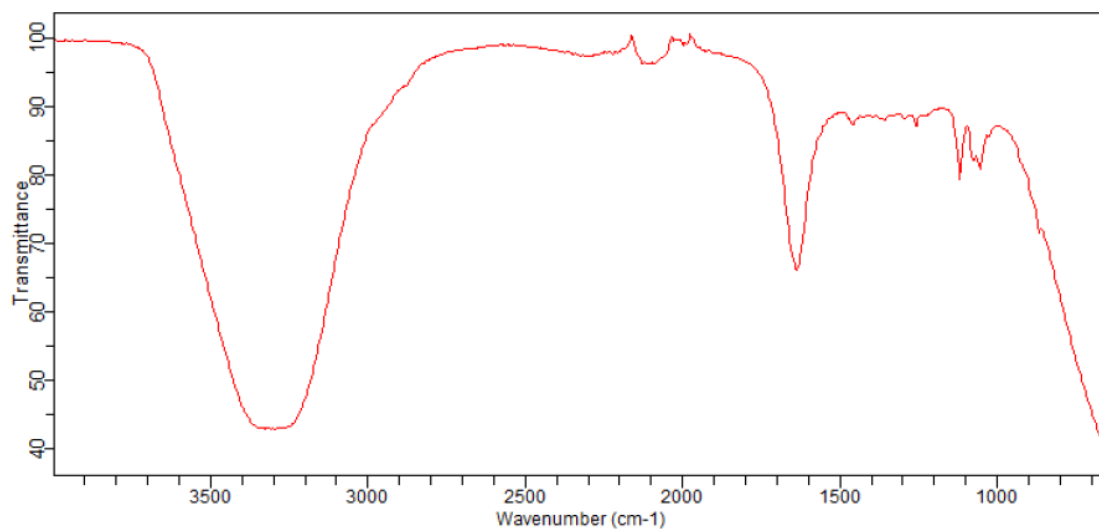
**Figura 132** - Espectro FTIR da amostra G, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 300 °C, sem catalisador.



**Figura 133** - Espectro FTIR da amostra I, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 150 °C, com 2 g de catalisador HY.



**Figura 134** - Espectro FTIR da amostra L, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 200 °C, com 2 g de catalisador.



**Figura 135** - Espectro FTIR da amostra N, correspondente ao condensado resultante do ensaio a 250 °C, com 2 g de catalisador HY.