

# **O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.**

*Natália da Silva Ramos da Costa*

**Dissertação de Mestrado**

Orientador na FEUP: Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho

Orientador no INEGI: Victor Daniel Camilo Ferreira



**Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica**

29 de junho de 2020



*“Desmedida,  
A revolta imensidão  
Transforma dia a dia a embarcação  
Numa errante e alada sepultura...  
Mas corto as ondas sem desanimar.  
Em qualquer aventura,  
O que importa é partir, não é chegar.”*

Miguel Torga

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua  
Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

## Resumo

A presente dissertação foi realizada no âmbito da Unidade Curricular Dissertação do quinto ano da opção de Energia Térmica do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

O trabalho visa o estudo do leito fluidizado como técnica de determinação de dados cinéticos e difusivos de combustão. Assim, para além de uma revisão bibliográfica sobre a combustão em leito fluidizado tanto no âmbito de carvões minerais como carvões vegetais, realizou-se um trabalho experimental para a determinação de dados cinéticos e difusivos da queima de três tipos de carvão vegetal obtidos a partir de péletes de eucalipto aditivados com 5 % e 21,4 % (m/m) de glicerol e péletes de vide aditivados com 5 % (m/m) de glicerol.

Primeiramente, e para as temperaturas de 750 °C, 820 °C, 850 °C e 900 °C, determinaram-se experimentalmente as velocidades mínimas de fluidização do leito. Para tal, mediu-se a queda de pressão no leito variando o caudal de ar fornecido ao reator. Assim, traçaram-se as curvas de queda de pressão em função da velocidade superficial, obtendo-se as velocidades mínimas de fluidização para cada uma das temperaturas estudadas.

De seguida, foi realizada a pirólise dos três tipos de péletes a uma temperatura de 850 °C num leito fluidizado com N<sub>2</sub>, caracterizando-se quimicamente os carvões então obtidos.

Foi então feito um estudo da combustão de cargas de carvão, às temperaturas já referidas. As partículas de cada carga são cilíndricas e foram caracterizadas pela razão entre o seu comprimento e o seu diâmetro, de forma a garantir uma morfologia similar das partículas de cada carga. Os ensaios foram realizados com a razão  $U/U_{mf} = 2$  e com cargas de massa entre os 2 e os 3 g. Dos ensaios efetuados, obteve-se a variação temporal da concentração de dióxido de carbono nos gases de combustão amostrados. Através desta evolução, foi possível determinar a resistência global da queima e, conseqüentemente, a constante da taxa de reação e o número de Sherwood. Com estes parâmetros, determinou-se o mecanismo controlador da reação, tendo-se concluído que a combustão das três espécies de carvões vegetais é controlada predominantemente pela difusão. Porém, não foi possível determinar o mecanismo controlador da reação a 900 °C, dado que a adição de glicerol às biomassas fragilizou o carvão de tal forma que os fenómenos de fragmentação passaram a controlar o desenrolar da combustão.

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

# The Fluidized Bed as a Technique for Determining Fuel Kinetic and Diffusive Data and Its Application to Biomass Pellets Additive with Glycerol

## Abstract

The present dissertation was developed within the Integrated Master's in Mechanical Engineering syllabus in the Thermal Energy branch of the same course, regarding the fifth-grade course Dissertation, taught at the Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP).

The purpose of the present work is to study the fluidized bed as a technique for determining kinetic and diffusive data of solid particle combustion. Therefore, in addition to a bibliographic review on fluidized bed combustion both in the field of coal and biochar, an experimental work was carried out. The main purpose of this experimental work was to determine the kinetic and diffusive data of the burning of three types of biochar made from three types of pellets: eucalyptus pellets with 5 % and 21,4 % (w/w) glycerol and vide pellets with 5 % (w/w) glycerol as additive.

Firstly, and for the temperatures of 750 °C, 820 °C, 850 °C and 900 °C, the minimum fluidization velocities were experimentally determined. In this procedure, the pressure drop in the bed was measured by varying the air flow supplied to the reactor. Then, the pressure drop curves were plotted as a function of the superficial velocity, obtaining the minimum fluidization velocities for each of the studied temperatures.

Secondly, the three types of pellets were pyrolyzed in a bed fluidized with N<sub>2</sub> at 850 °C, and afterwards the biochars were chemically characterized.

With the resulting cylindrical particles of biochar, burning tests were performed. These particles were characterized by their length to diameter ratio in order to guarantee a similar morphology between them. The tests were performed with  $U/U_{mf} = 2$  and with mass loads between 2 and 3 g. As a result, it was obtained the temporal variation of the carbon dioxide concentration in the sampled combustion gases. Through the latter, it was possible to determine the global combustion resistance and, consequently, the reaction rate constant and the Sherwood number. With these parameters, the controlling mechanism of the reaction was determined, and it was concluded that the combustion of the three biochar species is controlled predominantly by diffusion. However, it was not possible to determine the controlling mechanism of the reaction at 900 °C, since the addition of glycerol to the biomass weakened the coal in such a way that the fragmentation phenomena started to control the combustion process.



## Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Carlos Manuel Tavares de Pinho, a quem agradeço toda a orientação e apoio prestados que, aliados à sua constante boa disposição e tranquilidade, tornaram todos os problemas mais fáceis.

Agradeço ao meu co-orientador, Engenheiro Victor Daniel Camilo Ferreira, pela disponibilidade total, pelos ensinamentos e sugestões a nível laboratorial e pela companhia ao longo de toda a realização da dissertação.

Agradeço ao INEGI por providenciar todas as condições necessárias para a realização dos ensaios.

Aos meus pais e irmã, pelo apoio incondicional e paciência inesgotável durante os momentos bons e menos bons.

E, por fim, aos meus amigos, que proporcionaram a mais forte rede de apoio emocional que poderia pedir.

A todos, o mais sincero obrigado.



## Índice de Conteúdos

1	Propósito e Estruturação da Dissertação.....	1
2	Introdução.....	3
2.1	Situação energética global.....	3
2.2	Avaliação dos recursos de biomassa.....	6
2.3	Avaliação dos recursos do carvão mineral.....	8
3	Combustão em Leito Fluidizado.....	11
3.1	Considerações iniciais.....	11
3.2	Princípio de funcionamento.....	14
3.3	Sistemas de combustão em leito fluidizado.....	18
4	Queima de Carvões Minerais em Leito Fluidizado.....	23
4.1	Carvão mineral.....	23
4.2	Mecanismo da queima.....	27
4.2.1	Difusão de oxigénio entre as bolhas e a fase densa.....	28
4.2.2	Difusão de oxigénio da fase densa para a superfície da partícula de coque.....	30
4.2.3	Cinética da reação de combustão.....	32
4.2.4	Transporte de oxigénio nos poros da partícula de coque.....	39
4.2.5	Transferência de calor entre a partícula de coque e a fase particulada.....	41
4.2.6	Atrito e fragmentação.....	42
4.3	Determinação experimental da resistência global da reação.....	45
5	Queima de Carvões Vegetais em Leito Fluidizado.....	49
5.1	Biomassa.....	49
5.1.1	Considerações Iniciais.....	49
5.1.2	Propriedades.....	50
5.1.3	Conversão de biomassa.....	52
5.1.4	Processo de densificação da biomassa.....	54
5.1.5	Tecnologias de combustão de biomassa.....	58
5.2	Mecanismo de queima.....	58
6	Instalação Experimental.....	63
6.1	Esquemas de instalação.....	64
6.1.1	Obtenção da velocidade mínima de fluidização.....	64
6.1.2	Pirólise.....	65
6.1.3	Ensaios de combustão.....	66
6.2	Componentes da instalação.....	67
6.2.1	Leito.....	67
6.2.2	Tubo, tubeira e distribuidor.....	69
6.2.3	Alimentação gasosa.....	71
6.2.4	Resistência elétrica.....	72
6.2.5	Isolamento térmico.....	72
6.2.6	Sondas de temperatura.....	73
6.2.7	Controlador de temperatura.....	74
6.2.8	Analisador de CO <sub>2</sub> .....	74
6.2.9	Placas de aquisição de dados.....	75
6.2.10	Condensador e bomba de aspiração.....	75

6.2.11	Válvulas .....	76
6.2.12	Software utilizado .....	78
7	Procedimento Experimental .....	81
7.1	Obtenção da velocidade mínima de fluidização .....	81
7.1.1	Procedimento experimental .....	83
7.2	Pirólise .....	83
7.2.1	Péletes aditivados com glicerol .....	83
7.2.2	Procedimento experimental .....	87
7.2.3	Caracterização do carvão das espécies .....	88
7.2.3.1	Carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	88
7.2.3.2	Carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol .....	88
7.2.3.3	Carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	89
7.3	Ensaio de combustão .....	89
7.3.1	Preparação da carga .....	89
7.3.2	Procedimento experimental .....	90
8	Resultados Experimentais .....	91
8.1	Velocidade mínima de fluidização .....	91
8.2	Ensaio de combustão .....	95
8.2.1	Evolução da concentração de CO <sub>2</sub> .....	97
8.2.1.1	A importância da matéria volátil no balanço de carbono .....	97
8.2.1.2	Carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	98
8.2.1.3	Carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol .....	99
8.2.1.4	Carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	100
8.2.1.5	Discussão de resultados .....	101
8.2.2	Evolução da fração de queimados .....	102
8.2.3	Resistência global de combustão .....	104
8.2.3.1	Correção da esfericidade das partículas .....	104
8.2.3.2	Análise das curvas de resistência de combustão .....	104
8.2.4	Obtenção dos dados cinéticos e difusivos .....	106
8.2.4.1	Resultados cinéticos e difusivos .....	111
9	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros .....	115
	Referências .....	117
	ANEXO A: Incertezas Experimentais .....	125
	ANEXO B: Fração mássica de carbono consumida .....	127
	ANEXO C: Resistência de combustão .....	131

## Nomenclatura

### Abreviaturas

BP	<i>British Petroleum</i>
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
EIA	Energy Information Administration
FER	Fontes de energia renováveis
LFB	Leito fluidizado borbulhante
LFC	Leito fluidizado circulante
WCI	World Coal Institute
SI	Sistema Internacional de Unidades

### Símbolos Gregos

$\beta$	Fração de gás que passa no leito sob a forma de bolhas	[-]
$\Delta p_b$	Queda de pressão no leito	[Pa, cmH <sub>2</sub> O]
$\Delta p_{fr}$	Perda de carga friccional do leito	[Pa]
$\Delta p_{m\acute{a}x}$	Perda de carga máxima	[Pa]
$\Delta p_{PO}$	Queda de pressão na placa orifício	[Pa, cmH <sub>2</sub> O]
$\mu$	Viscosidade dinâmica do leito	[Pa s]
$\Phi_s$	Esfericidade de uma partícula	[-]
$\Phi_p$	Fator de forma	[-]
$\rho$	Massa volúmica do fluido	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{ar}$	Massa volúmica do ar nas condições do leito	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{areia}$	Massa volúmica da areia	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_b$	Massa volúmica da fase densa em condições mínimas de fluidização	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_c$	Massa volúmica de carbono por unidade de volume de uma partícula	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{PTN}$	Massa volúmica em condições PTN	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	Massa volúmica de uma partícula sólida	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\varepsilon$	Porosidade do leito fixo	[-]
$\varepsilon_m$	Porosidade média do leito	[-]
$\varepsilon_{mf}$	Porosidade do leito em condições mínimas de fluidização	[-]
$\phi, \Psi$	Parâmetros das equações definidoras da resistência global da reação (equação 4.15)	[-]

$v_{CO_2}$	Fração molar de dióxido de carbono	[-]
------------	------------------------------------	-----

### Símbolos Romanos

$a$	Constante (equação 4.4)	[-]
$A_l$	Área da secção transversal do leito	[m <sup>2</sup> ]
$b$	Constante (equação 4.4)	[-]
$B_{A/D}$	Erro sistemático de conversão analógico-digital	[mV]
$B_{aq}$	Erro sistemático de aquisição	[mV]
$B_K$	Exatidão da temperatura do leito medida pelo termopar tipo K	[°C]
$B_T$	Erro fixo na medição da temperatura do leito	[°C]
$C_b$	Concentração molar de oxigénio numa bolha	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_{CO}$	Concentração molar de monóxido de carbono	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_{CO_2}$	Concentração molar de dióxido de carbono	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_{CO_2(S)}$	Concentração molar de dióxido de carbono à superfície da partícula	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_H$	Concentração molar de oxigénio à saída do leito	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_{O_2}$	Concentração molar de oxigénio à entrada do leito	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_{O_2(S)}$	Concentração molar de oxigénio à superfície da partícula	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_p$	Concentração molar de oxigénio na fase densa do leito	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$d$	Diâmetro de uma bolha gasosa	[m, mm]
$d_1$	Diâmetro de uma partícula ativa	[m, mm]
$d_e$	Diâmetro médio equivalente de uma bolha	[m, mm]
$D_e$	Difusividade efetiva de um gás na camada porosa de carbono adjacente à superfície da partícula	[m <sup>2</sup> /s]
$d_{eq}$	Diâmetro equivalente	[m, mm]
$d_{esf}$	Diâmetro instantâneo de uma partícula esférica com o mesmo volume de uma partícula da amostra	[m, mm]
$D_g$	Difusividade de um gás no ar	[m <sup>2</sup> /s]
$d_i$	Diâmetro inicial de uma partícula de uma carga de massa de carbono	[m, mm]
$d_p$	Diâmetro médio de uma partícula do leito	[m, mm]
$d_{reator}$	Diâmetro do reator	[m, mm]
$d_{t_f}$	Diâmetro das partículas no instante $t_f$	[m, mm]
$f_c$	Fração mássica de carbono numa carga	[-]

$f_{cf}$	Fração mássica de carbono fixo	[-]
$f_{cv}$	Fração mássica de carbono presente nos voláteis	[-]
$f_v$	Fração mássica de voláteis	[-]
$g$	Aceleração gravítica	[m/s <sup>2</sup> ]
$h$	Altura de uma bolha gasosa	[m, mm]
$H$	Altura do leito	[m, mm]
$k$	Coefficiente de transferência de massa	[m/s]
$K$	Taxa global de reação	[m/s]
$k'$	Taxa de reação adimensionalizada	[-]
$k_c$	Constante superficial da reação química heterogénea	[m/s]
$k_i$	Constante intrínseca da reação química heterogénea	[m/s]
$k_r$	Constante da taxa de reação	[m/s]
$L$	Altura inicial do leito	[m, mm]
$L_f$	Altura do leito particulado e borbulhante	[m, mm]
$L_{mf}$	Altura do leito em condições de fluidização incipiente	[m, mm]
$m$	Massa de uma carga de partículas	[kg]
$m_{areia}$	Massa de areia do leito	[kg]
$m_c$	Massa de carbono de uma carga de partículas de coque	[kg]
$M_C$	Massa molar de carbono	[kg/kmol]
$M_{C_3H_8}$	Massa molar de propano	[kg/kmol]
$m_{cf}$	Massa de carbono referente à fração consumida	[kg]
$N_c$	Número de partículas de carbono constituintes de uma carga	[-]
$n(O_2)$	Fluxo molar de oxigénio para uma partícula de carbono	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$Pe_{mf}$	Número de Peclet em condições de fluidização incipiente	[-]
$P_l$	Pressão do leito	[Pa, cmH <sub>2</sub> O]
$P_{PTN}$	Pressão em condições PTN	[Pa, cmH <sub>2</sub> O]
$Q$	Caudal de gás que atravessa as paredes de uma bolha	[m <sup>3</sup> /s]
$r$	Distância radial ao centro da partícula	[m, mm]
$R$	Raio da esfera de reação relativa à oxidação de CO	[m, mm]
$\bar{R}$	Constante universal dos gases perfeitos	[J/(kmol K)]
$Re$	Número de Reynolds	[-]
$R_O$	Taxa instantânea de reação de uma partícula	[kmol/s]

$R_{O_2}$	Número de moles de $O_2$ consumidos por unidade de tempo e por unidade de volume de fase densa	[kmol/m <sup>3</sup> s]
$Sc$	Número de Schmidt	[-]
$Sh$	Número de Sherwood de uma partícula	[-]
$S_v$	Área intrínseca de uma partícula porosa	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
$t_f$	Tempo de queima da fração $f$ da carga total	[s]
$T_l$	Temperatura do leito	[K, °C]
$T_p$	Temperatura da partícula de carbono	[K, °C]
$T_{PTN}$	Temperatura do leito em condições PTN	[K, °C]
$t_q$	Tempo de queima completa para uma carga de partículas	[s]
$u$	Velocidade intersticial do gás	[m/s, mm/s]
$U$	Velocidade superficial do fluido	[m/s, mm/s]
$U_A$	Velocidade absoluta de ascensão de uma bolha	[m/s, mm/s]
$U_l$	Velocidade nas condições do leito	[m/s, mm/s]
$U_{\dot{m}_{ar}}$	Incerteza da medição do caudal mássico de ar	[kg/h]
$U_{mf}$	Velocidade superficial mínima de fluidização	[m/s, mm/s]
$U_{mf_l}$	Velocidade superficial mínima de fluidização nas condições do leito	[m/s, mm/s]
$U_{mf_{PTN}}$	Velocidade superficial mínima de fluidização em condições PTN	[m/s, mm/s]
$V$	Volume de uma bolha	[m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}_{ar}$	Caudal volúmico do ar	[m <sup>3</sup> /s]
$X$	Número de vezes que o gás de uma bolha é trocado	[-]

## Índice de Figuras

Figura 2.1 - Evolução do consumo total de energia primária em Portugal (ADENE, 2019) ...	63
Figura 2.2 - Comparação da evolução do consumo total de energia primária em 2007 e 2017 em Portugal (ADENE, 2019).....	4
Figura 2.3 - Produção de energia elétrica de países europeus através de energias renováveis (DGEG, 2020) .....	5
Figura 2.4 - Evolução temporal da produção de energia elétrica a partir de fontes de energia renováveis (DGEG, 2020) .....	6
Figura 2.5 - Aplicações da biomassa (ADENE, 2019).....	7
Figura 2.6 - Produção de calor em cogeração (ADENE, 2019) .....	7
Figura 2.7 - Distribuição do consumo de energia primária (ktep) por formas de energia (ADENE, 2019).....	8
Figura 2.8 - Contribuição no crescimento na geração de energia (BP, 2019).....	9
Figura 3.1 - Evolução do número de reatores instalado por LFC e LFB a nível mundial (Araújo, 2008).....	12
Figura 3.2 - Esquema geral da fluidização .....	12
Figura 3.3 - Regimes de fluidização: (a) - Leito fixo; (b) - Fluidização incipiente; (c) - Fluidização particulada; (d) - Fluidização borbulhante; (e) - Fluidização turbulenta; (f) - Transporte pneumático (Kunii e Levenspiel, 1991; Mateus, 2019) .....	16
Figura 3.4 - Formas esféricas de uma bolha gasosa (Beça, 2011).....	17
Figura 3.5 - Perda de carga do leito em função da velocidade de fluidização (Anjos, 2017) ..	18
Figura 3.6 - Sistemas de combustão em leito fluidizado (Adaptação de Belgiorno et al. (2003)) .....	19
Figura 4.1 - Tipos de carvão, reservas e usos (Aneel, 2008).....	25
Figura 4.2 - Combustão em leito fluidizado de uma partícula de coque (Pinto, 1990).....	28
Figura 4.3 - Representação esquemática das concentrações de oxigénio num leito fluidizado (Avedesian e Davidson, 1973).....	29
Figura 4.4 - Linhas de fluxo na vizinhança de uma bolha: (a) - Bolhas rápidas; (b) - Bolhas lentas (Kunii e Levenspiel, 1991).....	30
Figura 4.5 - Modelo de Avedesian e Davidson (Pinto, 1990).....	33
Figura 4.6 - Perfis de concentração referentes ao Modelo I de Ross e Davidson (1981) (Pinto, 1990).....	35
Figura 4.7 - Modelo de queima II e III (Pinho, 1984).....	36
Figura 4.8 - Variação da resistência global de combustão com o diâmetro da partícula, em função do tipo de controlo da reação (Mateus, 2019) .....	39
Figura 4.9 - Perfis de concentração para o oxigénio dentro e na envolvente da partícula de coque: I – Combustão controlada cineticamente; II – Combustão controlada pela cinética e pela difusão intra-poros; IIa) – Combustão controlada pela difusão intra-poros e no filme de gás; III - Controlo difusional (Pinto, 1990) .....	40
Figura 4.10 - Evolução da resistência global para a combustão de uma carga de partículas (Pinho, 2006).....	44

Figura 5.1 - Poder calorífico superior e inferior em função do teor de humidade (Academy, 2011).....	51
Figura 5.2 - Processos de conversão de biomassa (Agrela et al., 2019).....	53
Figura 5.3 - Processos de briquetagem: (a) – Prensa de pistão; (b) – Prensa de parafuso .....	55
Figura 5.4 - Fábrica de péletes (Mateus, 2019) .....	56
Figura 5.5 - Processo de peletização: (a) - Matriz em anel; (b) - Matriz plana (Stelte et al., 2012) .....	57
Figura 5.6 - Variação das principais concentrações de gás no processo de combustão (Guo e Zhong, 2017) .....	61
Figura 6.1 - Instalação de queima em leito fluidizado usada no presente estudo.....	63
Figura 6.2 - Esquema da instalação usada para a obtenção da velocidade mínima de fluidização (Mateus, 2019).....	64
Figura 6.3 - Esquema da instalação usada para a pirólise dos péletes (Mateus, 2019) .....	65
Figura 6.4 - Esquema da instalação preparada para os ensaios de combustão (Mateus, 2019).....	66
Figura 6.5 - Crivo vibratório.....	67
Figura 6.6 - Areia utilizada.....	68
Figura 6.7 - Tubo do reator (Mateus, 2019) .....	69
Figura 6.8 - Tubeira convergente .....	70
Figura 6.9 - Distribuidor (Beça, 2011) .....	70
Figura 6.10 - Furos do distribuidor (Mateus, 2019) .....	71
Figura 6.11 - Local da alimentação gasosa (Mateus, 2019) .....	71
Figura 6.12 - Resistência elétrica e peça de cerâmica refratária (Moreira, 2019).....	72
Figura 6.13 - Leito isolado com fibra de cerâmica <i>Kaowool</i> .....	73
Figura 6.14 - Termopar tipo K.....	73
Figura 6.15 - Controlador de temperatura do leito .....	74
Figura 6.16 - Analisador de CO <sub>2</sub> .....	74
Figura 6.17 - Placas de aquisição de dados utilizadas: (a) - Placa proveniente do analisador de CO <sub>2</sub> ; (b) - Placa dos valores de temperatura (Mateus, 2019).....	75
Figura 6.18 - (a) Condensador; (b) - Bomba de aspiração .....	76
Figura 6.19 - Válvula redutora de pressão.....	76
Figura 6.20 - Válvula reguladora de caudal .....	77
Figura 6.21 - Válvulas de corte: (a) - V1; (b) - V2; (c) - V3.....	77
Figura 6.22 - Válvula de segurança do manómetro V4.....	78
Figura 6.23 - Software <i>DasyLab</i> (Mateus, 2019) .....	79
Figura 7.1 - Evolução da queda de pressão com a velocidade do gás.....	82
Figura 7.2 - Histerese captada num dos ensaios de determinação da velocidade mínima de fluidização .....	82
Figura 7.3 - Amostras dos péletes utilizados.....	84

Figura 7.4 - Evolução da forma de péletes em função da percentagem de glicerol adicionado (Demir et al., 2016).....	86
Figura 7.5 - Libertação de voláteis durante a pirólise .....	87
Figura 7.6 - Ensaios de queima: (a) - Preparação das cargas; (b) - Armazenamento por classes; (c) - Pesagem da carga; (d) - Lançamento da carga no leito .....	90
Figura 8.1 - Gráficos obtidos nos ensaios de velocidade mínima de fluidização em condições PTN.....	93
Figura 8.2 - Gráficos obtidos nos ensaios de velocidade mínima de fluidização nas condições do leito .....	94
Figura 8.3 - Evolução temporal da concentração de CO <sub>2</sub> para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.....	98
Figura 8.4 - Evolução temporal da concentração de CO <sub>2</sub> para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.....	99
Figura 8.5 - Evolução temporal da concentração de CO <sub>2</sub> para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.....	100
Figura 8.6 - Representação da evolução temporal da concentração de CO <sub>2</sub> , separando a combustão dos voláteis da combustão do resíduo carbonoso.....	102
Figura 8.7 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol .....	103
Figura 8.8 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol .....	103
Figura 8.9 - Evolução da resistência global da combustão com o diâmetro para a temperatura de 850 °C para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	105
Figura 8.10 - Evolução da resistência global da combustão com o diâmetro para a temperatura de 820 °C para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	106
Figura 8.11 - Retas obtidas para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol a 750 °C, 820 °C e 850 °C.....	107
Figura 8.12 – Retas obtidas para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol a 750 °C, 820 °C e 850 °C.....	108
Figura 8.13 - Retas obtidas para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol a 750 °C, 820 °C e 850 °C.....	109
Figura 8.14 - Evolução da resistência global da combustão com o diâmetro para a temperatura de 900 °C para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	110
Figura 8.15 - Reta obtida para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol a 900 °C .....	111
Figura B.1 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	127
Figura B.2 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol .....	128
Figura B.3 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	129
Figura C.1 - Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.....	131

Figura C.2 - Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.....	132
Figura C.3 - Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.....	133

## Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Percentagens de carbono fixo e de matéria volátil em carvões minerais (Ahamed et al., 2019).....	25
Tabela 4.2 - Valores de $\phi$ e $\Psi$ para cada modelo.....	37
Tabela 5.1 - Rendimentos dos produtos típicos obtidos por diferentes formas de pirólise de madeira (Beça, 2011).....	54
Tabela 7.1 - Evolução da resistência de péletes em função da percentagem de glicerol adicionado (Demir et al., 2016).....	86
Tabela 7.2 - Resultados da análise do carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	88
Tabela 7.3 - Resultados da análise do carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.....	88
Tabela 7.4 - Resultados da análise do carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol ..	89
Tabela 7.5 - Comprimentos das categorias das partículas de carvão de eucalipto aditivado com 5 % e 21,4 % (m/m) de glicerol.....	89
Tabela 7.6 - Comprimentos das categorias das partículas de carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	89
Tabela 8.1 - Valores de velocidade mínima de fluidização.....	95
Tabela 8.2 - Velocidades e quedas de pressão utilizadas nos ensaios.....	95
Tabela 8.3 – Parâmetros registados nos ensaios.....	96
Tabela 8.4 - Fatores de forma utilizados para cada classe (Mateus, 2019).....	104
Tabela 8.5 – Dados cinéticos e difusivos do carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.....	112
Tabela 8.6 - Dados cinéticos e difusivos do carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol .....	113
Tabela 8.7 - Dados cinéticos e difusivos do carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol .....	113
Tabela A.1 - Incerteza associada à medição do caudal de ar de fluidização.....	125
Tabela A.2 - Incerteza associada à medição da temperatura do leito.....	125



## 1 Propósito e Estruturação da Dissertação

Com este trabalho pretende-se estudar a combustão em leito fluidizado como técnica de determinação de dados cinéticos e difusivos de combustão. Para isso, uma abordagem teórica sobre a queima em leito fluidizado de carvões minerais e vegetais é realizada, sendo seguida de um estudo experimental sobre a queima em leito fluidizado de três espécies de biomassa aditivadas com glicerol, através do qual são obtidos os dados cinéticos e difusivos.

Todos os ensaios presentes nesta dissertação foram realizados no laboratório de combustão do INEGI (Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial), instituto esse que serve de ponte entre a Universidade e a Indústria e visa a realização de atividades de investigação e inovação de base tecnológica. O laboratório de combustão onde foram realizados todos os ensaios desenvolve projetos na área de Mecânica de Fluidos, Termodinâmica e Combustão.

Esta dissertação está organizada em nove capítulos. Neste primeiro capítulo mostra-se o propósito e a estruturação do trabalho.

No segundo capítulo é feita uma análise à situação energética atual, sendo abordados os vários tipos de fontes energéticas e a sua evolução ao longo do tempo, dando especial atenção ao uso de biomassa como fonte de energia renovável e ao uso de carvão mineral como combustível fóssil.

Quanto ao terceiro capítulo, neste foca-se a temática da queima em leito fluidizado, referindo o seu princípio de funcionamento, os seus tipos de sistemas de combustão e algumas teorias acerca da sua utilização.

O quarto capítulo apresenta uma revisão detalhada sobre a queima de carvão mineral em leito fluidizado, no qual se analisa as propriedades do carvão mineral e se aborda o seu mecanismo de queima, estudando-se a teoria por detrás do mesmo.

Da mesma forma, no quinto capítulo é também feita uma revisão sobre a queima de carvão vegetal em leito fluidizado, fazendo especial referência à utilização da biomassa para este tipo de combustão, sendo apresentados os processos de densificação e as tecnologias de queima da mesma.

A partir do sexto capítulo, inicia-se o trabalho experimental. Neste são apresentados os esquemas de princípio da instalação, bem como uma lista dos componentes e a sua explicação individual.

O sétimo capítulo descreve as etapas experimentais seguidas, sendo também abordadas as espécies utilizadas nos ensaios e uma breve menção ao impacto do glicerol nas mesmas.

No oitavo capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente.

Por último, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no nono capítulo.

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

## 2 Introdução

Na presente secção é apresentada a situação atual energética, tanto a nível global, como a nível nacional, tendo como especial foco a importância da biomassa como fonte de energia renovável e o uso do carvão mineral como combustível fóssil.

### 2.1 Situação energética global

O padrão de vida mantido pela sociedade atual não poderia ser sustentado sem energia. Esta necessidade de consumo energético sempre esteve interligada com o desenvolvimento global e, conseqüentemente, com o acesso aos combustíveis fósseis (Kaltschmitt et al., 2007).

De facto, com o avanço da industrialização, a taxa de consumo de combustíveis fósseis aumentou exponencialmente, dado o seu elevado valor energético e a sua capacidade de fornecer energia a um preço reduzido e de forma contínua (Ediger, 2019). Atualmente, muitos países europeus dependem fortemente de combustíveis fósseis, sendo estes a base dos respetivos sistemas de produção de energia. Porém, este fervoroso consumo acarreta repercussões alarmantes e irreversíveis: o aquecimento global, a poluição do ar e a escassez dos recursos naturais. A distribuição desigual de combustíveis fósseis, mostra ser, também, uma grande preocupação em termos de segurança energética (Martins et al., 2018).

Neste sentido, e tendo como principal problemática as alterações climáticas indesejadas, a busca de novas soluções para reduzir os impactos negativos dos sistemas de energia é um tópico de extrema importância, tanto na engenharia de energia, como nas políticas energéticas e ambientais de todo o Mundo (Kaltschmitt et al., 2007).

Em resposta às dificuldades mencionadas anteriormente, as fontes de energia renováveis são, agora, uma aposta relevante devido ao seu baixo impacto ambiental. Deste modo, e ainda que o sistema global de energia apresente uma dependência de combustíveis fósseis de 85,5 %, estamos perante uma transição de um regime energético dominado por combustíveis fósseis, para um regime mais sustentável de baixo teor em carbono – as energias produzidas através de fontes de energia renováveis (FER) (Ediger, 2019).

Em Portugal, o cenário é o mesmo, existindo uma clara predominância do petróleo, mas, ao mesmo tempo, um aumento do peso do gás natural e das fontes de energia renováveis. Analisando, então, a Figura 2.1, verifica-se que, de acordo com os consumos de energia primária do ano de 2017, o petróleo continua a ser a principal fonte de energia primária (40,2 %), seguido do gás natural (24,2 %), das fontes de energia renováveis (21,3 %) e do carvão (14,4 %).

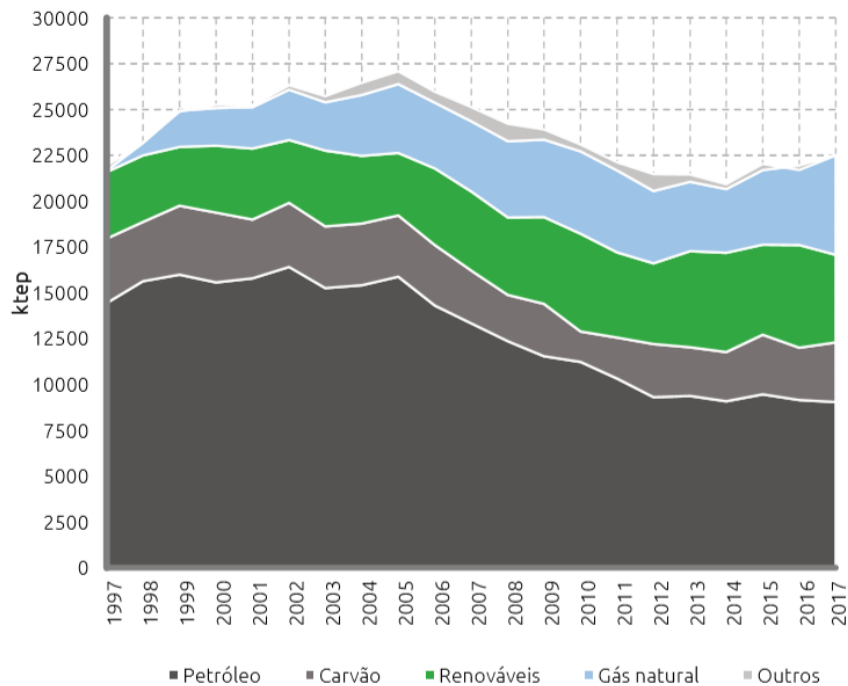


Figura 2.1 - Evolução do consumo total de energia primária em Portugal (ADENE, 2019).

Através dos gráficos da Figura 2.2, verifica-se, também, uma diminuição do peso do petróleo ao longo dos últimos anos, sendo que em 2007 o petróleo tinha uma participação de 52,9 % no consumo total de energia primária, enquanto que em 2017 apresenta um peso de 40,0 %. No que concerne as fontes de energia renováveis e o gás natural, o seu peso aumentou consideravelmente, de 17,6 % em 2007 para 21,3 % em 2017, e de 15,2 % em 2007 para 24,2 % em 2017, respetivamente. Finalmente, o carvão apresentou um ligeiro incremento em Portugal, tendo constituído 14,4 % do consumo total de energia primária em 2017.

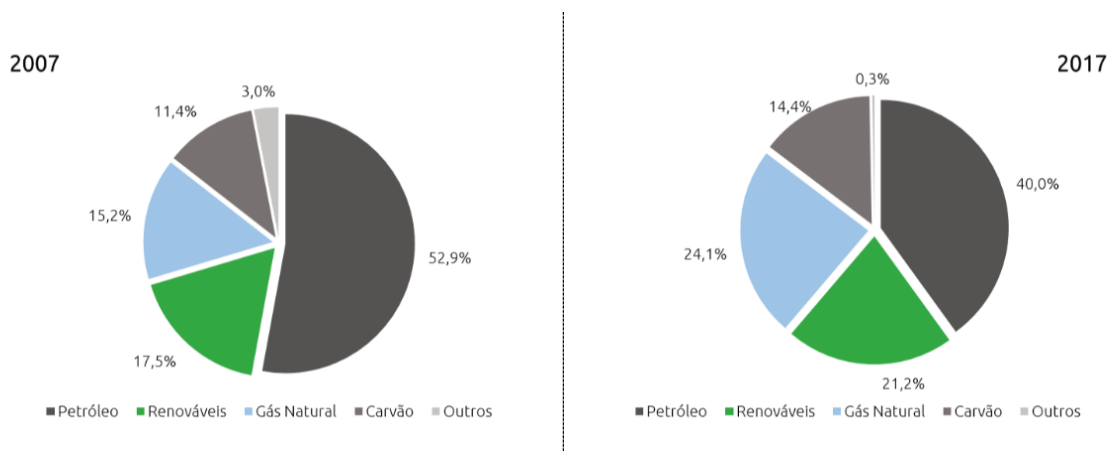


Figura 2.2 - Comparação da evolução do consumo total de energia primária em 2007 e 2017 em Portugal (ADENE, 2019).

Quanto ao consumo final bruto de energia, as energias renováveis participaram com um peso de 28,1 % em 2017, sendo o objetivo estabelecido para Portugal, em 2020, uma participação de 31 % (ADENE, 2019).

Portugal possui características únicas no que toca a fontes de energia renováveis. Na verdade, e como presente na Figura 2.3, em 2017, foi o quarto país da União Europeia com maior incorporação de energias renováveis na produção de energia elétrica, sendo as fontes hídrica e eólica os principais contributos para tal posição.

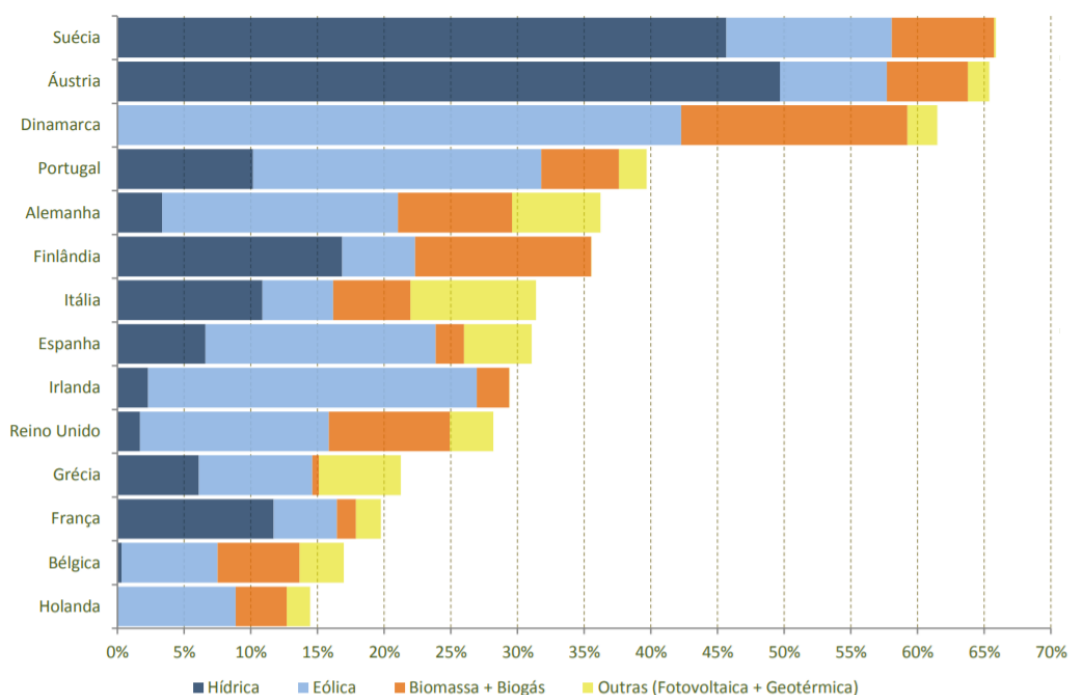


Figura 2.3 - Produção de energia elétrica de países europeus através de energias renováveis (DGEG, 2020).

Desta feita, a produção de eletricidade através das FER é maioritariamente proveniente da hídrica e da eólica, com cerca de 82 % do total. A produção de eletricidade proveniente da biomassa revela ser a segunda forma de energia renovável com mais peso, seguida da fotovoltaica e da geotérmica (DGEG, 2020).

De acordo com a Figura 2.4, de 2019 para 2020, constata-se uma subida de 4 % na produção de eletricidade de origem de fontes de energia renováveis, tendo a hídrica aumentado 12 %. De notar, a marcante quebra na produção de eletricidade através das FER nos anos de 2012 e 2017, devida às secas ocorridas nesses anos. Verifica-se, assim, uma das maiores desvantagens das energias renováveis, a sua variabilidade de disponibilidade e a sua dificuldade de armazenamento (DGEG, 2020).

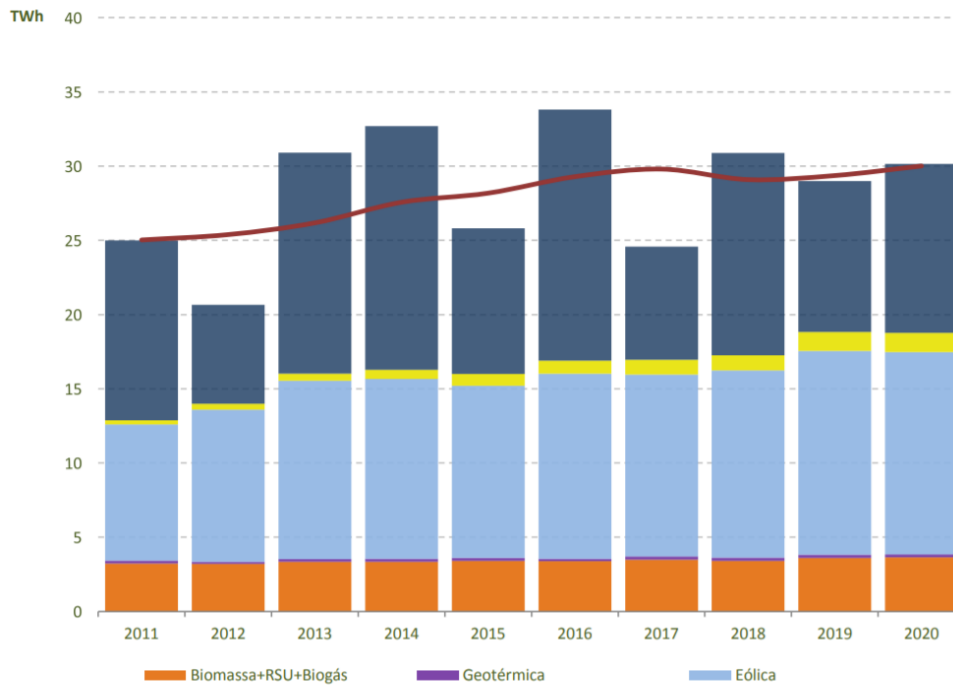


Figura 2.4 - Evolução temporal da produção de energia elétrica a partir de fontes de energia renováveis (DGE, 2020).

## 2.2 Avaliação dos recursos de biomassa

Apesar do peso da biomassa não ser tão significativo como o da hídrica e eólica, esta representa uma parcela cada vez maior da capacidade elétrica em todo o mundo. Para além da sua vasta disponibilidade, tanto em áreas rurais como urbanas, os recursos energéticos de biomassa são possuidores de uma vantagem em relação a todas as outras FER: o seu poder de armazenamento e posterior utilização, de acordo com a necessidade. Devido a todas estas características, e tendo em conta o seu elevado potencial de crescimento, algumas das mais recentes previsões, sugerem que a energia obtida através da biomassa poderá representar um terço do combinado total de energia do mundo até 2050 (Consult, 2020).

Analisando a Figura 2.5, verifica-se que cerca de 57 % da biomassa é aproveitada para a produção de eletricidade em centrais termoelétricas (cogeração incluída), tendo a sua utilização crescido 34 % nos últimos dez anos, neste mesmo setor. Em relação à produção de calor, a biomassa tem uma participação de 34 %, sendo maioritariamente explorada no setor residencial. Adicionalmente, cerca de 9 % da biomassa é exportada sob a forma de péletes e briquetes (ADENE, 2019).

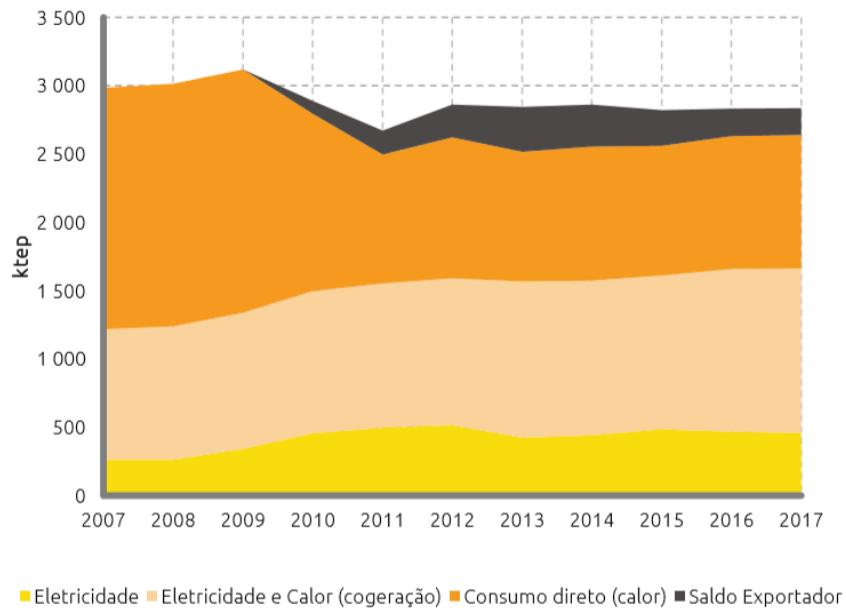


Figura 2.5 - Aplicações da biomassa (ADENE, 2019).

Focando na produção de calor em regime de cogeração (Figura 2.6), esta utiliza a biomassa como principal forma de energia primária, cuja contribuição corresponde a cerca de 60%. Mais uma vez, é notória a superação das FER em relação aos combustíveis fósseis, sendo que a utilização do petróleo para a cogeração tem sido inferior a 6%. Porém, esta desvalorização do petróleo é, também, devida à sua substituição pelo gás natural, cuja contribuição é cerca de 34% (ADENE, 2019).

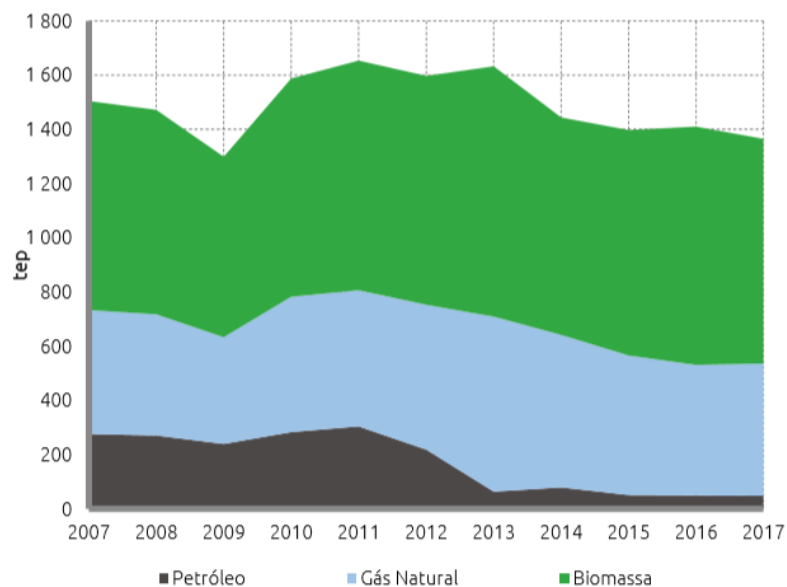


Figura 2.6 - Produção de calor em cogeração (ADENE, 2019).

Ainda que o aproveitamento da biomassa apresente um alto potencial de crescimento e um papel estratégico para o combate das alterações climáticas, existem, também, grandes quantidades de desperdício na geração de energia e em muitos processos de fabrico (Perea-Moreno et al., 2019). Paralelamente, é necessário estabelecer um equilíbrio entre o alto rendimento a curto prazo de biomassa e o seu respetivo lucro, e a sobrevivência a longo prazo de plantações industriais e dos ecossistemas que as cercam (Patzek e Pimentel, 2006).

Deste modo, tendo em conta a importância global assumida pela biomassa e a necessidade de assegurar o uso energético eficiente da mesma, este trabalho irá abranger o estudo da queima de alguns tipos de biomassa em leito fluidizado.

### 2.3 Avaliação dos recursos do carvão mineral

O carvão, combustível fóssil de elevado poder calorífico, é maioritariamente usado para obter energia fóssil através da sua combustão. Em termos de aplicabilidades, é de realçar o seu aproveitamento como fonte primária de calor em caldeiras industriais e a produção de eletricidade em centrais termoelétricas de carvão. Desta feita, e apesar do baixo rendimento global das centrais termoelétricas a carvão, 75 % do carvão mundial é utilizado na produção de eletricidade (Solar, 2019).

Embora haja uma clara predominância do petróleo e do gás natural em relação ao carvão, em Portugal, já mencionada na secção 2.1, o consumo do carvão como energia primária tem aumentado discretamente nos últimos anos, tal como se pode verificar na Figura 2.7 (ADENE, 2019).

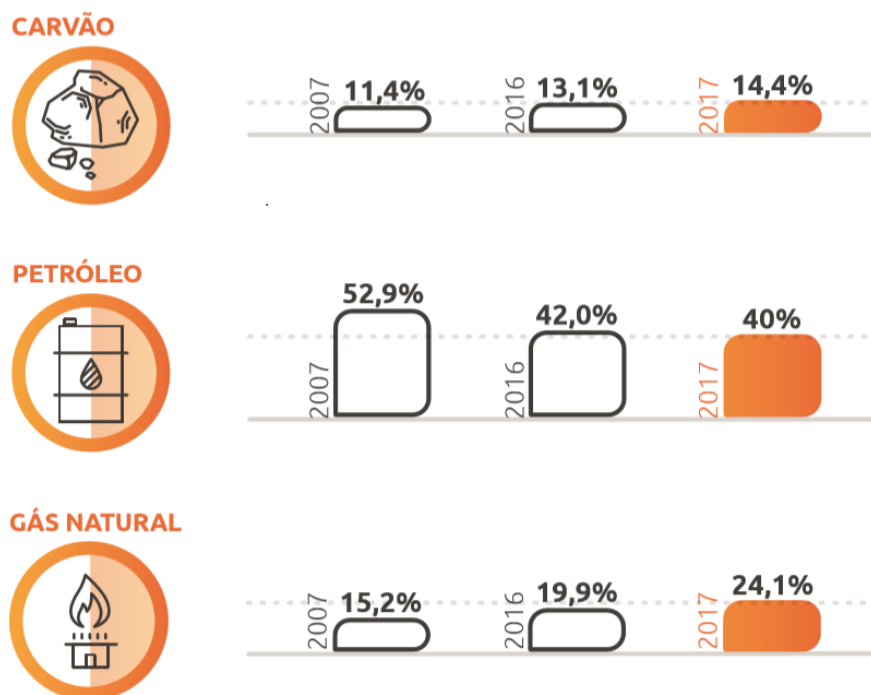


Figura 2.7 - Distribuição do consumo de energia primária (ktep) por formas de energia (ADENE, 2019).

Mundialmente, o mesmo acontece. Em 2018, o carvão apresentou uma recuperação significativa, tanto na sua produção (4,3 %), como no seu consumo (1,4 %). Este aumento teve como principais responsáveis a Ásia, a Índia e a China e é explicado pelo crescente uso de carvão no setor de energia (BP, 2019).

Apesar da presente época ser definida por um crescimento contínuo de fontes de energia renováveis, este mesmo crescimento não é suficiente para acompanhar o ritmo da demanda de energia atual. Através da Figura 2.8, verifica-se a contribuição crescente, não só das FER, mas também do carvão, na geração de energia mundial.

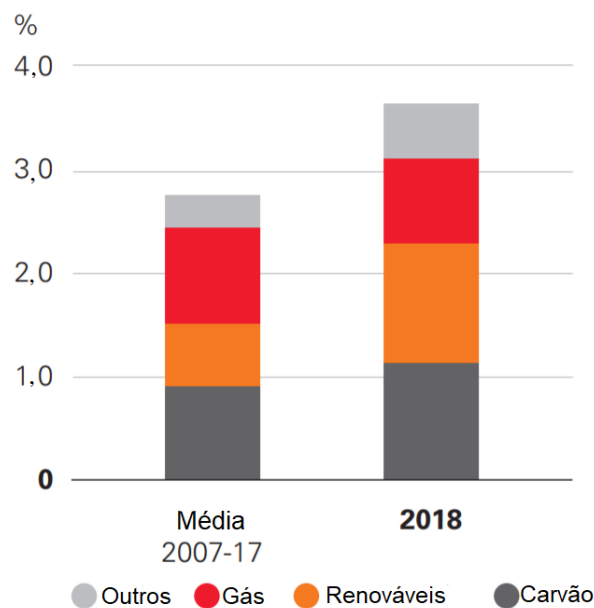


Figura 2.8 - Contribuição no crescimento na geração de energia (BP, 2019).

Visto isto, e destacando o poder do carvão no setor energético como combustível, é perceptível a limitação no ritmo da descarbonização, descarbonização essa tão necessária para a luta contra as alterações climáticas indesejadas (BP, 2019). Adicionalmente, a queima do carvão para a produção de energia é a principal fonte de emissões de dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) para a atmosfera. Deste modo, este trabalho irá incidir, também, na queima de carvões minerais em leito fluidizado dada à grande capacidade de retenção de  $SO_2$  através deste método (Tomé, 2011).

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

### 3 Combustão em Leito Fluidizado

#### 3.1 Considerações iniciais

Conforme designado por Pinho (2016), o termo combustão é descrito por uma combinação química rápida de oxigênio com um combustível, sendo, portanto, uma reação de oxidação. É um fenômeno complexo, sendo estudado por três grandes ramos da ciência: a Química, a Termodinâmica e a Mecânica dos Fluidos. Já El-Mahallawy e Habik (2002), definem a combustão como uma reação exotérmica rápida que liberta uma energia térmica substancial e com chamas a partir das reações de combustão, tendo a especial capacidade de se propagar através de um meio adequado. Esta propagação é resultado de um forte acoplamento das reações com o processo de transporte molecular.

A relevância da combustão no desenvolvimento energético é imensurável. Porém, grande parte dos processos de combustão tradicionais apresentam não só baixos rendimentos energéticos, como também fracos desempenhos ambientais. Torna-se, então, necessária a procura de novas tecnologias de combustão e de novos combustíveis, de forma a diminuir o impacto ambiental indesejado, a melhorar os rendimentos e a reduzir os custos de todo o processo da combustão (Beça, 2011).

As técnicas de combustão de combustíveis sólidos, utilizadas à escala industrial, encontram-se genericamente distribuídas em três grandes grupos: combustão em leito fixo, combustão de combustíveis pulverizados e combustão em leito fluidizado (Araújo, 2008).

De modo a alcançar os requisitos para uma boa combustão, dos quais se destacam o tempo, temperatura e turbulência, a utilização de leitos fluidizados é a mais adequada. Efetivamente, a tecnologia de queima em leito fluidizado tem vindo a ser desenvolvida de acordo com as necessidades da indústria tendo as suas principais aplicações voltadas para a conversão energética, geração de calor e, finalmente, indústria química e farmacêutica. A queima de carvões e coques é uma das maiores aplicabilidades desta técnica (Bianchi, 2018). Porém, a combustão em leito fluidizado é também utilizada em técnicas como a desumidificação de sólidos, adsorção, reações de síntese e, por fim, biofluidização (Kunii e Levenspiel, 1991). Os reatores usados para a combustão em leito fluidizado variam na sua dimensão e podem existir em unidades relativamente pequenas ou em instalações de produção elétrica de centenas de MWe. Na Figura 3.1, é apresentada a evolução da tecnologia de combustão em leitos fluidizados circulantes (LFC) e em leitos fluidizados borbulhantes (LFB) ao longo dos últimos 30 anos, no que se refere ao número de reatores instalados a nível mundial.

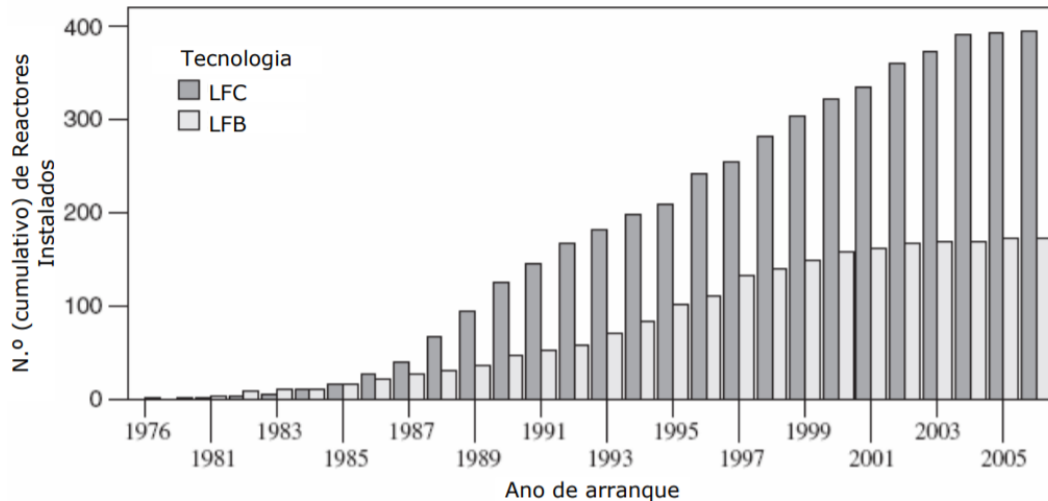


Figura 3.1 - Evolução do número de reatores instalado por LFC e LFB a nível mundial (Araújo, 2008).

Como demonstrado na Figura 3.2, os sistemas de combustão em leito fluidizado baseiam-se, fundamentalmente, na circulação ascendente de um fluido (gasoso) através de um leito de partículas sólidas inertes (areia ou cinzas, normalmente de 0,5 a 1 mm de diâmetro), a uma velocidade que fomente a sua separação e sustentação (Tomé, 2011).

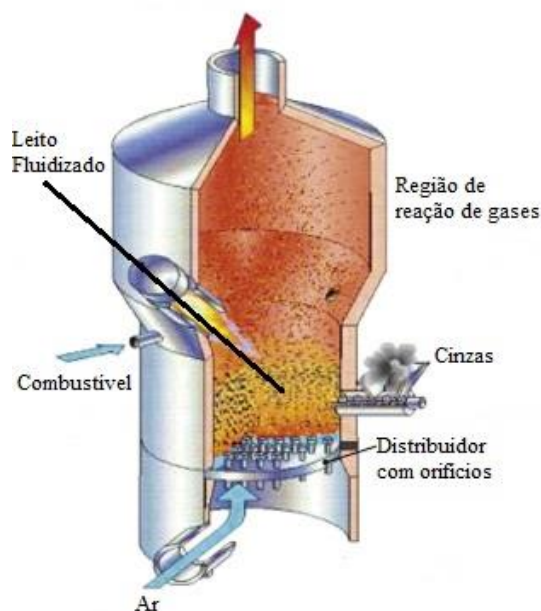


Figura 3.2 - Esquema geral da fluidização.

A velocidade mínima a que ocorre este fenómeno designa-se por velocidade mínima de fluidização e é a principal responsável pela menor ou maior eficiência da combustão. Se, por um lado, abaixo desta velocidade o leito não fluidiza, por outro lado, se a velocidade for muito superior à mínima, os sólidos poderão ser descarregados para fora do leito (Tomé, 2011). De

um modo geral, de acordo com Saxena e Jotshi (1994), este tipo de regime é caracterizado pelas diferentes relações entre a velocidade superficial do ar de fluidização  $U$  e a velocidade mínima de fluidização  $U_{mf}$ .

A massa de combustível presente numa instalação em leito fluidizado constitui menos de 1 a 3 % em peso do total de sólidos do leito, sendo o restante dos sólidos constituído por areia, cinzas provenientes do combustível ou outros materiais não combustíveis. Por este motivo, as partículas do combustível inserido no equipamento são rapidamente dispersas na grande massa de sólidos do leito, elevando prontamente a temperatura do combustível acima da temperatura de ignição, sem que ocorra uma queda significativa da temperatura do leito (Basu, 2006). Estas condições de excelente mistura entre o combustível e as partículas do leito propiciam a combustão completa com pouco excesso de ar, reduzindo o volume dos gases de combustão, e potenciam a transferência de calor e massa no leito. De notar que em leitos fluidizados, a combustão deve ser mantida a baixas temperaturas, entre 650 e 900 °C, devido à possível ameaça de sinterização do material do leito (Mateus, 2019).

Do mesmo modo, de acordo com Beça (2011), a tecnologia de queima em leito fluidizado impede a existência de gradientes de temperatura, de pontos muito ativos ou de regiões estagnadas no leito, proporcionando um maior contacto superficial entre as partículas sólidas e o fluido, intensificando a transferência de calor e de massa. Para além disso, trata-se de uma técnica que permite queimar, com elevada eficiência, uma grande variedade de combustíveis sólidos, dos quais se destacam combustíveis ditos de menor qualidade. Dentro destes, encontram-se os combustíveis possuidores de um elevado grau de humidade e teores em cinza, combustíveis de grande heterogeneidade e combustíveis que possam emitir substâncias poluentes. Consequentemente, a utilização de queima em leito fluidizado mostra ser uma tecnologia limpa em termos de emissões de CO<sub>2</sub>, emitindo ainda baixas quantidades de poluentes. Na verdade, este tipo de combustão tem a capacidade de retenção de SO<sub>2</sub> através do uso de adsorventes (calcário) diretamente no leito, evitando, assim, o requisito de dispendiosos equipamentos de dessulfurização dos gases de exaustão e, também, a vantagem do controlo de emissões de óxidos de azoto (Pinho, 1984).

A par das vantagens mencionadas, Mateus (2019) refere também que:

- A camada de areia fluidizada no fundo da fornalha ajuda a manter condições de operação estáveis;
- A mistura de areia quente e cinzas seca e volatiliza o combustível eficazmente. Os voláteis são posteriormente comburidos acima do leito com a passagem do ar secundário;
- Toda a energia disponível no combustível pode ser utilizada para manter a temperatura de combustão, sem perdas de radiação para as paredes.

Por outro lado, algumas desvantagens são apontadas:

- Sendo que a combustão é mantida a baixas temperaturas, esta tecnologia apresenta um baixo potencial exergético.
- Necessita de um longo período de aquecimento (8 a 15 horas) com um sistema de aquecimento secundário;

- São necessários sistemas de precipitação de cinza eficazes e sistemas de limpeza da fornalha devido às grandes quantidades de poeira nos gases de combustão;
- Custos de operação são mais elevados por causa do elevado consumo elétrico (ventiladores de compressão elevada), da reposição de material do leito, que é arrastado com as cinzas e dos custos de manutenção devido à erosão provocada pelas partículas. Há ainda problemas associados à retirada de escória e material sinterizado da grelha;
- Investimento inicial muito elevado, sendo apenas proveitoso para sistemas a partir de 20 MW.

### 3.2 Princípio de funcionamento

Um leito de inertes fluidiza quando a velocidade do gás que passa por ele é tal que a força de arrasto iguala o peso aparente das partículas sólidas. Deste feita, na Figura 3.3 encontram-se os variados regimes de fluidização em função do aumento da velocidade do gás (Kunii e Levenspiel, 1991; Mateus, 2019).

Começando pela Figura 3.3 (a), nesta está esquematizado um recipiente com areia no seu interior, areia essa que faz com que o recipiente esteja cheio até à altura  $L$ . Este mesmo recipiente contém o fundo perfurado, por onde é insuflado um fluido líquido ou gasoso. Sendo reduzido o caudal de fluido, as partículas existentes no leito permanecem fixas e o fluido escoia através dos espaços entre as partículas, sem interferir na disposição do leito, continuando a altura do leito igual à altura inicial,  $L$ . Chama-se a esta fase, leito fixo, e nesta mesma fase a força de arrasto exercida pelo fluido que escoia através do leito é menor que o peso aparente das partículas, não ocorrendo, por isso, a movimentação destas (Beça, 2011).

Segundo Zhang et al. (2005), é possível realizar a previsão matemática da perda de carga num leito fixo através da equação de *Ergun*, considerando que, num leito fixo, a perda total de energia é a soma das perdas viscosa e cinemática. Assim sendo, a perda de carga friccional  $\Delta p_{fr}$  através de um leito fixo de comprimento  $L$ , contendo partículas de diâmetro  $d_p$  pode ser calculada conforme a equação 3.1 (Kunii e Levenspiel, 1991).

$$\frac{\Delta p_{fr}}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu U}{(\Phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho U^2}{\Phi_s d_p} \quad (3.1)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito fixo,  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido de fluidização,  $U$  é a velocidade superficial do fluido,  $\Phi_s$  é a esfericidade de uma partícula,  $d_p$  é o diâmetro médio das partículas do leito e  $\rho$  é a massa específica do fluido.

Se o caudal de fluido aumentar, as partículas de areia começam por agitar-se em redor de um ponto médio e com um aumento ainda maior de caudal de fluido, as partículas do leito ficam suspensas na corrente ascendente de fluido. Consequentemente, a velocidade superficial do gás atinge um valor crítico: a velocidade mínima de fluidização  $U_{mf}$ . Para condições mínimas de fluidização, a perda de carga é calculada através equação 3.2 (Kunii e Levenspiel, 1991).

$$\frac{\Delta p_b}{L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho)g \quad (3.2)$$

Esta velocidade mínima de fluidização é encontrada ao combinar as equações 3.1 e 3.2, obtendo-se, então, a equação 3.3.

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_s} \left( \frac{d_p U_{mf} \rho}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_s^2} \left( \frac{d_p U_{mf} \rho}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 (\rho_s - \rho)g}{\mu^2} \quad (3.3)$$

Nesta fase, a força de arrasto iguala-se ao peso aparente das partículas, alcançando-se um estado de fluidização dito incipiente, ver Figura 3.3 (b); a altura do leito aumenta para  $L_{mf}$  e a superfície livre do leito permanece plana (Mateus, 2019).

Quando o caudal do fluido ultrapassa o caudal correspondente à fluidização incipiente, o comportamento do leito irá diferir de acordo com o tipo de fluido. Se o fluido for líquido, estando presente um sistema do tipo líquido-sólido, este aumento de caudal acima da fluidização mínima resulta numa expansão suave e progressiva do leito, atingindo-se a altura  $L_f$ , como se pode visualizar na Figura 3.3 (c). Instabilidades brutas do fluxo são amortecidas e não são observadas heterogeneidades. Este tipo de leito é definido como leito homogeneamente fluidizado ou particulado. Por outro lado, em sistemas gás-sólido o leito torna-se instável e o movimento das partículas vigoroso, ocasionando a formação de bolhas, como representado na Figura 3.3 (d). Atinge-se a fase de leito borbulhante. Neste caso, é possível comparar esta fase com a superfície livre de um líquido em ebulição, onde bolhas se formam na base, coalescem durante a subida e eclodem na superfície do leito. O regime turbulento, Figura 3.3 (e), é atingido com um incremento adicional da velocidade. Neste regime, a superfície do leito não apresenta um limite definido e as partículas movimentam-se de forma turbulenta. Por fim, quando a força de arrasto supera o peso aparente das partículas, estas são transportadas pneumáticamente, Figura 3.3 (f). O transporte pneumático não apresenta zonas definidas de leito, estando as partículas sólidas distribuídas homogeneamente por todo o reator (Kunii e Levenspiel, 1991; Mateus, 2019).

Como já mencionado, na fase de leito borbulhante ocorre a formação de bolhas gasosas. A forma destas pode ser esférica, tipo cogumelo ou tubular (*slug*) (Davidson e Harrison, 1963).

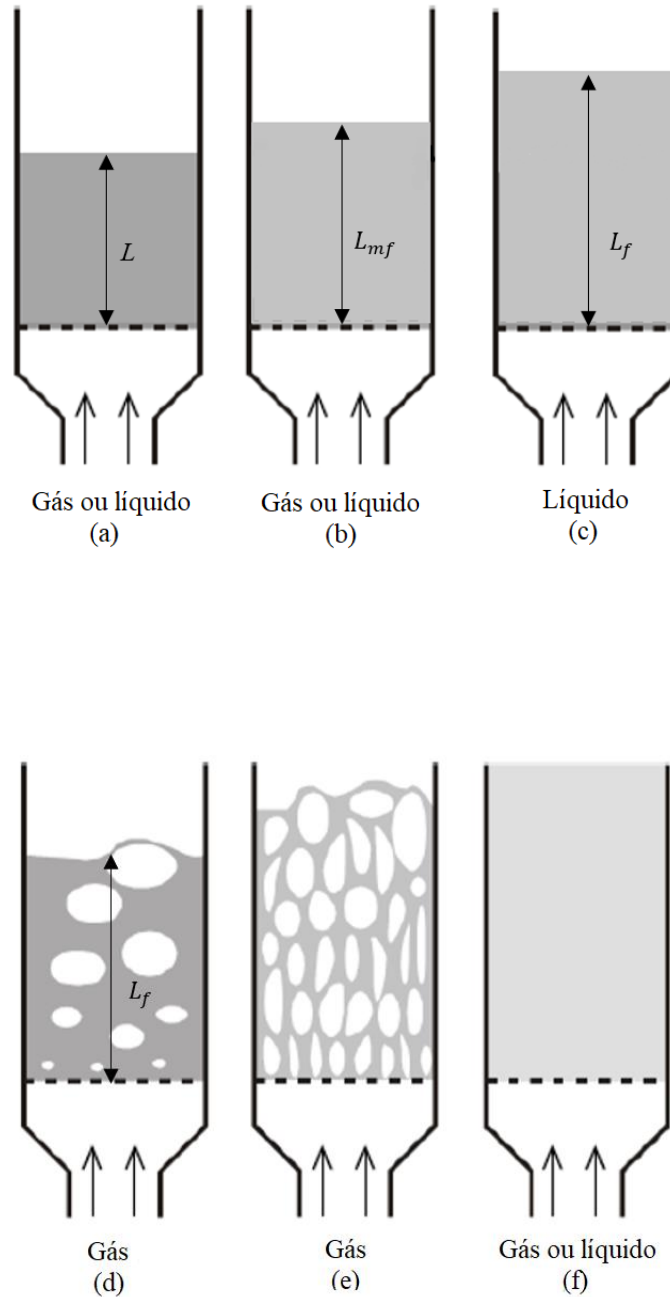


Figura 3.3 - Regimes de fluidização: (a) - Leito fixo; (b) - Fluidização incipiente; (c) - Fluidização particulada; (d) - Fluidização borbulhante; (e) - Fluidização turbulenta; (f) - Transporte pneumático (Kunii e Levenspiel, 1991; Mateus, 2019).

As bolhas formam-se na base, junto aos orifícios do distribuidor do leito fluidizado, e começam a subir nesse mesmo leito na direção vertical. Inicialmente, o número de correntes verticais de

bolhas é igual ao número de orifícios do distribuidor, estando as correntes verticais de bolhas alinhadas com os orifícios que as geram. Posteriormente, um pouco acima da base, as bolhas coalescem aos pares e, conseqüentemente, o número de correntes verticais de bolhas diminui para metade. Para que este fenômeno de aglutinação de duas correntes verticais diferentes aconteça, é necessário que além do movimento ascendente já referido, também exista um movimento no plano horizontal (Beça, 2011).

No momento em que as bolhas se formam na base, estas possuem uma forma esférica, tal como mostrado na Figura 3.4 (a). De seguida, começam a subir numa corrente ascendente através do leito das partículas, adotando uma forma semiesférica, Figura 3.4 (b). Quanto maiores forem as bolhas, mais a sua forma se aproxima da semiesférica e menor é a relação entre  $h$  e  $d$ .

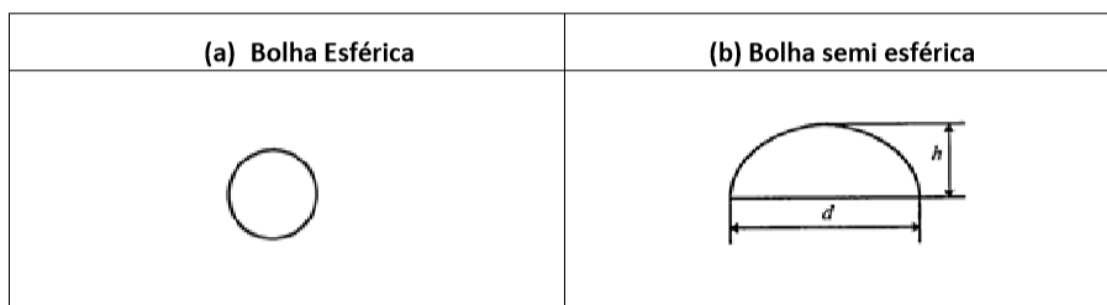


Figura 3.4 - Formas esféricas de uma bolha gasosa (Beça, 2011).

Para um determinado leito, o tamanho da bolha aumenta à medida que a velocidade de fluidização ou a altura do leito são aumentadas. Assim, se o reator for pequeno em seção transversal e profundo, a bolha poderá aumentar para um tamanho comparável ao diâmetro ou largura do reator. Neste caso, surgem as bolhas tubulares e este fenômeno é conhecido como *slugging*. Porém, esta situação não ocorre em todos os reatores. Uma condição necessária para a formação de bolhas tubulares é que o tamanho máximo estável da bolha seja superior a 0,6 vezes o diâmetro do leito. Paralelamente, aquando o fenômeno de *slugging*, a queda de pressão no leito flutua rapidamente e a transição de leito borbulhante para leito turbulento não se dá de imediato (El-Mahallawy e Habik, 2002). Devido ao seu tamanho, as bolhas tubulares ao atingirem a superfície livre do leito, eclodem e lançam uma grande quantidade de finos para fora do reator. Desta feita, a perda de partículas pode tornar-se num inconveniente (Beça, 2011).

Para uma estimativa da qualidade da fluidização, o diagrama representativo da queda de pressão no leito em função da velocidade de fluidização é bastante útil. A Figura 3.5 mostra os regimes de fluidização caracterizados pela perda de pressão no leito em função da velocidade de fluidização. Para caudais relativamente baixos em leito fixo, a queda de pressão é aproximadamente proporcional à velocidade do fluido, conforme indicado pela equação 3.1 mencionada anteriormente, atingindo-se, geralmente, um  $\Delta p_{máx}$  ligeiramente superior à pressão estática do leito. Com o aumento adicional da velocidade do fluido, dá-se uma diminuição da queda de pressão para a pressão estática do leito, conforme determinado pela equação 3.2, estando caracterizado o regime de fluidização incipiente. Para velocidades superiores à fluidização mínima, passa-se para o leito borbulhante e, apesar do aumento de caudal, a queda de pressão permanece praticamente inalterada. Nas situações em que o fenômeno *slugging* ocorre, são observadas grandes variações na pressão com aumento da

velocidade do fluido. Atingindo a fluidização turbulenta, as oscilações na queda de pressão do leito diminuem devido ao desaparecimento das grandes bolhas e espaços vazios (Kunii e Levenspiel, 1991; Anjos, 2017).

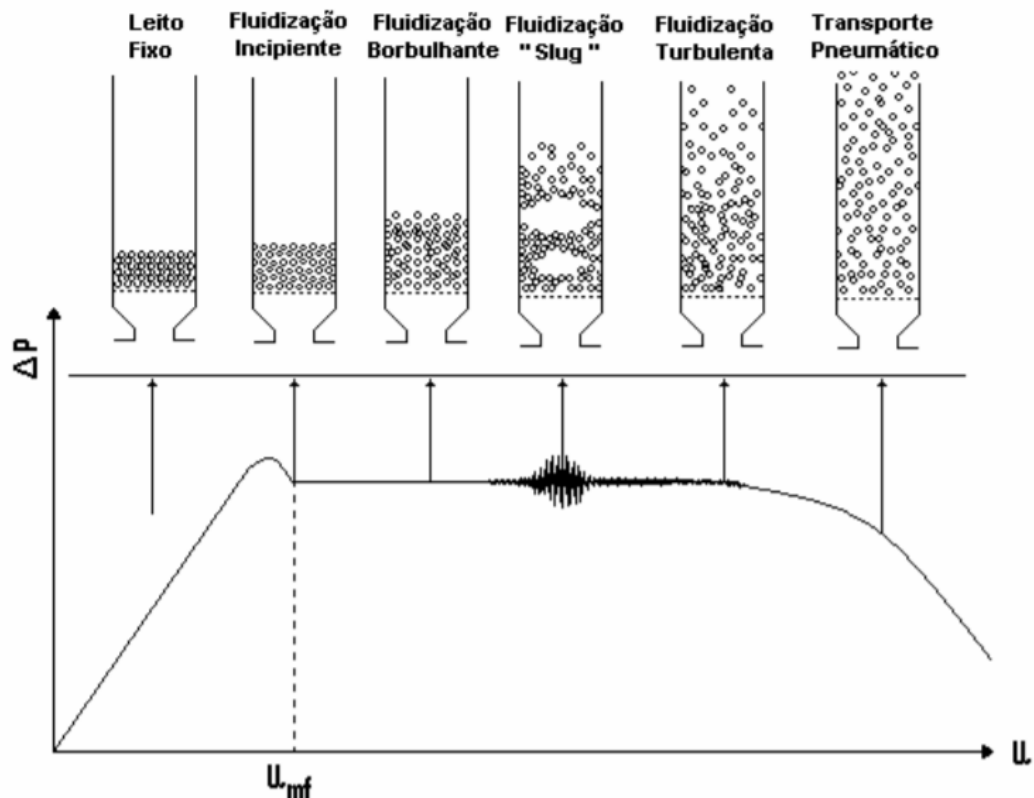


Figura 3.5 - Perda de carga do leito em função da velocidade de fluidização (Anjos, 2017).

### 3.3 Sistemas de combustão em leito fluidizado

Os sistemas de combustão em leito fluidizado são caracterizados de acordo com a velocidade de fluidização utilizada e dividem-se em dois grandes grupos (Belgiorno et al., 2003):

- Leitos borbulhantes;
- Leitos circulantes.

Na Figura 3.6 encontram-se representados esquematicamente estes dois sistemas.

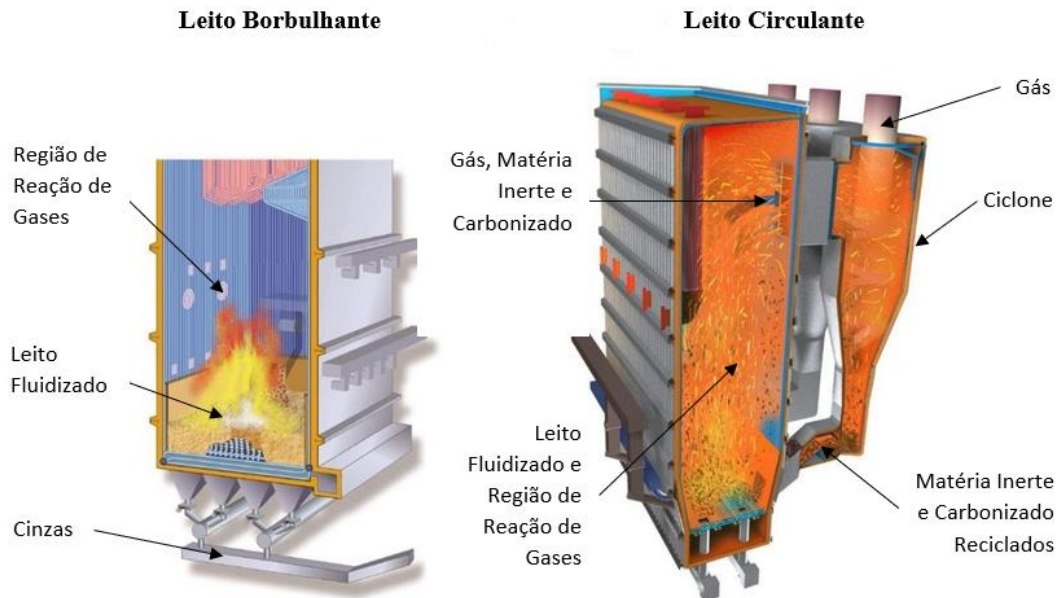


Figura 3.6 - Sistemas de combustão em leito fluidizado (Adaptação de Belgiorno et al. (2003)).

Dentro dos equipamentos que operam com a tecnologia de fluidização, o leito fluidizado borbulhante começou por ser o mais usado, tendo sido superado pelo leito fluidizado circulante a partir de meados de 1980. O leito fluidizado borbulhante é interessante para pequenas e médias capacidades térmicas, sendo mais utilizado em instalações de capacidade inferior a 25 MW (Pérez, 2016). Este é caracterizado por uma baixa velocidade de fluidização, tipicamente entre 1 e 2 m/s e, de acordo com Avedesian e Davidson (1973), apresenta uma relação de  $U/U_{mf}$  que pode chegar até 5. Nos leitos borbulhantes, é notória uma clara distinção entre o leito e o gás, existindo uma fase densa (emulsão de sólidos e gás) e uma fase gasosa (bolhas). O ar é fornecido através de um distribuidor com furos localizado na base do leito, de forma a ocorrer uma distribuição uniforme do caudal de ar por toda a secção do queimador, contribuindo para a prevenção de zonas de sobreaquecimento indesejáveis. Este caudal de ar atravessa o leito em forma de bolhas, justificando o termo de leito borbulhante. O material do leito é, normalmente, areia de sílica entre 0,5 e 1 mm e a temperatura do mesmo encontra-se entre 650 e 900 °C (Mateus, 2019). As partículas de combustível a queimar são introduzidas no leito, acima ou abaixo do seu nível (designado por superfície livre), espalhando-se rapidamente pela zona de fase densa. De seguida, são aquecidas até à temperatura existente no meio difásico, ocorrendo uma rápida desvolatilização das respetivas partículas. A queima da maioria dos voláteis decorre acima da superfície livre, ao passo que a matéria sólida carbonosa é comburida no interior do leito (Marques, 2007).

No que concerne as vantagens de utilização de combustores de leito fluidizado borbulhante, destacam-se a flexibilidade na utilização de combustíveis, incluindo carvões de alta cinza (60-70 %) e baixo teor de material volátil (menor que 1 %) e a flexibilidade na granulometria (< 80 mm) e humidade das partículas de combustível, o que implica uma menor despesa na sua

preparação. A pouca utilização de partes móveis na instalação gera uma grande robustez e, para além disso, a reposição de material é pequena, comparando com outros sistemas. A combustão em leito fluidizado borbulhante é caracterizada pela sua alta eficiência de combustão e pelas baixas emissões de  $\text{NO}_x$  devido às baixas temperaturas de operação. Por outro lado, como principais desvantagens sublinha-se a erosão na zona de alta densidade de partículas, o elevado consumo elétrico apesar do caudal de ar baixo e a necessidade de uma boa uniformidade na dispersão do combustível no leito, o que exige múltiplos alimentadores para unidades de maior porte (Rosendahl, 2013; Bianchi, 2018).

Passando para a combustão em leitos circulantes, esta é somente usada em instalações de capacidade superior a 30 MW e apresenta altas velocidades superficiais de fluidização, entre os 5 e os 10 m/s, e baixas velocidades mínimas de fluidização. Neste sistema não existe uma distinção entre fase gasosa e sólida, as partículas de areia são mais pequenas, na ordem dos 0,2 a 0,4 mm de diâmetro e a temperatura do leito é superior à temperatura em leito borbulhante, encontrando-se entre os 750 e 900 °C (Mateus, 2019). Nos leitos fluidizados circulantes, as partículas de combustível são queimadas numa coluna vertical, na presença de inertes. As partículas são arrastadas com o gás que se encontra a elevada velocidade. Devido a esta elevada velocidade, o leito expandido ocupa todo o reator e uma fração de areia e carvão é transportada para fora do reator juntamente com a corrente de gás (Belgiorno et al., 2003). Desta feita, as partículas sólidas que chegam à saída do reator são separadas do gás, por meio de ciclones, sendo inseridas novamente no leito (Marques, 2007).

Esta recirculação das partículas sólidas aumenta o período de queima do combustível, melhorando a eficiência da combustão. Ademais, a grande turbulência do escoamento que este tipo de sistema acarreta, melhora a transferência de calor e leva a uma distribuição homogênea da temperatura do leito, propiciando uma combustão estável. Esta mesma temperatura do leito, já realçada como elevada, é controlada por permutadores de calor externos que arrefecem a areia reintroduzida no reator. Porém, e focando nas desvantagens desta tecnologia, o seu tamanho superior e conseqüente custo pode ser um entrave, bem como a necessidade de sistemas de remoção de poeira e de pré-tratamento das partículas de combustível, devido às suas limitações de tamanho (< 40 mm) (Mateus, 2019).

Para além de serem caracterizados de acordo com a velocidade de fluidização utilizada, os leitos fluidizados podem ser, também, categorizados segundo a pressão de operação:

- Leitos fluidizados atmosféricos;
- Leitos fluidizados pressurizados.

Começando pelos leitos fluidizados atmosféricos, estes são maioritariamente usados para a produção de vapor ou de calor. A combustão realiza-se num “banho” de inertes, entre 700 e 1000 °C. Estas baixas temperaturas de queima impedem a fusão de cinzas e inibem a formação de dióxido de enxofre. Complementarmente, apresentam boas taxas de transferência de calor devido às elevadas áreas de contacto existentes entre as partículas constituintes do leito e o renovado contacto destas com as paredes do leito. Por último, uma vantagem adicional da sua utilização reside na insensibilidade ao tipo e qualidade de combustível, possibilitando o emprego de combustíveis com elevados teores em cinza e impurezas (Pinho, 1984; Pinto, 1990)

No que diz respeito aos leitos fluidizados pressurizados, a sua queima processa-se a pressões absolutas entre os 6 e 10 bar e, para além das vantagens enunciadas para os leitos atmosféricos, apresentam ainda maiores taxas de transferência de calor. Sendo que neste tipo de leitos a pressão empregue é elevada, a oxidação de CO é acelerada e, por isso, a queima pode ser operada a temperaturas mais baixas. Consequentemente, as emissões de NO<sub>x</sub> são ainda mais baixas (Pinho, 1984; Pinto, 1990)

Quanto aos modos de operação, a queima em leito fluidizado pode ser feita por:

- Queima em contínuo;
- Queima de cargas individuais.

Nas instalações industriais é usual empregar a queima em contínuo. Esta técnica é aplicada na produção e controlo de poluentes, bem como no estudo de distribuição de tamanho de partículas. Nos ensaios de demonstração e de teste de novos combustíveis é, também, conveniente o funcionamento em contínuo. À escala laboratorial estuda-se, frequentemente, a queima de cargas individuais. Esta técnica é pertinente para a determinação dos parâmetros controladores da queima de partículas individuais (Pinho, 1984).

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

## 4 Queima de Carvões Minerais em Leito Fluidizado

A combinação única entre uma temperatura de combustão uniforme, uma elevada taxa de transferência de calor e uma baixa emissão de poluentes, fazem da combustão de carvões em leito fluidizado um método atraente, podendo ser aplicada em centrais elétricas ou em caldeiras (Basu et al., 1975).

Segundo Chakraborty e Howard (1978), a combustão do carvão depende de vários parâmetros:

- Tamanho, porosidade e temperatura da partícula de carvão;
- Tamanho da partícula inerte constituinte do leito;
- Velocidade superficial de fluidização;
- Geometria do leito;
- Temperatura dos gases;
- Teor de voláteis do carvão.

Na combustão, os carvões passam por etapas de aquecimento, desumidificação, pirólise, queima dos voláteis e queima do resíduo sólido carbonoso.

Uma partícula de carvão, após ser introduzida numa fornalha, passa por uma fase de aquecimento, onde existe troca de calor com o meio através de processos de convecção e radiação, e uma conseqüente libertação de humidade. Com este contínuo aquecimento, a partícula de carvão desintegra-se irreversivelmente, ocorrendo uma decomposição térmica denominada de pirólise. Esta acarreta uma libertação de matérias voláteis e uma formação de um resíduo sólido carbonoso, o coque. A pirólise toma duas designações de acordo com a finalidade da decomposição térmica. Se o objetivo é produzir resíduo sólido carbonoso, o processo é conhecido como carbonização. Por outro lado, se a produção de matéria volátil, normalmente combustível, for o propósito final, o processo designa-se por gaseificação. Após a pirólise, os voláteis libertados afastam-se rapidamente da partícula, queimando longe desta e atuando no sentido de dificultar a difusão de oxigénio para a sua superfície. De salientar que a pirólise e combustão dos voláteis ocorrem, principalmente, no topo do leito. Em seguida à queima dos voláteis, fase essa de curta duração, dá-se a combustão da partícula do coque. Ao longo da sequência destes processos, desde o aquecimento inicial até à combustão do resíduo sólido carbonoso, a partícula de carvão pode experimentar fragmentação devido a choques térmicos e à fragilização estrutural pelo aumento de porosidade (Pinho, 2011).

Para o estudo da queima de carvões minerais em leito fluidizado, primeiramente, irar-se-á proceder a uma pequena abordagem sobre o carvão mineral e as suas propriedades. Em seguida, ir-se-á debruçar no mecanismo de queima do coque (carvão mineral já carbonizado).

### 4.1 Carvão mineral

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido que pode ser descrito como uma rocha sedimentar formada a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Devido a um contínuo aumento de pressão e temperatura em ambientes sem contacto com o ar, a matéria vegetal já subterrada perde oxigénio e hidrogénio e, por outro lado,

é enriquecida em carbono. Quanto mais intenso for o aumento de pressão e temperatura a que a matéria vegetal é submetida, e quanto mais longo for o processo, mais elevado será o grau de carbonização e maior será a qualidade do carvão (Corá, 2006).

Ao longo deste processo, e como consequência das ações geológicas que provocam modificações nas suas propriedades físicas e químicas, a matéria vegetal passa por vários estágios de decomposição. Quimicamente, ocorrem alterações complexas na estrutura vegetal com perdas de humidade, óxidos de carbono e metano. Fisicamente, ocorrem, sobretudo, mudanças na cor (escurecimento), na dureza e na resistência (Pires, 2016).

Passando para a extração do carvão mineral, esta pode ser feita subterraneamente ou a céu aberto. A opção por uma ou outra modalidade depende, basicamente, da profundidade e do tipo de solo sob o qual o minério se encontra. Se a camada que cobre o carvão é estreita ou o solo não é apropriado à perfuração de túneis, a opção é a extração a céu aberto. Se, pelo contrário, o mineral está em camadas profundas, há a necessidade da construção de túneis e, por isso, a extração é feita subterraneamente. A produtividade das minas a céu aberto é superior à das lavras subterrâneas. No entanto, de acordo com o World Coal Institute (WCI), 60 % da oferta mundial de carvão mineral é extraída por meio da mineração subterrânea (Aneel, 2008).

O carbono é o principal composto do carvão mineral, apresentando um teor de 55 a 95 % (m/m), fazendo, portanto, com que haja tipos de carvão mineral mais ou menos ricos em carbono. Como já mencionado, o teor de carbono é o que define a maturidade geológica do mineral e, consequentemente, a sua qualidade. Para além de carbono, neste combustível fóssil, podem ser também encontrados enxofre, azoto, oxigénio e hidrogénio. Assim sendo, a qualidade do carvão mineral aumenta com o aumento do carbono e diminui com o aumento do hidrogénio e oxigénio. Por sua vez, quanto melhor for a qualidade do carvão, menor a sua reatividade, nomeadamente porque alguns componentes menores da cinza poderão ter efeitos catalíticos notáveis (Ahamed et al., 2019).

Existem quatro grandes tipos de carvão mineral conhecidas como lenhite, carvão subbetuminoso, carvão betuminoso (ou hulha) e antracite. Estes dividem-se em carvões de baixa qualidade com baixo teor de carbono e em carvões compactos com alto teor de carbono, como mostrado na Figura 4.1. Nesta mesma figura podem ser observados, para além dos tipos de carvão existente, as respetivas reservas mundiais e as suas aplicações (Aneel, 2008).

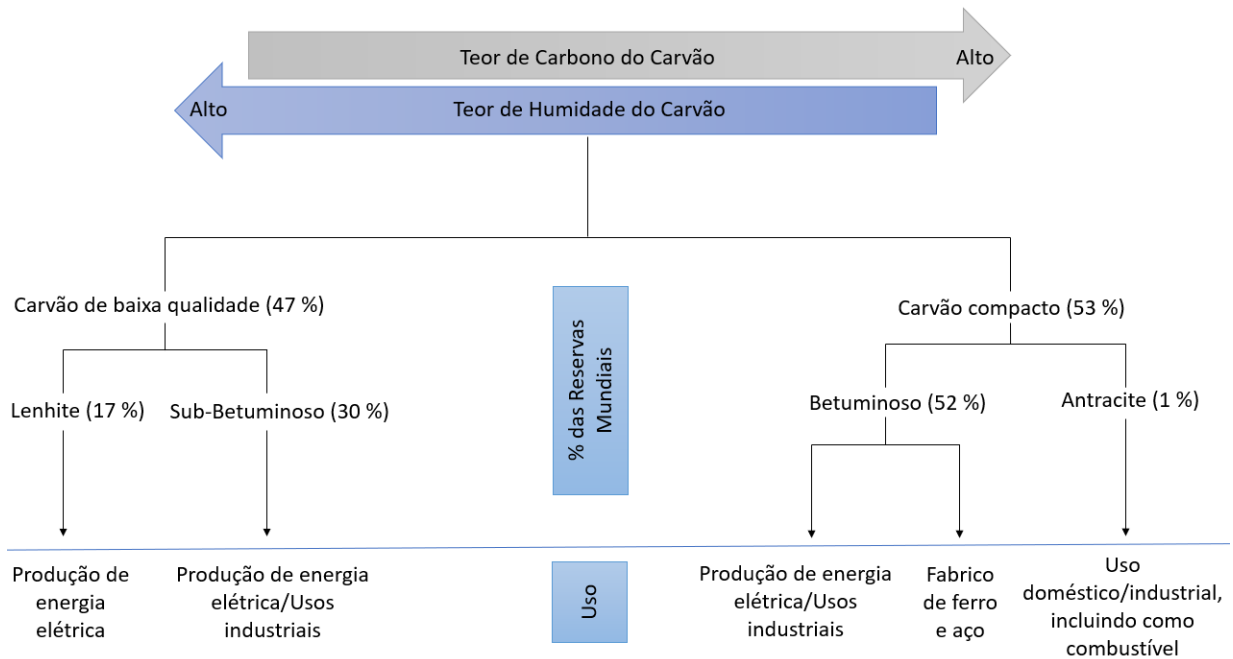


Figura 4.1 - Tipos de carvão, reservas e usos (Aneel, 2008).

A matéria volátil do carvão mineral é composta por uma grande variedade de hidrocarbonetos, hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor de água. A volatilidade do carvão tem uma enorme influência no processo de carbonização, no que se refere à pressão de operação, representando uma propriedade de grande importância para o controlo do processo de carbonização. Por este motivo, os carvões podem ser classificados de acordo com o teor de matéria volátil (Pires, 2016):

- Baixa volatilidade – pressões de operação entre 10342 e 17237 Pa;
- Média volatilidade – pressões de operação entre 17237 e 103421 Pa;
- Alta volatilidade – pressões de operação superiores a 103421 Pa.

É de salientar que a volatilidade do carvão diminui com a sua maturidade (Ahamed et al., 2019).

Na Tabela 4.1, encontram-se as percentagens de carbono fixo e de matéria volátil em cada um dos carvões minerais referidos.

Tabela 4.1 - Percentagens de carbono fixo e de matéria volátil em carvões minerais (Ahamed et al., 2019).

	% de Carbono Fixo	% de Matéria Volátil
Lenhite	25-30	>37
Carvão sub-betuminoso	30-57	10-37
Carvão betuminoso	50-70	10-37
Antracite	>75	<10

No que concerne o poder calorífico, começando pela lenhite, este tipo de carvão está subdividido em dois grupos (Corá, 2006):

- Lenhite A com *PCI* igual ou maior que 14650 kJ/kg e menor que 19310 kJ/kg;
- Lenhite B com *PCI* menor que 14650 kJ/kg.

O carvão sub-betuminoso é classificado em três grupos por ordem decrescente de poder calorífico:

- Carvão sub-betuminoso A com *PCI* igual ou maior que 24420 kJ/kg e menor que 26750 kJ/kg;
- Carvão sub-betuminoso B com *PCI* igual ou maior que 22100 kJ/kg e menor que 24420 kJ/kg;
- Carvão sub-betuminoso C com *PCI* igual ou maior que 19310 kJ/kg e menor que 22100 kJ/kg.

Passando para o carvão betuminoso:

- Carvão betuminoso A com *PCI* igual ou maior que 32570 kJ/kg;
- Carvão betuminoso B com *PCI* igual ou maior que 30240 kJ/kg e menor que 32570 kJ/kg;
- Carvão betuminoso C com *PCI* igual ou maior que 26750 kJ/kg e menor que 30240 kJ/kg.

Por fim, e de acordo com Pinho (2011), a 25 °C e a 1 atm, a antracite apresenta um *PCI* de 33500 kJ/kg.

Dentro das várias tecnologias para a combustão do carvão mineral, pode-se enumerar como principais as seguintes: combustão em leito fluidizado, combustão pulverizada e gaseificação do carvão (Pires, 2016). As características do leito fluidizado foram já destacadas no Capítulo 3 e o mecanismo da queima em leito fluidizado será detalhado na secção 4.2, sendo o mecanismo em estudo nesta dissertação. A combustão pulverizada é possuidora de um sistema de preparação - alimentação, secagem e moagem do carvão e de um transporte pneumático do carvão pulverizado para os queimadores, que estão totalmente integrados com a caldeira (Pires, 2016). Neste tipo de sistemas, as partículas são injetadas pneumáticamente e na fornalha, através de uma tubeira, juntamente com o ar primário. As partículas devem ser de pequenas dimensões, com um diâmetro entre os 75 e os 300 µm (IEA, 2018), e o seu teor de humidade deve ser mantido constante, não excedendo os 20 %. A combustão pulverizada apresenta um bom rendimento, necessitando, no entanto, de combustíveis de boa qualidade. Para se obter este rendimento elevado, são aplicados padrões de escoamento rotacionais, sendo o ar injetado tangencialmente à câmara de combustão cilíndrica. Para além disso, a elevada intensidade de turbulência melhora a velocidade e eficiência da combustão (Mateus, 2019).

A gaseificação é um processo de decomposição química que ocorre a elevadas temperaturas na ausência de uma atmosfera oxidante. Implica a rutura das ligações carbono-carbono, formando novas ligações de carbono-oxigénio. O seu objetivo é a produção de matéria volátil. A posterior combustão dos voláteis é bastante limpa e eficiente (Beça, 2011). O ciclo combinado com gaseificação integrada (IGCC) é o sistema combinado gaseificação/combustão mais conhecido. Neste sistema os gases passam por um processo de limpeza, sendo posteriormente alimentados

para o combustor da turbina a gás. No processo de gaseificação, quase todo o enxofre é convertido em sulfeto de hidrogénio e este é então recuperado, e a eficiência do ciclo é aumentada para 45 %, apresentando redução nas emissões de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  acima de 95 % (Pires, 2016).

## 4.2 Mecanismo da queima

Existem quatro métodos para o estudo da evolução da queima de carvão em leito fluidizado (Pinho, 1984):

- Medida da composição dos gases de combustão;
- Medida da variação do peso da partícula com o tempo;
- Medida da taxa de regressão da superfície da partícula;
- Determinação do tempo de queima.

Em vários estudos referentes à evolução da queima de carvão em leito fluidizado foi utilizado o primeiro método: registo da concentração de  $\text{CO}_2$  nos gases de combustão. Através deste, é possível retirar os valores instantâneos das concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , a taxa instantânea de reação de uma partícula e os tempos de queima de várias frações de carga inicial. Toda esta informação permite uma análise detalhada dos fenómenos controladores da reação (Pinho, 1984).

Na Figura 4.2, estão representados esses fenómenos controladores que podem condicionar a reação, ilustrando-se, assim, os processos físico e químicos ocorrentes na combustão de partículas de coque em leito fluidizado (Pinto, 1990):

- Difusão de oxigénio entre as bolhas e a fase densa;
- Difusão de oxigénio da fase densa para a superfície da partícula de coque;
- Transporte de oxigénio nos poros da partícula de coque;
- Cinética da reação de combustão;
- Transferência de calor entre a partícula de coque e a fase particulada;
- Atrito e fragmentação.

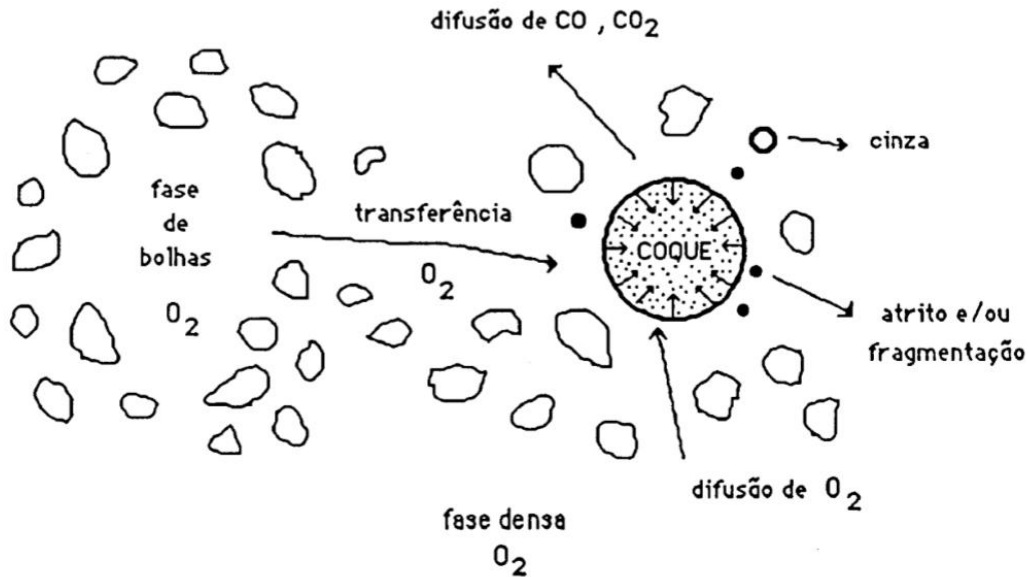


Figura 4.2 - Combustão em leito fluidizado de uma partícula de coque (Pinto, 1990).

#### 4.2.1 Difusão de oxigénio entre as bolhas e a fase densa

O modelo de fluidização em duas fases apresentado por Davidson e Harrison (1963) fornece uma descrição do movimento do gás e dos sólidos em leitos fluidizados adotada na maior parte dos modelos de combustão em leito fluidizado. Esta teoria considera a existência de duas fases distintas no leito: a fase densa e as bolhas. A fase densa é constituída pelas partículas nas condições de fluidização incipiente e as bolhas correspondem à passagem do excesso de gás relativamente ao caudal que garante a mínima fluidização. Desta forma, assumindo que  $A_l$  corresponde à área da secção transversal do leito,  $UA_l$  será o caudal total de gás que entra no leito,  $U_{mf}A_l$  o caudal de gás que passa pela fase densa, e a diferença entre estes dois caudais  $(U - U_{mf})A_l$  será o caudal que passa nas bolhas.

O modelo proposto por Avedesian e Davidson (1973) considera a existência de uma fase densa perfeitamente agitada, onde a concentração de oxigénio  $C_p$  varia temporalmente mas não varia espacialmente. Por outro lado, e sendo que as bolhas ascendem ao longo do leito, transferindo gás para a fase densa, a concentração de  $O_2$  nas bolhas  $C_b$  varia ao longo da altura do leito. As bolhas podem ser caracterizadas através de um diâmetro médio equivalente  $d_e$ .

A concentração de oxigénio à saída do leito  $C_H$  obtém-se através da equação sugerida por Davidson e Harrison (1963):

$$\frac{C_H}{C_o} = \beta e^{-x} + \frac{[1 - \beta e^{-x}]^2}{k' + 1 - \beta e^{-x}} \quad (4.1)$$

Onde  $C_o$  é a concentração de  $O_2$  à entrada do leito;  $\beta = 1 - (U_{mf}/U)$  é a fração de gás que passa no leito sob a forma de bolhas;  $k' = k_r L_{mf}/U$  é uma medida adimensional da constante de reação baseada na unidade de volume da fase densa  $k_r$ , e  $X = QH/U_A V$  é uma medida adimensional representativa do número de vezes que uma bolha troca o seu volume com a fase densa durante a sua ascensão no leito. Por sua vez,  $Q$  corresponde ao caudal de gás que atravessa a bolha,  $V$  é o volume de uma bolha,  $U_A$  é a velocidade absoluta de ascensão de uma bolha e  $H$  é a altura do leito.

Hovmand et al. (1971), através da equação 4.2, conseguiram estimar o fator  $X$ :

$$X = \frac{10L_{mf}}{d_e(gd_e)^{1/2}} \left[ U_{mf} + \frac{0,61\varepsilon_{mf}}{1 + \varepsilon_{mf}} D_G \left( \frac{g}{d_e} \right)^{1/4} \right] \quad (4.2)$$

Por sua vez, o diâmetro equivalente das bolhas  $d_e$  pode ser determinado a partir da expressão desenvolvida por Darton et al. (1977), onde  $y$  se pode considerar igual a  $L_{mf}/2$  e  $A_o$  é a área do distribuidor por orifício:

$$d_e = 0,54(U - U_{mf})^{0,4} (y + 4\sqrt{A_o})^{0,8} / g^{0,2} \quad (4.3)$$

Na Figura 4.3, encontra-se uma representação esquemática das concentrações de oxigénio existentes ao longo de um leito fluidizado.

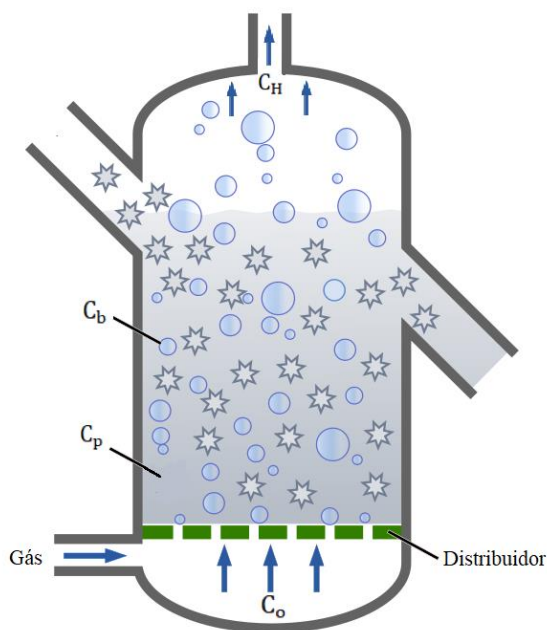


Figura 4.3 - Representação esquemática das concentrações de oxigénio num leito fluidizado (Avedesian e Davidson, 1973).

De notar que a consideração proposta por Avedesian e Davidson (1973) sobre a existência de uma fase particulada perfeitamente agitada tem sido alvo de discussão. De facto, para que tal aconteça, a velocidade de ascensão das bolhas  $U_A$  deve ser superior à velocidade da fase densa  $U_{mf}/\varepsilon_{mf}$ . Neste caso, as bolhas dizem-se rápidas (*fast bubbles*) e o gás circula através de uma nuvem que envolve a bolha, existindo uma recirculação de gás ilustrada na Figura 4.4 (a). Se  $U_A$  for inferior a  $U_{mf}/\varepsilon_{mf}$  então as bolhas serão lentas (*slow bubbles*) e o gás da fase densa utiliza a fase de bolhas como um caminho mais curto, como representado na Figura 4.4 (b). A transição de bolha lenta para bolha rápida dá-se suave e progressivamente, dependendo de  $d_e$  e  $U_{mf}$  (Kunii e Levenspiel, 1991).

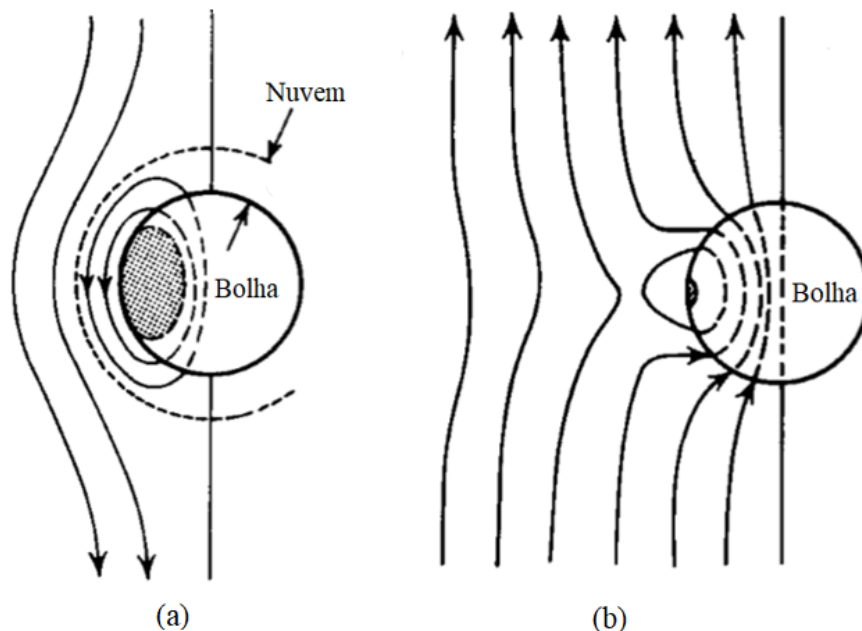


Figura 4.4 - Linhas de fluxo na vizinhança de uma bolha: (a) - Bolhas rápidas; (b) - Bolhas lentas (Kunii e Levenspiel, 1991).

#### 4.2.2 Difusão de oxigénio da fase densa para a superfície da partícula de coque

Um dos fatores mais importantes na avaliação da combustão em leito fluidizado, é a taxa de transferência de oxigénio que se dá do leito para a partícula de coque. Do mesmo modo, a influência das partículas inertes na taxa de difusão deve ser considerada, sendo que também mostra ser um fator dominante na análise da taxa total de combustão. A difusão do oxigénio pode ser caracterizada através de um coeficiente de transferência de massa  $k$ . Este coeficiente de transferência de massa pode ser apresentado de forma adimensional, sendo, então, introduzido o número de Sherwood,  $Sh = kd_1/D_g$ , em que  $d_1$  representa o diâmetro de uma partícula de combustível (partícula ativa) e  $D_g$  a difusividade de oxigénio no ar.

Muitos foram os estudos realizados sobre o número de Sherwood. Avedesian e Davidson (1973) propuseram para  $Sh$  o valor de 2, desprezando os efeitos convectivos. A este valor corresponde

a difusão pura em torno de uma esfera colocada num meio estagnado. Devido à presença de partículas inertes no leito fluidizado e à redução da área disponível para a passagem de oxigénio que as respetivas acarretam, os autores sugeriram ainda que este valor fosse multiplicado por  $\varepsilon_{mf}$ , que corresponde à porosidade em condições de fluidização incipiente.

Alguns autores contestaram a teoria proposta por Avedesian e Davidson (1973), afirmando que os efeitos convectivos deveriam ser contabilizados. Desta forma, para incluir a convecção forçada, usaram para a previsão do número de Sherwood uma expressão com a forma da equação de Frossling (1938):

$$Sh = a + b Re^{0,5} Sc^{0,3} \quad (4.4)$$

Em que  $a$  é usualmente igual a  $2\varepsilon_{mf}$  e  $b$  uma constante empírica.

Muitas mais propostas foram feitas em relação ao número de Sherwood e as opiniões acerca da velocidade do gás a considerar na definição do número de Reynolds divergem. Enquanto que alguns autores consideram  $U_{mf}$  ou  $U_{mf}/\varepsilon_{mf}$  compactuando com a teoria das duas fases, outros, por verificarem que os valores de  $Sh$  assim calculados eram demasiado pequenos quando comparados com dados experimentais, optaram por usar a velocidade superficial total,  $U$ , ou a velocidade intersticial  $u = U/\varepsilon_m$ , onde  $\varepsilon_m$  representa a porosidade média do leito. Esta última opção carecia, no entanto, de fundamentos teóricos.

Prins et al. (1985) contribuíram para uma melhor compreensão deste problema, realizando um estudo sobre a sublimação de esferas de naftalina em leitos fixos e fluidizados de pequenas partículas inertes. Ao ser usado um sistema como este onde não existem reações químicas, é possível determinar diretamente os coeficientes de transferência de massa. Desta forma, estes autores concluíram que as taxas de transferência de massa em leitos fluidizados dependem da velocidade mínima de fluidização  $U_{mf}$  e não da velocidade superficial do gás  $U$ . Em leitos fixos, para prever os coeficientes de transferência de massa, é necessário apenas substituir  $U_{mf}$  pela velocidade superficial do gás em leito fixo, na fórmula de definição do número de Reynolds.

Numa outra perspetiva, Nauze et al. (1984) averiguaram que a taxa de transferência de massa aumenta com o aumento da velocidade superficial total do gás. De acordo com o seu estudo, as bolhas ao passarem na vizinhança das partículas de combustível promovem a passagem de oxigénio, pois permitem o acesso de oxigénio renovado através de pacotes de partículas inertes. Neste seguimento, a taxa total de transferência de oxigénio na interface gás-sólido será influenciada pela percolação do gás através da fase densa em condições de fluidização incipiente e pela passagem das bolhas. Para a previsão do número de Sherwood, os autores sugeriram a equação 4.5, tendo sido obtidos através desta, valores aproximados aos calculados a partir de experiências de combustão de esferas individuais de coque em leito fluidizado. De notar que  $U_A$  é a velocidade absoluta de ascensão de uma bolha,

$$Sh = 2\varepsilon_{mf} + \left[ \frac{4 \varepsilon_{mf} d_1}{\pi D_g} \left( \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}} + U_A \right) \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

Contudo, esta técnica experimental tem sido alvo de algumas críticas. Prins (1987) refere que a determinação da taxa total de combustão baseada na medição da perda de massa das partículas durante a queima pode estar sujeita a vários erros, já que esta técnica implica a interrupção repetida do processo de combustão. Para além disso, Carvalho e Coelho (1986) destacam que a não contabilização do atrito e a inclusão da resistência cinética (termo deduzido) na determinação do número de  $Sh$ , contribuem para uma sobrevalorização dos coeficientes de transferência de massa.

Para além dos estudos mencionados anteriormente, Coelho e Carvalho (1988) apresentaram uma outra teoria para explicar o processo de transferência de massa entre uma partícula de combustível e o fluido envolvente, em leitos fixos ou fluidizados de partículas inertes. A sua formulação considera uma aproximação contínua para a descrição do campo de velocidades no empilhamento, chegando à solução de escoamento potencial através da conjugação da Lei de D'Arcy e da continuidade. O conhecimento do campo de velocidades permitiu aos autores a resolução da equação de conservação de massa para a espécie transferida. Considerando uma camada limite delgada, foi possível desenvolver uma expressão analítica para a equação de transferência de massa.

$$Sh = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} \left[ 4 + 0,576 Pe_{mf}^{0,78} + 1,28 Pe_{mf} + 0,141 \left( \frac{d_p}{d_1} \right) Pe_{mf}^2 \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

De modo a verificarem esta mesma teoria, Coelho e Carvalho (1988) realizaram uma série de experiências de sublimação de esferas de naftalina em leitos fixos e fluidizados de partículas inertes para uma gama considerável de condições de operação. Os resultados obtidos corroboraram com a teoria sugerida e, para além disso, confirmaram que o número de  $Sh$  não depende de  $U$ , mas sim de  $U_{mf}$ .

### 4.2.3 Cinética da reação de combustão

A cinética das reações que ocorrem durante o processo de combustão de uma partícula de carvão representa um dos temas mais estudados e mais relevantes em toda a técnica de combustão em leito fluidizado. Avedesian e Davidson (1973) foram pioneiros neste tipo de investigação, desenvolvendo um modelo de queima, Figura 4.5, que considera:

- A difusão de oxigénio da fase densa para a superfície da partícula de coque onde reage e se dá a formação de CO;
- A difusão do CO para o exterior da partícula e a reação do mesmo com oxigénio que se desloca no sentido da partícula, ocorrendo a formação de CO<sub>2</sub> numa superfície esférica a uma distância bem definida da partícula de coque, segundo  $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ ;
- A difusão de parte de CO<sub>2</sub> para o exterior e da parte restante para a partícula de coque onde ocorre a reação heterogénea  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ;

- Novamente, a difusão do monóxido de carbono para o exterior onde reage com  $O_2$ .

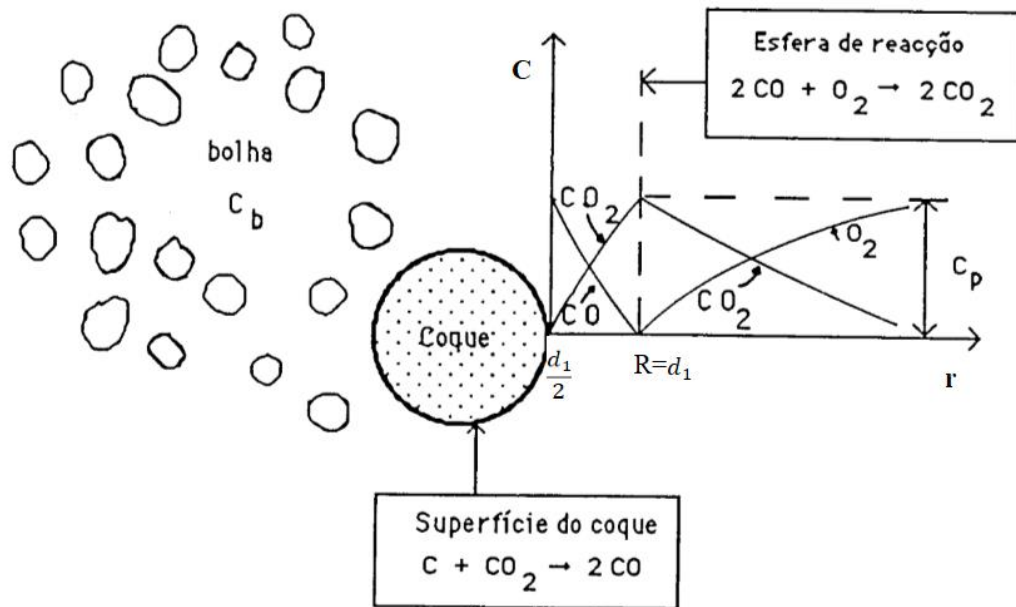


Figura 4.5 - Modelo de Avedesian e Davidson (Pinto, 1990).

Neste modelo, consideram-se reações infinitamente rápidas, condições de estado estacionário e inexistência de efeitos convectivos. Supondo uma forma esférica de diâmetro  $d_1$  para a partícula de coque, os autores integraram para cada espécie a seguinte equação:

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (4.7)$$

As condições de fronteira são apresentadas seguidamente:

$$r = d_1/2 \quad C_{CO_2} = 0 \quad (4.8a)$$

$$r = R \quad C_{CO} = C_{O_2} = 0 \quad (4.8b)$$

$$r = \infty \quad C_{CO_2} = 0, C_{O_2} = C_p \quad (4.8c)$$

De notar que os perfis de concentração resultantes estão apresentados na Figura 4.5.

As experiências levadas a cabo pelos autores permitiram concluir que a cinética da reação não era um fator relevante, sendo a transferência de massa devida à difusão molecular. Para além disso, Avedesian e Davidson (1973) mostraram que o raio da esfera de reação relativa à oxidação de CO,  $R$ , é igual a  $d_1$  e, conseqüentemente, constataram que o fluxo molar de  $O_2$  para a partícula,  $n(O_2)$ , é calculado através da seguinte expressão:

$$n(O_2) = 2\pi Sh D_g d_1 C_p \quad (4.9)$$

Recorrendo ao modelo de Davidson e Harrison (1963) de fluidização em duas fases, o tempo de queima de uma carga de massa de carbono,  $m_c$ , é dado por:

$$t_q = \frac{m_c}{12C_o A_t [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} + \frac{d_i^2 \rho_c}{96 Sh D_g C_o} \quad (4.10)$$

Sendo  $d_i$  o diâmetro inicial das partículas constituintes da carga. O primeiro termo da equação representa a resistência oferecida à transferência de oxigénio das bolhas para a fase densa, enquanto que o segundo termo constitui a resistência ao transporte de oxigénio na fase densa (Pinho, 1984). Este modelo foi alvo de contestação por parte de muitos autores, começando por Tomeczek (1979), o qual afirma que o facto do tempo de queima se encontrar em função de  $d_i$  permite concluir a existência de um controlo cinético da reação. Por outro lado, Ross e Davidson (1979) rematam que o tempo de queima ao ser aproximadamente linear a  $d_i$  apenas indica a existência simultânea de controlo difusional e cinético, não sendo concludente quanto ao mecanismo de queima.

Basu et al. (1975) colocaram também em questão o modelo de Avedesian. Ao usar um inibidor ( $POCl_3$ ) da reação  $CO + \frac{1}{2}O_2$  para determinar o mecanismo básico da combustão à superfície da partícula de carbono, sugerem que tanto CO como  $CO_2$  são produzidos na superfície das partículas, através da reação heterogénea do oxigénio com o carbono. Por sua vez, o CO queima na zona de reação envolvente das partículas. Basu (1977) estudou a queima de esferas de carbono suspensas por um fio em leito fluidizado, tendo averiguado que para partículas entre os 3 e 10 mm e temperaturas do leito de 1023 a 1173 K, a queima é controlada por difusão. Por outro lado, Chakraborty e Howard (1978) concluíram que a queima é controlada cineticamente em leitos fluidizados poucos profundos (12,5 mm) e para partículas esféricas de carbono com 3 a 12 mm de diâmetro. Paralelamente, foi verificado que o modelo de fluidização em duas partes não pode ser aplicado a leitos de pouca profundidade. Já Ross (1979) discorda da teoria de Chakraborty e Howard (1978), afirmando que  $Sh$  não pode ser considerado constante num leito pouco profundo e contestando o controlo cinético para partículas de tal tamanho. Desta feita, e tendo em conta que para a gama de tamanhos de 3 a 12 mm o oxigénio reage diretamente

na superfície da partícula, não existindo redução heterogénea do  $\text{CO}_2$ , Ross prova que o controlo é difusional.

Alguns estudos revelaram também que, a temperaturas entre os 1173 e os 1323 K, a velocidade da reação heterogénea  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  é tão baixa que se pode considerar a inexistência da mesma. Para além disso, a estas mesmas temperaturas, as reações  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  e  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  processam-se a velocidades finitas (Pinto, 1990). Visto isto, Ross e Davidson (1981) alteraram o modelo de Avedesian, sugerindo três modelos alternativos:

- Modelo I - Considera uma velocidade finita para a reação  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ . Deste modo, a concentração de  $\text{CO}_2$  à superfície da partícula de coque,  $C_{\text{CO}_2(s)}$ , será também finita e diferente de zero, significando que a difusão e a cinética competem para o controlo da reação. As restantes hipóteses são idênticas às do modelo de Avedesian e Davidson. Os perfis de concentração representantes deste modelo encontram-se na Figura 4.6.

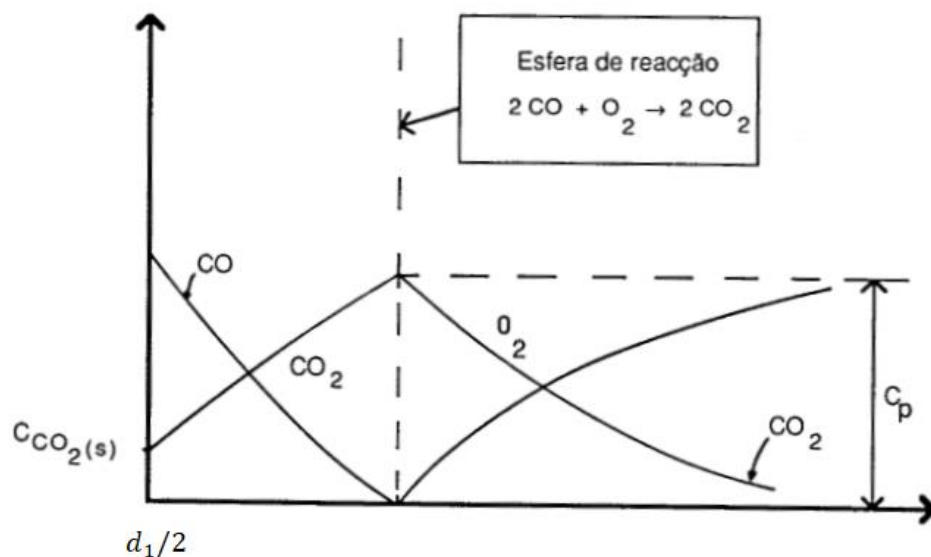


Figura 4.6 - Perfis de concentração referentes ao Modelo I de Ross e Davidson (1981) (Pinto, 1990).

- Modelo II - Considera uma velocidade de redução de  $\text{CO}_2$  à superfície da partícula tão baixa que se pode admitir que a mesma é desprezável. Este modelo defende, também, que o  $\text{O}_2$  queima à superfície, dando origem ao monóxido de carbono que se forma através da reação  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  e que a posterior oxidação de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  é considerada rápida, dando-se igualmente à superfície da partícula.
- Modelo III - Considera que a oxidação de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  tem uma velocidade finita, ocorrendo a uma distância significativa da partícula, já na fase densa.

Seguidamente, mostra-se na Figura 4.7, o perfil de concentrações de oxigénio para modelo de queima considerando combustão direta e completa à superfície (Modelo II) e o modelo de queima considerando combustão direta e incompleta à superfície (Modelo III).

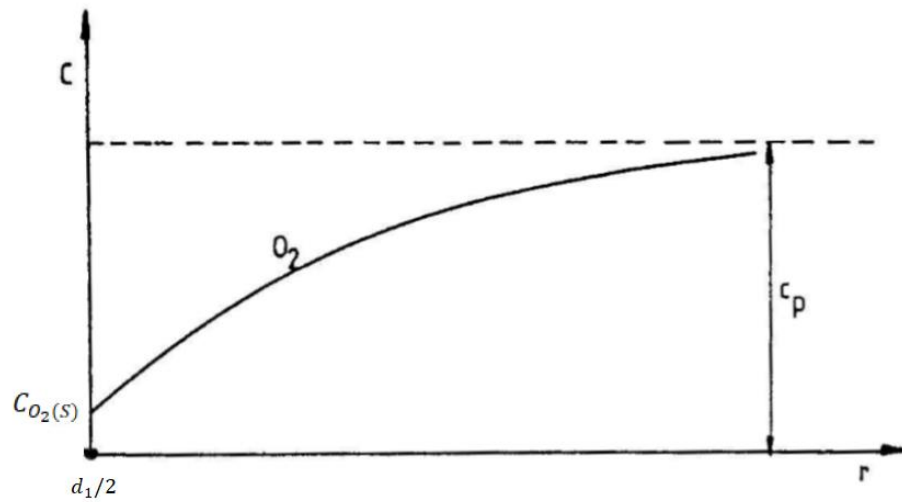


Figura 4.7 - Perfil genérico de  $O_2$  para o modelo de queima II e III (Pinho, 1984).

Quanto às condições de fronteira, no que concerne o Modelo I, para além das condições representadas nas equações 4.8b e 4.8c, ter-se-á:

$$r = d_1/2 \quad C_{CO_2} = C_{CO_2(s)} \quad (4.11a)$$

Para os Modelos II e III as condições fronteira para a concentração de  $O_2$  são:

$$r = d_1/2 \quad C_{O_2} = C_{O_2(s)} \quad (4.11b)$$

$$r = \infty \quad C_{O_2} = C_p \quad (4.11c)$$

O fluxo molar de oxigénio para a partícula será então, para o Modelo I:

$$n(O_2) = 2\pi Sh D_g d_1 (C_p - C_{CO_2(s)}/2) \quad (4.12)$$

Quanto aos Modelos II e III, o fluxo molar será agora:

$$n(O_2) = \pi Sh D_g d_1 (C_p - C_{CO_2(s)}) \quad (4.13)$$

Passando para a taxa de queima para uma partícula, esta é representada por:

$$R_O = 2\pi d_1^2 K C_p \quad (4.14)$$

Combinando as equações 4.11, 4.12 e 4.14, poderá encontrar-se a resistência à reação de combustão,  $1/K$ , apresentada na equação 4.15.

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d_1}{Sh D_g} + \frac{\Psi}{k_c} \quad (4.15)$$

Os valores de  $\phi$  e  $\Psi$  dependem do modelo considerado, como ilustrado na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 - Valores de  $\phi$  e  $\Psi$  para cada modelo.

	$\phi$	$\Psi$
Modelo I	2	2
Modelo II	2	2
Modelo III	1	2

A constante superficial da reação,  $k_c$ , no Modelo I, refere-se à reação  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  e é definida segundo:

$$R_O = \pi d_1^2 k_c C_{CO_2(s)} \quad (4.16)$$

Quanto aos Modelos II e III,  $k_c$  refere-se à reação  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$  e é definido através de:

$$R_O = \pi d_1^2 k_c C_{O_2(s)} \quad (4.17)$$

Finalmente, o tempo de queima de uma carga de massa de carbono  $m_c$  é dado por:

$$t_q = \frac{m_c}{12C_oA_t[U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} + \frac{d_i^2 \rho_c \phi}{96 Sh D_g C_o} + \frac{\rho_c d_i \Psi}{48 k_c C_o} \quad (4.18)$$

Como conclusões do trabalho de Ross e Davidson (1981) é de salientar que a redução de CO<sub>2</sub> é desprezável a temperaturas iguais ou superiores a 1173 K e que a formação de monóxido de carbono através da reação  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$  ocorre à superfície da partícula de coque. Para além disso, é importante realçar que para partículas de coque pequenas ( $d_1 < 0,5$  mm), a queima de CO se dá a uma distância significativa das partículas, pelo que estas estão a temperaturas mais próximas do leito e a cinética pode ser relevante. Por outro lado, para partículas de maiores dimensões ( $1 < d_1 < 3$  mm), a queima de CO dá-se junto à superfície da partícula, sendo a temperatura desta substancialmente mais elevada e sendo a combustão controlada essencialmente pela difusão (Pinho, 1984; Pinto, 1990).

Utilizando o Modelo III como exemplo, a equação teórica da resistência global da combustão é apresentada em seguida:

$$\frac{1}{K} = \frac{d_1}{Sh D_g} + \frac{2}{k_c} \quad (4.19)$$

Analisando a equação 4.19, constata-se que a resistência global da combustão é dada pela soma das resistências de difusão  $d_1/(ShD_g)$  e cinética  $2/k_c$ . Verifica-se, também, que é função linear do diâmetro de uma partícula ativa, sendo o declive da reta dependente do número de Sherwood e da difusividade. Por sua vez, a ordenada na origem é dependente da constante da taxa de reação. Através da Figura 4.8, pode-se concluir que se a relação linear experimental tiver um declive nulo, então é porque,  $1/K = 2/k_c$ , ou seja, o controlo da queima é puramente cinético. Se a relação linear obtida for uma linha reta que passa na origem,  $1/K = d_1/(ShD_g)$ , a reação é controlada pela difusão. Em situações intermédias, a cinética e a difusão competem pelo controlo da reação (Mateus, 2019).

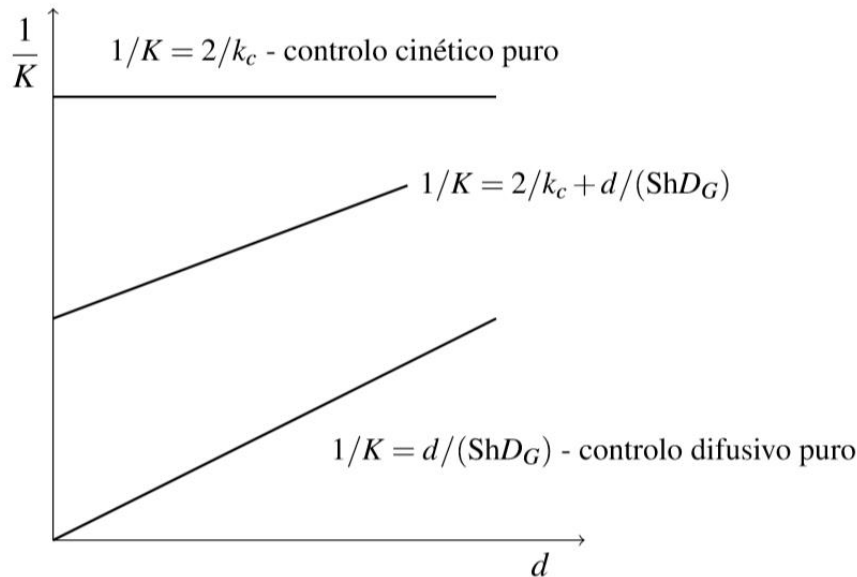


Figura 4.8 - Variação da resistência global de combustão com o diâmetro da partícula, em função do tipo de controle da reação (Mateus, 2019).

#### 4.2.4 Transporte de oxigênio nos poros da partícula de coque

Como mencionado na secção anterior, na combustão de partículas de coque de maior dimensão (normalmente com diâmetros superiores a 3 mm) e a temperaturas características da combustão em leito fluidizado, a difusão dos reagentes para a superfície das partículas é o mecanismo controlador. Em contrapartida, para partículas de tamanho inferior e para temperaturas relativamente baixas, os efeitos da reatividade do coque e do transporte de oxigênio nos poros podem tornar-se relevantes (Pinto, 1990). De facto, durante a combustão de partículas de coque, a reação heterogénea  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$  pode não estar restringida à área externa da partícula, podendo o  $O_2$  penetrar na partícula antes de reagir se a porosidade da partícula a queimar for elevada (Pinho, 1984).

A reatividade intrínseca é baseada na taxa de consumo de carbono por unidade de área interna total da partícula e a compreensão da cinética da reação passa pela determinação precisa do envolvimento da superfície interna da partícula e pela determinação da importância do transporte de  $O_2$  através dos poros da partícula. As reatividades intrínsecas dependem, portanto, do tipo de coque considerado. Smith (1982) realizou alguns trabalhos onde define a reatividade intrínseca de uma partícula e compara valores da mesma para um vasto conjunto de coques, tendo concluído que, para uma mesma temperatura, podem existir diferenças até quatro ordens de grandeza. Vários regimes de queima podem ocorrer de acordo com o processo físico ou químico dominante, e Wicke (1955) dividiu a reação de um sólido poroso em três regimes:

- Regime I – A baixas temperaturas a reação é cineticamente controlada e não existem gradientes de concentração do reagente gasoso dentro ou na vizinhança da partícula,

como pode ser verificado na Figura 4.9. As partículas queimam uniformemente em todo o seu volume, com tamanho constante e densidade decrescente;

- Regime II – A temperaturas mais elevadas a reação heterogénea torna-se mais rápida e quando a taxa de reação é igual ou inferior à velocidade de transporte de oxigénio nos poros da partícula, estabelece-se um gradiente de concentração no interior desta. Parte da área intrínseca passa a não estar disponível para a reação. Neste regime, tanto a cinética como a difusão intra-poros são processos controladores e a reação ocorre numa pequena zona junto à superfície exterior da partícula. O tamanho e a densidade da partícula diminuem com o desenvolvimento da reação. Para temperaturas mais elevadas, a difusão através da camada de gás envolvente da partícula torna-se limitante, como exposto no Regime II a) da Figura 4.9;
- Regime III – A temperaturas ainda mais elevadas, a reação passa a ser unicamente controlada pelo transporte de gás na camada que envolve as partículas de combustível, sendo a combustão controlada pela difusão. A reação tem, então, lugar na superfície exterior da partícula que queima a densidade constante e com redução de tamanho.

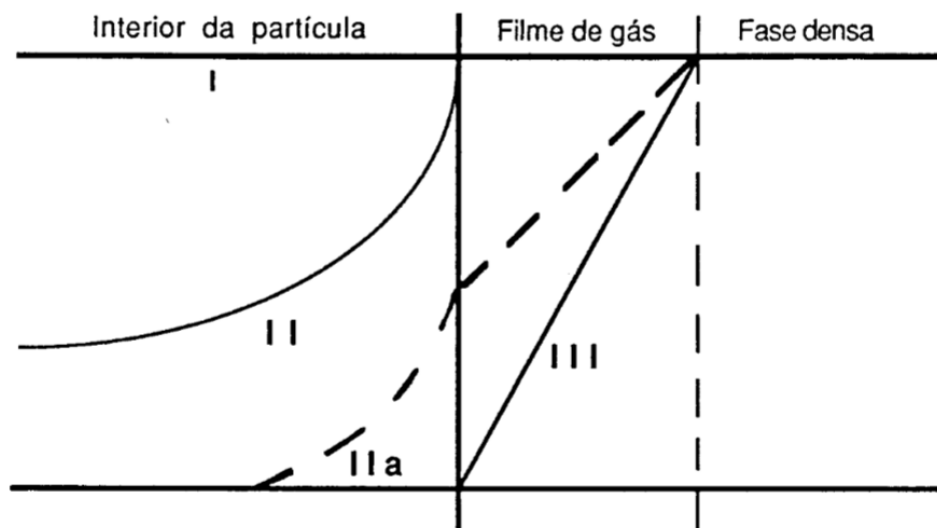


Figura 4.9 - Perfis de concentração para o oxigénio dentro e na envolvente da partícula de coque: I – Combustão controlada cineticamente; II – Combustão controlada pela cinética e pela difusão intra-poros; IIa) – Combustão controlada pela difusão intra-poros e no filme de gás; III - Controlo difusional (Pinto, 1990).

Smith (1978) no seu estudo sobre as reatividades intrínsecas de um conjunto de variados carvões, chegou à seguinte expressão para o cálculo da constante intrínseca da reação  $k_i$  para a reação  $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ :

$$k_i = 21,12 T_p \exp\left[-179,4 \times 10^6 / (\bar{R} T_p)\right] \quad (4.20)$$

Por sua vez, Turnbull (1983), baseado em variados trabalhos, propôs:

$$k_i = 19320 T_p^{-2} \exp[-298,4 \times 10^6 / (\bar{R} T_p)] \quad (4.21)$$

Em conformidade com o trabalho de Statterfield (1970), é possível relacionar a constante superficial  $k_c$  e a constante intrínseca da reação  $k_i$  através da equação 4.21, desde que se conheçam a área intrínseca da partícula  $S_v$  e a difusividade equivalente do  $O_2$  na camada porosa superficial  $D_e$ .

$$k_c = (k_i S_v D_e)^{1/2} \quad (4.22)$$

#### 4.2.5 Transferência de calor entre a partícula de coque e a fase particulada

De acordo com Pinto (1990), a taxa de transferência de calor entre o leito fluidizado e uma partícula de coque determina a taxa de combustão e a diferença de temperaturas entre a partícula e o leito. Dado que o calor libertado durante a reação de oxidação de CO representa 2/3 do total envolvido no processo de combustão, a temperatura das partículas ativas dependerá da localização dessa mesma reação. Assim sendo, a temperatura de uma partícula resulta de um balanço entre a taxa de libertação de calor devido às reações químicas e a taxa de transferência de calor de e para a partícula por processos de convecção e radiação. Vários estudos experimentais têm se focado na medição da temperatura atingida por partículas de coque em combustão em leito fluidizado, sendo a temperatura destas mesmas partículas mais elevadas que a temperatura do leito. Essa diferença de temperaturas pode variar entre os 10 e os 500 K e depende, sobretudo, do diâmetro das partículas e da concentração de oxigênio. Para concentrações de oxigênio próximas das do ar, esta diferença de temperatura entre as partículas e o leito encontra-se na ordem dos 150 – 200 K. Pereira (2012) calcula esta diferença de temperaturas experimentalmente, encontrando-se a mesma na ordem dos 50 e os 100 K. Por sua vez, a taxa de combustão está relacionada com concentração local de oxigênio e esta está diretamente envolvida no processo de transferência de massa de e para a partícula. Conclui-se, assim, que o conhecimento da temperatura da partícula de coque é fundamental para uma estimativa correta da taxa de combustão e para uma caracterização das propriedades da fase gasosa, ambos fatores de extrema importância para a determinação de coeficientes de massa (Pinto, 1990).

Para além da taxa de combustão e da temperatura das partículas ativas, a razão entre o diâmetro da partícula ativa e a partícula inerte,  $d_1/d_{pi}$ , também está relacionada com o processo de transferência de calor em leitos fixos e fluidizados. De facto, Prins et al. (1985) comprovaram a influência do quociente  $d_1/d_{pi}$  no processo de transferência de calor, realizando uma série de experiências com esferas de grafite de vários diâmetros e estudando o efeito da mobilidade das partículas combustíveis e da razão  $d_1/d_{pi}$  nas taxas de transferência de calor.

#### 4.2.6 Atrito e fragmentação

A importância do atrito e fragmentação das partículas de coque em leito fluidizado tem sido um tópico bastante estudado dado à influência que ambos podem ter na eficiência da queima. Muitos estudos sobre a combustão em leito fluidizado consideram o efeito destes fatores desprezável. Porém, esta situação nem sempre acontece e quando uma partícula de coque é submetida à combustão num reator de leito fluidizado, esta diminui de tamanho devido não só ao consumo por combustão, mas também devido à fragmentação e ao atrito (Pinto, 1990).

A fragmentação está relacionada com a desvolatilização e com os choques térmicos e quando esta ocorre, o número das partículas aumenta e o tamanho de cada uma delas diminui. Para partículas de dimensões menores as perdas por elutriação aumentam (Gibbs e Hedley, 1979). Por outro lado, a fragmentação das partículas lançadas no leito leva a um aumento da área superficial externa disponível para a reação. Esta acrescida área externa, leva a um aumento da taxa de reação geral que é erroneamente interpretado como um aumento da reatividade do material das partículas (Pinho, 2006).

Por sua vez, o atrito entre as partículas inertes, as partículas de combustível e as paredes do reator leva a uma desagregação do carbono à superfície da partícula. As partículas formadas pelo atrito são de tamanho reduzido e, por isso, são rapidamente elutriadas às velocidades de fluidização com que normalmente se opera (Pinto, 1990).

Vários foram os autores que analisaram a ocorrência de fragmentação e atrito, e as suas respetivas consequências. Começando por Waters (1975), este analisou os fatores que têm maior influência sobre a eficiência de um leito fluidizado para baixas cargas sólidas e combustíveis líquidos, verificando a importância da perda do carbono fixo para as condições de elevado excesso de ar e de altas temperaturas; Nestas condições de altas temperaturas e elevado excesso de ar, a velocidade da fase gasosa é substancialmente maior, o que reduz o tempo de residência das partículas no leito e limita o tempo disponível para a combustão completa. Gibbs e Hedley (1979), com o intuito de diminuir as perdas por elutriação, estudaram a combustão em leito fluidizado de partículas de carvão de elevada dimensão. Ainda que essas perdas tenham sido reduzidas, estas continuaram a ser mais elevadas do que o esperado devido à influência da fragmentação das partículas. De facto, foi constatado pelos autores que o mecanismo de quebra das partículas de carvão de grande dimensão em leito fluidizado tem uma influência importante nas perdas por elutriação e que representa um dos principais fatores que afeta negativamente a eficiência da combustão.

De acordo com Ross e Davidson (1981), a curva representativa da resistência global de combustão com o diâmetro da partícula,  $1/K$  vs.  $d_1$ , mostrava, por vezes, uma evolução em forma de U. Do mesmo modo, Pinho e Carvalho (1984) verificaram que o traçado da mesma curva se desviava do esperado teoricamente. A evolução da resistência à reação mostrava, em muitos casos, um aumento da reatividade do coque no início da queima e uma diminuição no final da reação. Tal foi explicado pela existência de fragmentação das partículas de coque no momento da sua introdução no leito e no desenrolar da combustão.

Nauze et al. (1984) verificaram que a evolução do número de Sherwood em função do diâmetro de partícula tinha uma tendência em forma de U. Pinho e Carvalho (1984) já tinham verificado esta tendência representando a resistência global de combustão em função do diâmetro das

partículas. A verdade é que representando a resistência global de combustão ou o número de Sherwood em função do diâmetro das partículas, para partículas onde o fenômeno de fragmentação é importante, obtém-se a mesma curva em forma de U, mesmo não considerando a fragmentação. Desprezando a importância da cinética e através da equação 4.22, é possível concluir que a representação do número de Sherwood em função do diâmetro é equivalente à representação de  $1/K$  em função de  $d_1$ .

$$\frac{1}{K} \propto \frac{\phi d_1}{Sh D_g} \Leftrightarrow Sh \propto \frac{\phi d_1}{\frac{1}{K} D_g} \quad (4.23)$$

Finalmente, de acordo com estes últimos autores, esta evolução tipo U é típica de uma combustão sob a influência do fenômeno da fragmentação.

Mota et al. (1994), ao estudarem a combustão de cargas de coque compostas por uma gama alargada de tamanhos de partículas, concluíram que quando a combustão é controlada pela transferência de massa do oxigênio, o tempo de queima é dependente da distribuição de tamanhos, mas independente do caudal de gás e da massa total da carga. Isto significa que na fragmentação, embora a massa global da carga continue a mesma, a menos que as perdas por elutriação possam ser incrementadas pela presença de partículas menores, existe um aumento da taxa de reação que não pode ser contabilizada se a influência da fragmentação não for considerada na análise dos dados experimentais. Porém, esta situação só é importante quando a difusão é dominante. Efetivamente, para resistências baixas de transferência de massa onde a cinética é o processo dominante, situação típica para cargas compostas por pequenas partículas, o tempo de queima é independente da distribuição de tamanhos das partículas. Neste caso, e devido ao menor tamanho das partículas, estas são menos propensas ao fenômeno da fragmentação.

Basu et al. (2005) realizaram, também, estudos sobre a fragmentação de variados tipos de carvão, explicando que quando uma carga de partículas é queimada num leito fluidizado, sofre a seguinte sequência:

- Aquecimento e secagem;
- Combustão dos voláteis;
- Fragmentação primária;
- Combustão das partículas acompanhada de fragmentação secundária e atrito.

Scala e Chirone (2006) descrevem a fragmentação primária como um fenômeno que ocorre imediatamente após a injeção das partículas no leito, devido a um aumento da pressão interna, como consequência da volatilização dos gases realizada no interior das partículas de carvão. Este tipo de fragmentação consiste na quebra das partículas, em vários fragmentos que são mais pequenos, mas similares ao tamanho do carvão. No que concerne a fragmentação secundária, esta é essencialmente devida ao aumento dos poros internos durante a queima. Este aumento fragiliza as ligações de carbono no interior da partícula, e quando essas ligações atingem o seu limite, ocorre rutura e as partículas fragmentação. Para além da fragmentação primária e secundária, as partículas estão, também, sujeitas ao atrito. A principal diferença entre a fragmentação secundária e o atrito é que a fragmentação gera fragmentos grosseiros e não

elutriáveis, e o atrito gera partículas mais finas e rapidamente elutriáveis. Paralelamente, Chirone et al. (1982) evidenciaram a existência de dois tipos de atritos:

- Atrito puramente mecânico;
- Atrito ativado pela combustão.

Este segundo tipo de atrito é o mais importante em queimadores de leito fluidizado.

Pinho (2006) procurou tratar quantitativamente a influência da fragmentação. Para além disso, traçou um gráfico da variação da resistência global da reação com o diâmetro das partículas (Figura 4.10), para cinco situações diferentes. Neste mesmo gráfico está representada uma simulação de queima de cargas de coque para vários graus de fragmentação (casos 1 a 5).

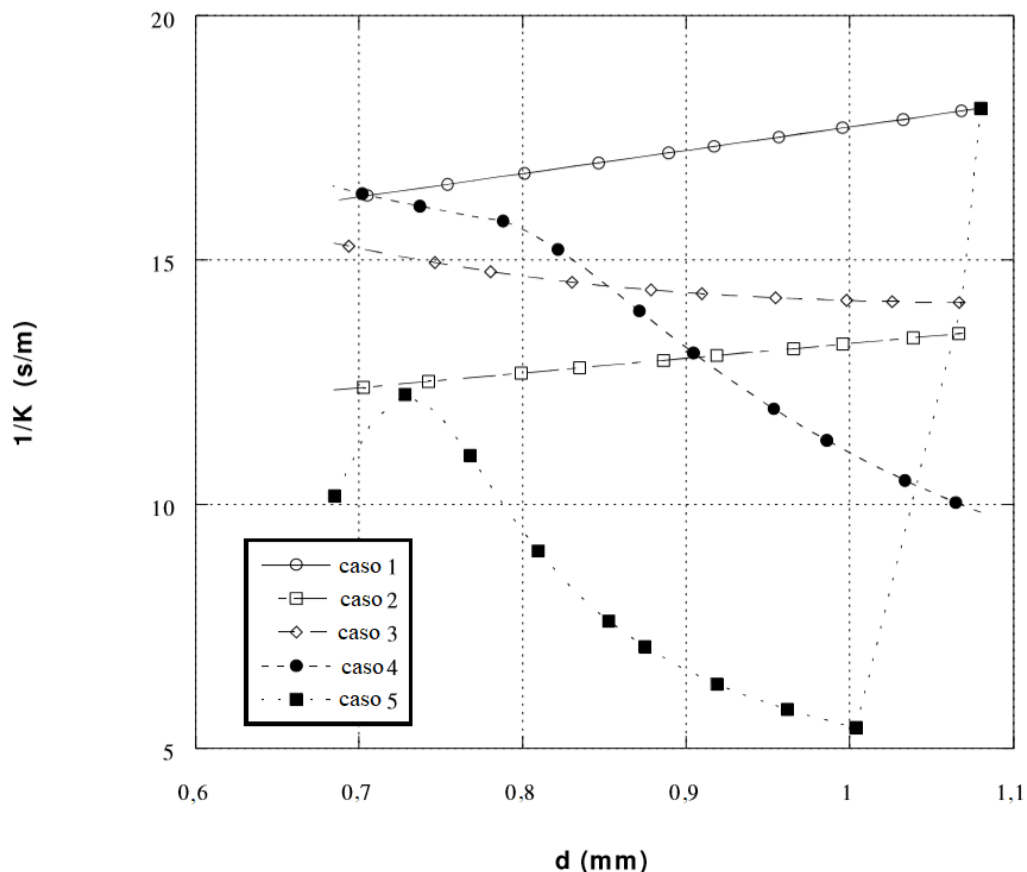


Figura 4.10 - Evolução da resistência global para a combustão de uma carga de partículas (Pinho, 2006).

Começando pelo primeiro caso, este refere-se à combustão de cargas na ausência de quebra das partículas e, por isso, a resistência global de combustão é mais elevada. O caso 2 é representativo da não consideração do fenómeno de fragmentação quando existe, efetivamente, uma quebra inicial que origina uma única fração de tamanhos. Por sua vez, o caso 3 considera outra situação para a fragmentação inicial das partículas. Neste caso, duas frações são obtidas, o que resulta num declive ligeiramente negativo em que a parte final da curva aproxima-se de uma situação de não quebra. À medida que a fragmentação se torna mais forte, a evolução da resistência global da reação mostra uma queda inicial repentina para um dado valor. Está-se

perante o caso 4, caso esse representativo de uma curva típica de uma fragmentação forte no início num processo de combustão. Por fim, o caso 5 é resultado de uma fragmentação sequencial. Nesta situação não só existe uma quebra inicial depois da introdução da carga no leito, mas também uma quebra contínua ao longo da queima, o que faz com que o número e a área superficial ativa para a reação das partículas aumente. Se esses acontecimentos não forem contabilizados na interpretação dos dados experimentais, o gráfico  $1/K$  vs.  $d_1$  apresenta uma curva em forma de U.

### 4.3 Determinação experimental da resistência global da reação

Muitos dos estudos realizados sobre a combustão em leito fluidizado são dedicados à determinação do mecanismo controlador da reação de queima (difusão ou cinética). Visto isto, muito frequentemente, e como mencionado nos subcapítulos anteriores, analisa-se a variação da resistência global com o diâmetro da partícula ao longo da queima.

Para o cálculo da resistência global da reação experimental, considera-se uma carga de partículas de coque de massa total de carbono  $m_c$  lançada para o leito fluidizado à temperatura  $T_L$ . Para além disso, e de acordo com Chakraborty et al. (1979) e Ross (1979), é necessário considerar que a temperatura das partículas não varia muito durante a queima. Por sua vez, Ross (1979) acrescenta que a temperatura das partículas é altamente dependente da concentração de  $O_2$  no leito. Pinho (1984), ao proceder à determinação experimental da resistência global da reação, considerou que as variações de concentração de  $O_2$  no leito eram pequenas, sendo, por isso, lícito supor que  $T_p$  é constante.

Primeiramente, considera-se que o  $O_2$  é consumido na fase densa por uma reação de 1ª ordem em  $C_p$ :

$$R_{O_2} = k C_p \quad (4.24)$$

em que  $R_{O_2}$  é o número de moles de  $O_2$  consumidos por unidade de tempo e por unidade de volume da fase densa.

Para uma carga de massa  $m_c$  o número de partículas de coque a queimar é:

$$N_c = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (4.25)$$

e sendo a taxa de consumo de  $O_2$  para uma partícula  $R_o = 2\pi d_1^2 K C_p$ , então a taxa instantânea de consumo de  $O_2$  para uma carga será:

$$\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d_1^2 K C_p \quad (4.26)$$

No volume da fase densa ( $L_{mf} A_l$ ):

$$\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d_1^2 K C_p = k C_p A_l H_{mf} \quad (4.27)$$

onde

$$k = \frac{12 d_1^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_l L_{mf}} \quad (4.28)$$

e

$$k' = \frac{k L_{mf}}{U} = \frac{12 d_1^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_l U} \quad (4.29)$$

Como já referido, segundo Davidson e Harrison (1963), a concentração de  $O_2$  à saída do leito é calculada através da equação 4.28 e da estequiometria  $C_O = C_H + (C_{CO_2})$  à saída.

$$\frac{C_H}{C_O} = \beta e^{-x} + \frac{[1 - \beta e^{-x}]^2}{k' + 1 - \beta e^{-x}} \quad (4.30)$$

Da integração da curva de  $CO_2$  à saída do leito desde o início da queima até um certo instante  $t_f$ , vem:

$$m_{cf} = \int_0^{t_f} \dot{V}_{ar} v_{CO_2} \tilde{n} 12 dt \quad (4.31)$$

Em que  $v_{CO_2}$  é a fração molar de  $CO_2$  nos gases de escape,  $\dot{V}_{ar}$  é o caudal volúmico do ar em condições P.T.N (1,013 bar e 15 °C) e:

$$\tilde{n} = \frac{n}{v} = \frac{p}{\bar{R} T} = \frac{1,013 \times 10^5}{8314 \times 288} = 4,231 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \quad (4.32)$$

Por sua vez, a fração queimada  $f$  é definida por:

$$f = \frac{12}{m_c} \int_0^{t_f} U A_l C_{CO_2} dt \quad (4.33)$$

A massa de carbono consumida no intervalo de tempo  $t_f$  é representada por:

$$m_{cf} = 12 \dot{V}_{ar} \tilde{n} \int_0^{t_f} v_{CO_2} dt \quad (4.34)$$

Conhecido o número de partículas existente no leito que se supõe ser idêntico ao do início da queima,  $N_c$ , pode-se obter o diâmetro das partículas no instante  $t_f$  através de:

$$d_{t_f} = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi\rho_c N_c}} \quad (4.35)$$

Conhecido também  $C_H = C_O - (C_{CO_2})$  e  $X$  (ver equação 4.2), obtém-se  $k'$  da equação 4.28. Da equação 4.27 obtém-se uma relação experimental entre  $1/K$  e  $d_1$ :

$$\frac{1}{K} = \frac{12 d_1^2 m_c}{\rho_c d_i^3 A_l U k'} \quad (4.36)$$

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

## 5 Queima de Carvões Vegetais em Leito Fluidizado

A combustão de biomassa é um processo complexo que consiste num conjunto de reações heterogêneas e homogêneas consecutivas. Tal como na combustão de carvões minerais, o processo de combustão da biomassa dá-se segundo uma sequência de etapas que incluem o aquecimento, a perda de humidade e de voláteis e, por fim, a queima do resíduo carbonoso (Pereira, 2012).

A queima de combustíveis sólidos não fósseis tem sido cada vez mais considerada devido ao aumento do preço dos recursos de combustíveis fósseis, da abundância de desperdícios existentes e da preocupação com o aquecimento global. Por sua vez, a combustão em leito fluidizado surge como uma das opções tecnológicas mais promissoras como resultado da sua flexibilidade em relação ao tipo de combustível usado e ao seu carácter limpo e eficiente (Scala e Salatino, 2002).

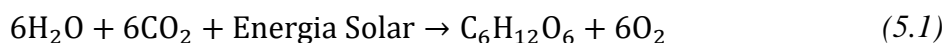
Apesar da crescente popularidade e grande quantidade de estudos realizados sobre a queima de carvões vegetais em leito fluidizado, há ainda uma necessidade de estudar os mecanismos que regem as diferentes etapas da queima de partículas de biomassa. De facto, segundo Scala e Salatino (2002), foi realizada uma extensa investigação sobre a viabilidade e o desempenho da combustão em leito fluidizado de combustíveis sólidos alternativos como a biomassa. Porém, trabalhos sobre a compreensão dos mecanismos básicos que ocorrem durante a mesma, não receberam tanta atenção. Para além disso, o rendimento da queima de biomassa é inferior ao rendimento da combustão de combustíveis fósseis, havendo, por isso, a necessidade de trabalhos de investigação que solucionem esta problemática.

Para o presente estudo sobre a queima de carvões vegetais em leito fluidizado, começar-se-á por abordar a biomassa como matéria-prima para a produção de carvões vegetais, passando-se para a explicação do mecanismo de combustão dos mesmos e acabando com um trabalho experimental que inclui ensaios de combustão de três carvões vegetais obtidos de péletes de biomassa aditivados com glicerol.

### 5.1 Biomassa

#### 5.1.1 Considerações Iniciais

A biomassa, por definição, inclui toda a matéria biológica de organismos vivos ou recentemente vivos, seja ela de origem vegetal ou animal. Este tipo de combustível não fóssil provém, direta ou indiretamente, do processo de conversão fotossintética, sendo por isso uma forma de energia solar (Vakkilainen, 2017). No processo de fotossíntese existe a captação de CO<sub>2</sub> atmosférico e a sua transformação em carbo-hidratos (glicose). Esta transformação ocorre segundo a equação 5.1 (Saidur et al., 2011) e é resultado das reações químicas existentes entre a água, a luz solar e o dióxido de carbono.



Uma vez realizada esta transformação, a energia acumulada por este modo, confere à biomassa a característica de poder ser aproveitada de acordo com a necessidade, sem depender de elementos variáveis. Visto isto, uma das vantagens da utilização da biomassa para a produção de energia é que permite uma conversão energética contínua. Para tal, basta queimar o material, sendo rompidas as cadeias de moléculas num processo exotérmico que pode ser aproveitado para a produção de calor e posteriormente para a produção de eletricidade (Mateus, 2019). Para além disso, a biomassa apresenta-se como uma fonte de energia praticamente neutra nas emissões de dióxido de carbono dado que o CO<sub>2</sub> libertado durante a combustão é considerado igual ao absorvido pela planta durante o seu crescimento (Thornley e Adams, 2018). Por outro lado, a biomassa possui um poder calorífico inferior ao dos combustíveis fósseis, não ascendendo os 20 MJ/kg e tende a ter um teor de humidade elevado, o que pode prejudicar o processo de combustão. O seu aproveitamento deve também ter algumas limitações de modo a reduzir os riscos de erosão do solo e a evitar desnutrição dos ecossistemas envolventes (Pereira, 2012).

A biomassa pode ser geralmente dividida em quatro classes principais com base na sua fonte (Vakkilainen, 2017; Mateus, 2019):

- Floresta;
- Agricultura;
- Indústria;
- Resíduos urbanos.

Desta forma, pode ser encontrada sob a forma de resíduos vegetais como as aparas das podas, palha ou lenha ou como desperdícios urbanos ou de atividade industrial. Em 2017, nos Estados Unidos, os combustíveis de biomassa tiveram uma participação de 5 % no uso total de energia primária. Desses 5 %, 44 % dos combustíveis de biomassa eram derivados de madeira e 10 % de lixo municipal (EIA, 2018).

### 5.1.2 Propriedades

As propriedades físicas da biomassa apresentam uma gama de variação extensa, dependendo do tipo de matéria-prima usado. Assim, a densidade, a porosidade, a superfície interna, o pré-processamento e pré-tratamento do material são algumas das variáveis que definem a biomassa como combustível. Do mesmo modo, para biomassa de diferentes origens, os parâmetros químicos sofrem também algumas oscilações. Dentro destes, são de salientar o poder calorífico, a análise elementar, os produtos da pirólise, o resíduo carbonoso, entre outros (Beça, 2011).

A composição da biomassa é um fator preponderante devido à influência que acarreta nas taxas de combustão e na emissão de poluentes. Geralmente, a composição química da biomassa inclui celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos. As concentrações de cada composto mencionado variam de acordo com a espécie de planta e com o nível e condições de crescimento. Em contrapartida, o carbono, o oxigénio e o hidrogénio revelam uma certa constância da sua concentração, não variando com as espécies. Assim, o carbono é o principal constituinte da biomassa, tendo uma participação de 30 a 60 % (m/m). Devido à estrutura dos seus hidrocarbonetos, a biomassa é altamente oxigenada em relação aos combustíveis fósseis

convencionais, estando a fração mássica do oxigénio entre 30 a 40 % (m/m). Dos componentes químicos, o hidrogénio é o terceiro constituinte principal, compreendendo tipicamente 5 a 6 % (m/m) da fração mássica. O azoto, o enxofre e o cloro podem ser também encontrados, mas em menor quantidade. Estes últimos podem implicar uma maior emissão de poluentes, corrosão de materiais e deposição de escória. Porém, o azoto comporta-se também como um macronutriente para as plantas, sendo fundamental para o seu crescimento. Para além destes elementos orgânicos, alguns elementos inorgânicos podem ser encontrados e em elevadas concentrações. Destes, destacam-se o potássio e a sílica (Jenkins et al., 1998).

Como já referido, uma das desvantagens da biomassa é o seu baixo poder calorífico. Enquanto que o carvão mineral apresenta um poder calorífico que varia entre 25 e 30 MJ/kg, o poder calorífico da biomassa varia entre 10 e 20 MJ/kg. O poder calorífico é das características com maior relevo, indicando a quantidade total de energia disponível no combustível. Este, pode ser expresso de duas formas: poder calorífico superior (*PCS*) e poder calorífico inferior (*PCI*). A distinção entre estes refere-se ao estado da água nos produtos de combustão. No *PCS* a água está no estado líquido e no *PCI* a água está no estado de vapor (Mateus, 2019).

O baixo poder calorífico da biomassa é resultado da sua composição química, mas também dos seus elevados teores de humidade, podendo conduzir a problemas relacionados com a estabilização da chama e eficiência da combustão. O teor de humidade de um combustível é a quantidade relativa de água que pode ser encontrada num material e o seu limite para uma combustão autossustentável para a maioria dos combustíveis de biomassa é de 65 %. Acima deste valor, a energia libertada é insuficiente para satisfazer a evaporação e o aquecimento do material (Jenkins et al., 1998). O *PCS* e o *PCI* de um combustível de madeira são mostrados na Figura 5.1 em função do teor de humidade.

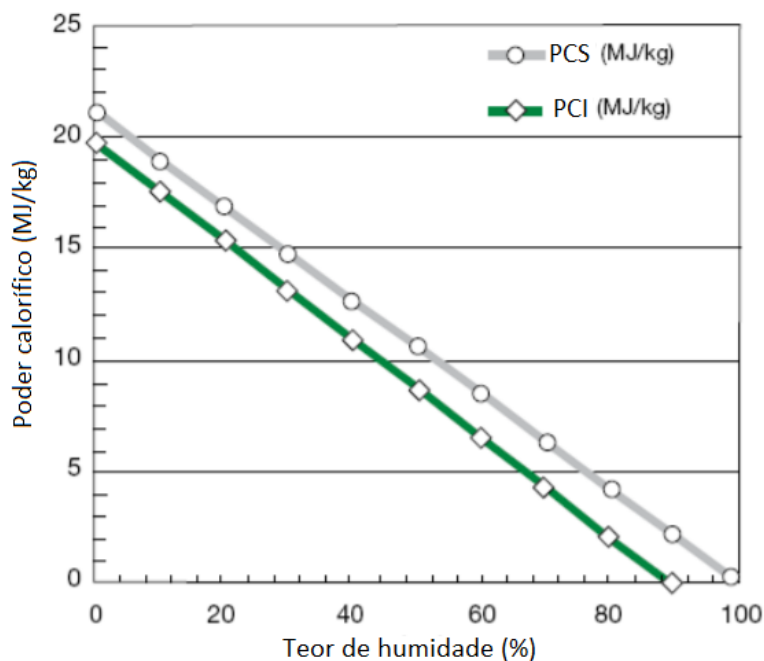


Figura 5.1 - Poder calorífico superior e inferior em função do teor de humidade (Academy, 2011).

A massa volúmica é uma característica influente na definição do custo do transporte da biomassa, sendo que quanto mais denso for o material, menor serão os custos de transporte. Para além disso, quanto maior a massa volúmica, maior o potencial energético por unidade de volume. A massa volúmica é também relevante devido ao impacto que pode ter no aquecimento e na desumidificação no processo da combustão (Academy, 2011). A massa volúmica da maioria dos biocombustíveis é bastante baixa quando comparada com a massa volúmica de combustíveis fósseis. Essa baixa densidade acarreta desvantagens como um poder calorífico menor, exigência de armazenamentos de larga escala, transporte dispendioso e limitação de tecnologias aplicadas (Khan et al., 2009).

Os biocombustíveis são altamente voláteis devido ao conteúdo relativamente alto de oxigénio e hidrogénio, podendo, no entanto, começar a comburir a temperaturas baixas. O teor de voláteis corresponde à massa que volatiliza com o aumento da temperatura. Em combustíveis de biomassa, o teor de voláteis encontra-se entre os 70 % e os 80 % (Vakkilainen, 2017).

Finalmente, a queima de biomassa apresenta uma quantidade considerável de cinzas. A cinza é o resíduo mineral deixado após a combustão completa e é constituída por Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, K, S e P (Energy, 1995). As características das cinzas de biomassa podem beneficiar a formação de depósitos e incrustações no interior da câmara de combustão, o que é nocivo para o equipamento da queima. A deposição de partículas de cinzas pode, também, diminuir as taxas de transferência de calor. Este problema de deposição de cinzas e incrustações ocorre devido ao derretimento das cinzas durante a combustão. Para além disso, certos componentes minerais da biomassa, como o potássio, a sílica e o cloro, propiciam a fusão das cinzas a uma temperatura mais baixa que o normal (Academy, 2011).

### **5.1.3 Conversão de biomassa**

A conversão de biomassa poderá ter como produtos o calor, eletricidade ou combustível. Atualmente, existem vários processos destinados à preparação e conversão de biomassa em energia. Segundo Agrela et al. (2019), as tecnologias de conversão de biomassa em energia útil mais recorrentes são a combustão direta, os processos termoquímicos e os processos bioquímicos (Figura 5.2).

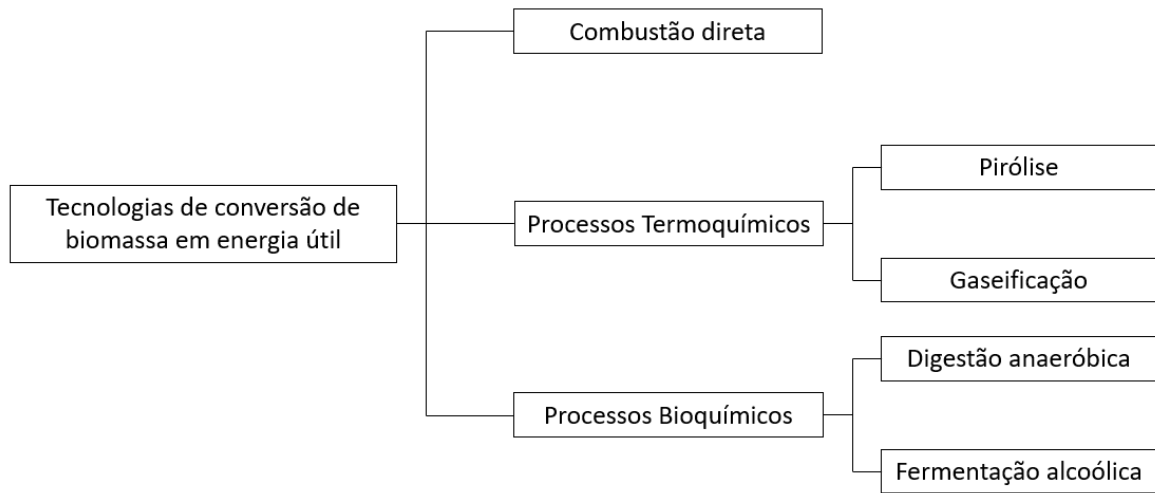


Figura 5.2 - Processos de conversão de biomassa (Agrela et al., 2019).

Porém, os processos físicos e físico-químicos são também empregues para o tratamento de biomassa (Mateus, 2019).

Começando pela combustão direta, esta consiste na oxidação completa do combustível na presença de oxigénio. Neste processo, o carbono e o hidrogénio presentes na biomassa reagem com o oxigénio, formando dióxido de carbono, água e libertando calor útil (Agrela et al., 2019; Moreira, 2019).

Os processos de conversão termoquímicos implicam uma transformação da composição da biomassa por ação de calor e podem ser divididos em dois métodos (Agrela et al., 2019):

- Pirólise: Degradação térmica de uma substância na ausência de oxigénio. Neste processo, a biomassa sofre uma combustão parcial e é decomposta pelo calor, sem produzir as reações de combustão;
- Gaseificação: Degradação térmica da matéria-prima na presença de um agente parcialmente oxidante. Neste processo, a biomassa é transformada num gás combustível.

A gaseificação e a pirólise, em conjunto com a carbonização (conhecida como pirólise lenta), podem ser consideradas variações de um mesmo processo, conforme indicado na Tabela 5.1 (Beça, 2011).

Tabela 5.1 - Rendimentos dos produtos típicos obtidos por diferentes formas de pirólise de madeira (Beça, 2011).

Tipo	Características	Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	- Temperaturas moderadas (450-550 °C) - Biomassa com baixa granulometria	75 %	12 %	13 %
Carbonização	- Baixas temperaturas (400-450 °C) - Partículas grandes	30 %	35 %	35 %
Gaseificação	- Altas temperaturas (900 °C)	5 %	10 %	85 %

Passando para os processos bioquímicos, estes transformam a biomassa em combustíveis gasosos ou líquidos, como o biogás ou o bioetanol, e são suportados por diferentes tipos de microrganismos. Estes microrganismos, contidos na biomassa original ou adicionados ao processo, levam à degradação das moléculas complexas da biomassa, resultando compostos mais simples, caracterizados pelo seu elevado teor energético. Os dois processos bioquímicos mais usados são (Agrela et al., 2019):

- Digestão anaerbia: Este é, basicamente, um processo de fermentação. A biomassa é transformada por ação bacteriana sem oxigénio, produzindo um composto gasoso de metano e dióxido de carbono, que pode ser usado para produzir eletricidade através de turbinas a gás ou em processos de calor e vapor;
- Fermentação alcoólica: Uma variedade de biocombustíveis pode ser produzida a partir de desperdícios, incluindo combustíveis líquidos, como etanol ou metanol, que podem substituir quantidades significativas de combustíveis fósseis em muitas aplicações de transporte. Os biocombustíveis são produzidos através da transesterificação e esterificação das reações químicas.

Quanto aos processos físicos, é de salientar que estes não podem ser considerados como um processo de conversão energética uma vez que representam apenas uma mudança na estrutura física e não química do material. Assim, este tipo de processo refere-se às etapas iniciais da transformação da biomassa que incluem o corte, a secagem, a moagem e a densificação do material (Moreira, 2019).

Por fim, os processos de conversão físico-químicos iniciam-se com uma prensagem da biomassa, seguida de uma recolha de óleos e posterior transformação química em biodiesel. O biodiesel resultante advém da reação química entre os óleos extraídos e o metanol ou etanol, na presença de um catalisador (Moreira, 2019).

#### 5.1.4 Processo de densificação da biomassa

Um dos principais fatores que limitam a utilização de biomassa na produção de calor e energia é sua baixa densidade aparente, resultando em propriedades de manuseio ineficientes e de alto

custo. Dado que as distâncias entre os locais de produção de biomassa, como florestas e terras agrícolas, para áreas industriais e residenciais onde a energia é necessária, geralmente são longas e requerem logística significativa para transporte e armazenamento, a densificação da biomassa tornou-se num processo essencial para que o aproveitamento da biomassa seja rentável (Stelte et al., 2012).

Existem vários tipos de densificação de biomassa, dos quais se destacam a briquetagem e a peletização. Ambos os processos ocorrem sob altas pressões, sendo os seus modos de produção bastante similares. A maior diferença encontra-se na forma de processamento, no tamanho e na aplicação. Assim, enquanto que na briquetagem se usa uma prensa de pistão ou de parafuso (Figura 5.3), na peletização os péletes são produzidos numa fábrica de péletes (Figura 5.4), podendo também ser produzidos em máquinas mais pequenas, permitindo uma produção local e mais simplificada. Em relação ao tamanho, os péletes têm uma forma cilíndrica, possuindo um diâmetro de 6 a 10 mm e um comprimento de 13 a 19 mm. Por sua vez, os briquetes podem ter diferentes formas e são de maior dimensão, tipicamente 30 a 100 mm de diâmetro. Os briquetes servem de substituto para troncos de madeira em caldeiras domésticas e os péletes são, normalmente, utilizados em caldeiras com sistema de alimentação automático (Tumuluru et al., 2011; Mateus, 2019).

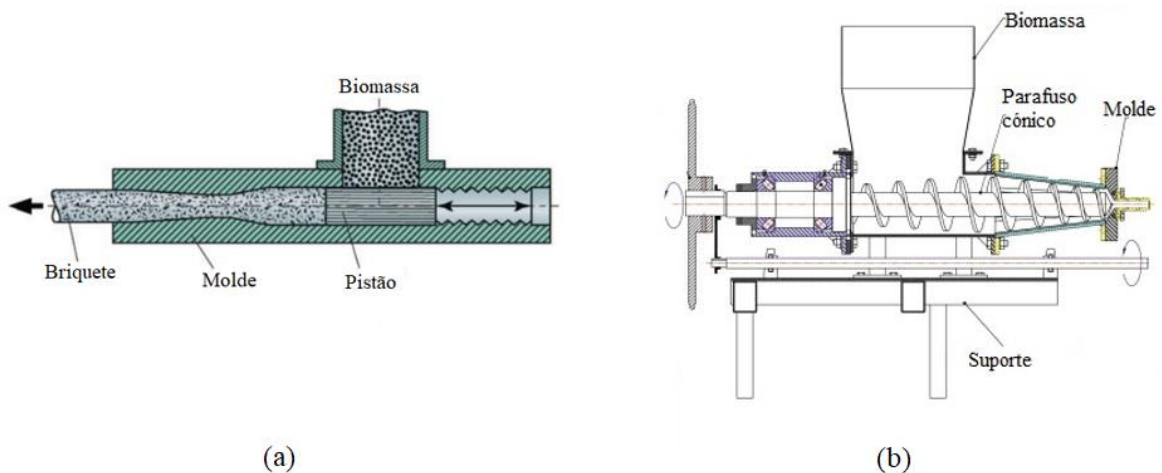


Figura 5.3 - Processos de briquetagem: (a) – Prensa de pistão; (b) – Prensa de parafuso.

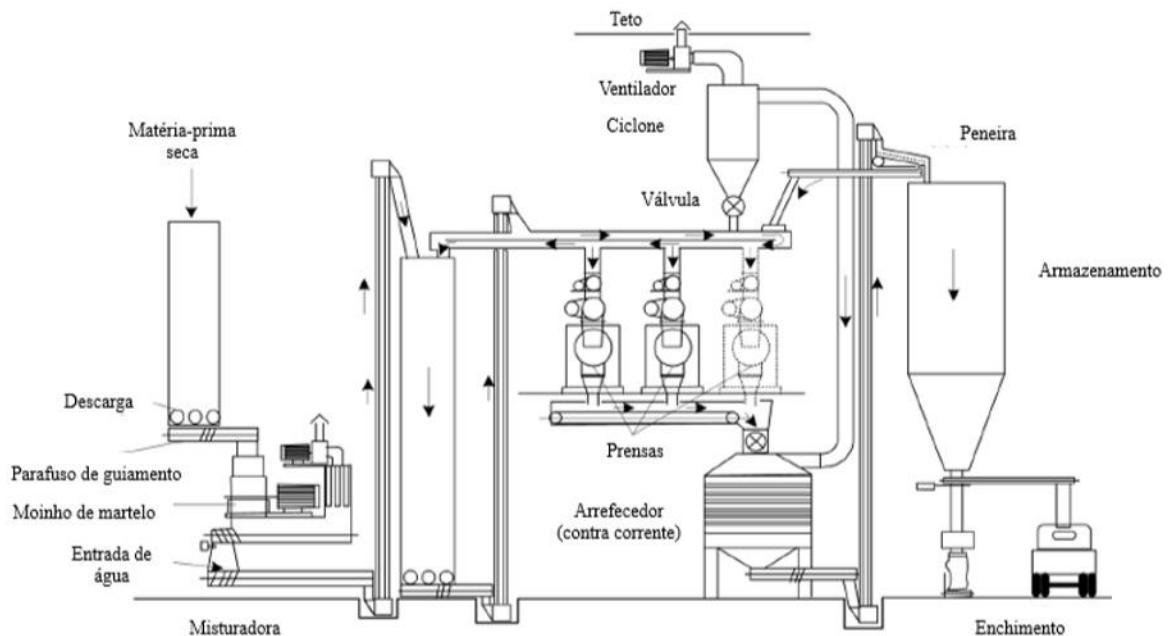


Figura 5.4 - Fábrica de péletes (Mateus, 2019).

Detalhando a peletiza o, esta é constituída pelas seguintes etapas (Tomé, 2011; Mateus, 2019):

- Armazenamento e Limpeza: Sendo que a peletiza o é um processo contínuo, é essencial um sistema de armazenamento que mantenha a matéria-prima limpa e seca. Para tal, a biomassa é entregue em lotes. A limpeza é um fator determinante, especialmente para péletes de madeira, dado que somente madeira limpa pode ser usada na produ o de péletes destinados ao uso doméstico de m dia e pequena escala;
- Secagem: A estabilidade das prensas é condicionada pelo atrito entre as superfícies da mesma e a matéria-prima e, por isso, o teor de umidade é decisivo. Por um lado, se o material for muito seco, pode carbonizar no processo de prensagem. Se o material for muito húmido, pode provocar entupimentos e tornar o produto final muito volumoso e com fraca resistência mecânica. Assim sendo, o teor ideal de umidade do material deve encontrar-se entre os 8 e os 12 %. Geralmente, para se proceder à secagem, usam-se secadores de tambores alimentados a gás ou recorre-se a resíduos de madeira. Dado que a secagem   das etapas que consome mais energia, a utiliza o de resíduos de madeira   profícua para a poupança no consumo energético;
- Moagem: O tamanho da matéria-prima deve ser reduzido e homog neo. Nesta etapa corta-se, tritura-se e m i-se o material através de moinhos de martelos que podem ser observados na Figura 5.4.

- Acondicionamento: As partículas são sujeitas a uma cobertura de vapor ou de outros aditivos com o intuito de melhorar a adesão. Na Figura 5.4, este passo ocorre na misturadora;
- Peletização: Após o processo de acondicionamento, a matéria-prima é conduzida através de tubos até às prensas (Figura 5.4). Nestas, podem ser usadas matrizes em anel ou matrizes planas, como apresentado na Figura 5.5. Através destas matrizes, a biomassa é extrudada nos orifícios pelos elementos rolantes, dando aos péletes a forma cilíndrica desejada;
- Arrefecimento e Triagem: Dado que no processo anterior o material aquece muito, é necessário arrefecê-lo de forma a que as resinas naturais ou outros agentes de ligação possam dar a consistência mecânica adequada aos péletes recém-extrudidos. Uma vez enviados para o arrefecedor, os péletes são, depois, peneirados de modo a garantir que o produto final está limpo e livre de poeiras (Figura 5.4).

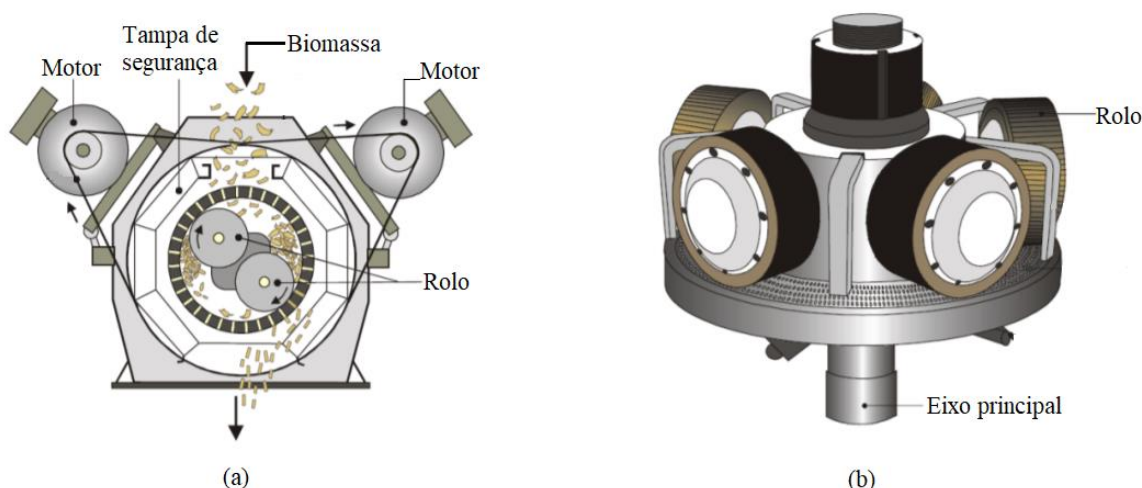


Figura 5.5 - Processo de peletização: (a) - Matriz em anel; (b) - Matriz plana (Stelte et al., 2012).

Ao contrário da peletização, a briquetagem lida com partículas de maior tamanho e maior teor de humidade. De facto, neste processo de densificação, a matéria-prima usada pode ter um teor de humidade de 22 %. Para além deste aspeto, a briquetagem oferece algumas vantagens como um manuseio mais facilitado, maior poder calorífico, características de combustão melhoradas, emissões reduzidas de particulados e tamanho e forma mais uniformes. Durante a briquetagem, a humidade do material forma vapor sob alta pressão, hidrolisando a hemicelulose e a lenhina em hidrocarbonetos moleculares inferiores, polímeros de açúcar e outros derivados. Estes produtos, quando submetidos ao calor e à pressão durante a prensagem, atuam como adesivos e aglutinam as partículas. Desta feita, tanto na briquetagem como na peletização, nem sempre existe a necessidade de se usar um aditivo aglutinante (Tumuluru et al., 2011).

### 5.1.5 Tecnologias de combustão de biomassa

O aproveitamento da biomassa pode ser feito através da combustão da mesma, sendo libertada energia térmica através deste processo. A eficiência da combustão e a capacidade de aproveitamento de energia depende do tipo de combustível, da escala e aplicação requerida e da tecnologia de combustão elegida (Rosendahl, 2013).

Os sistemas de combustão de biomassa são normalmente compostos por um sistema de alimentação do combustível, uma fornalha, um sistema de armazenamento, um sistema de limpeza de cinzas, um sistema de exaustão e uma superfície de permuta de calor (Moreira, 2019). Devido à dimensão variável da biomassa, existem diversos sistemas de combustão possíveis, entre os quais se evidenciam a combustão em grelha, a combustão em leito fluidizado e a combustão pulverizada (Rosendahl, 2013).

A combustão em grelha é a técnica mais comumente utilizada a nível global. Nesta, a biomassa é colocada numa grelha (móvel ou vibratória) e vai-se movendo lentamente ao longo da fornalha à medida que o ar fornecido pelos orifícios da grelha entra em contacto com a mesma, dando-se assim a combustão. Este sistema de combustão é particularmente adequado para partículas grosseiras e de tamanhos irregulares, pelo que as restrições de tamanho para o transporte da biomassa não é um problema. Para além disso, é um sistema bastante flexível no que concerne o tipo de combustível sólido e, por isso, não requer um grande investimento inicial. A elevada quantidade de cinzas volantes devido à vibração da grelha apresenta-se como a maior desvantagem deste sistema (Rosendahl, 2013).

Tanto a combustão em leito fluidizado como a combustão pulverizada foram já detalhados na secção sobre a queima de carvões minerais. De acordo com Scala e Chirone (2006), os leitos fluidizados são considerados uma das melhores soluções para a combustão de biomassa uma vez que aceitam uma grande variabilidade no que diz respeito à qualidade do combustível a utilizar e uma rápida resposta a possíveis variações de carga. Uma das suas vantagens em relação à combustão pulverizada, é que permite a combustão de biomassa com um teor de humidade superior a 58 % (Mateus, 2019).

O método de combustão pulverizada é usado para a combustão de biomassa em grande escala. Através deste processo, a biomassa é finamente moída e transformada em pó e deve encontrar-se seca. Ainda que estes sistemas apresentem um rendimento elevado, os processos de secagem e moagem requerem muita energia. Adicionalmente, e dado que a temperatura da combustão pulverizada é elevada, problemas como a corrosão ou a formação de escória podem ocorrer. Assim sendo, na combustão pulverizada a biomassa é muitas vezes usada em co-queima com carvão, de forma a que as propriedades químicas do carvão atenuem os problemas criados pelo alto teor de cloretos na biomassa (Rosendahl, 2013).

## 5.2 Mecanismo de queima

Como já referido, a combustão de biomassa dá-se segundo uma sequência de etapas bem definidas, começando pelo aquecimento das partículas inseridas no queimador, seguindo-se a perda de humidade e de voláteis e, por fim, a queima do resíduo carbonoso, também conhecido como coque ou carvão. Nesta secção, procede-se ao estudo da última etapa, sendo esta a etapa

mais morosa de todo o processo da combustão. Por sua vez, a queima em leito fluidizado do resíduo carbonoso advindo da biomassa segue os mesmos passos que a queima em leito fluidizado do resíduo carbono advindo do carvão mineral:

- Difusão do oxigênio das bolhas para a fase densa;
- Difusão do oxigênio na fase densa até à superfície da partícula;
- Eventual difusão do oxigênio através da estrutura porosa da partícula;
- Reação de oxidação heterogênea do carbono à superfície da partícula.

As teorias que abordam os mecanismos da combustão de biomassa em leito fluidizado são, também, as mesmas abordadas na combustão de carvão mineral em leito fluidizado e, por isso, não se irá detalhar novamente o processo. Porém, alguns estudos sobre as características da queima de biomassa em leito fluidizado serão enumeradas.

As taxas às quais os combustíveis de biomassa queimam dependem de vários fenômenos físicos que foram detalhados por Jenkins et al. (1998). Dois fatores predominantes são as taxas de transferência de calor e as taxas cinéticas de reação. O tamanho das partículas domina a influência da transferência de calor, sendo que partículas pequenas e finas aquecem rapidamente e as partículas maiores aquecem mais lentamente.

Scala et al. (2000) tentaram caracterizar a influência combinada dos fenômenos de combustão, fragmentação e desgaste por abrasão na determinação das taxas de conversão e de elutriação do carbono fixo. Para tal, estudaram a combustão em leito fluidizado de um carvão vegetal e apuraram que a conversão ocorre majoritariamente através da geração de finos de carbono, seguida da sua combustão no interior do leito. Verificaram, também, que a geração de finos de carbono é predominantemente resultado da fragmentação e não do desgaste por abrasão.

Ao estudarem a volatilização em partículas não esféricas de madeira de pinho, Diego et al. (2002) averiguaram que a definição da geometria das partículas de combustível constituía uma das maiores dificuldades na análise de processos que ocorrem em partículas de madeira. Isto acontece devido à irregularidade das suas formas. Após verificarem a influência da forma das partículas através de trabalhos experimentais, constataram que as partículas de madeira, caracterizadas por um diâmetro equivalente e por um fator de forma, podem ser modeladas como partículas esféricas.

Scala e Chirone (2006) exploraram a abrasão entre partículas de três tipos de biomassa diferentes sujeitas a combustão em leito fluidizado. Dedicaram especial atenção ao impacto da mesma sobre o tamanho das partículas e sobre o processo de combustão e concluíram que o fenômeno de fragmentação depende das características mecânicas das partículas do combustível. Constataram igualmente que a conversão do carbono decorre ao longo da queima com redução de tamanho das partículas e densidade constante. Os autores afirmaram que parte da conversão do carbono resulta da geração de finos obtidos pela fragmentação, sendo estes posteriormente queimados, levando a um incremento da taxa de combustão. Finalmente, enfatizam a importância da forma das partículas na avaliação correta da área exposta da superfície das mesmas.

Jones et al. (2007) utilizaram partículas de salgueiro desmineralizadas e posteriormente dopadas com potássio com o intuito de examinarem o comportamento térmico e catalítico do potássio na combustão de biomassa. Com este estudo, comprovaram o comportamento

catalisador do potássio durante a volatilização e durante a queima do carvão de salgueiro e apresentarem um modelo para prever a liberação do potássio.

Fuentes et al. (2008), ao usarem a mesma técnica de desmineralização das partículas de combustível e posterior dopagem, concluíram que o potássio e fósforo são constituintes importantes da biomassa já que influenciam o comportamento das cinzas, a pirólise e a combustão da biomassa. Complementarmente, averiguaram que a combustão dos carvões vegetais é catalisada por todos os metais, especialmente pelo potássio. Por outro lado, é fortemente inibida pelo fósforo.

Com o objetivo de estudarem a distribuição de biomassa num leito fluidizado borbulhante, Santos e Goldstein (2008) empregaram um leito frio com paredes transparentes, tendo verificado que a distribuição da biomassa na fase de emulsão era favorecida pelo uso de partículas de maior densidade e menor tamanho e também pelo aumento da velocidade superficial do gás. Adicionalmente, realizaram testes de combustão em leito fluidizado do carvão vegetal para determinar a taxa de queima e o regime de controle da combustão.

A influência da forma e do tamanho das partículas de biomassa na taxa global de conversão foi estudada por Lu et al. (2010). Estes autores desenvolveram um modelo para a previsão da mesma, modelo esse que foi validado experimentalmente com partículas esféricas, cilíndricas e em forma de discos. Através deste trabalho experimental, concluiu-se que a influência da forma aumenta com o tamanho das partículas e que, para combustíveis cujas partículas são irregulares com diâmetros acima de 200–300  $\mu\text{m}$ , a aproximação como esféricas não caracteriza a sua combustão corretamente.

Ramos et al. (2011) determinaram os dados difusivos e cinéticos da queima de carvões derivados de oito madeiras de origem brasileira, em leito fluidizado borbulhante. O diâmetro das partículas de carvão utilizadas está compreendido entre 1,8 e 3,6 mm e a temperatura do leito varia entre os 750 e os 850  $^{\circ}\text{C}$ . Adicionalmente, determinaram a temperaturas das partículas de combustível através de um balanço de energia, considerando que a transferência de calor das partículas se dava apenas por condução e radiação.

Segundo Sudhakar e Kolar (2011), existe uma carência de trabalhos sobre o efeito da forma e do tamanho inicial das partículas na volatilização em leito fluidizado. Visto isto, apresentaram um estudo experimental sobre a volatilização de partículas de *Casuarina equisetifolia* em leito fluidizado. Para tal, os autores utilizaram diferentes temperaturas de leito e partículas de diferentes tamanhos e formas (cúbicas, cilíndricas e esféricas). As partículas foram caracterizadas por um diâmetro equivalente baseado na massa e por um fator de forma. Finalmente, foi então concluído que os fatores com maior influência nos resultados eram o tamanho e a forma inicial das partículas.

De acordo com Guo e Zhong (2017) e com base nas características de combustão de biomassa, a taxa de queima de biomassa é muito maior que a do carvão mineral. Os autores concluíram também que, para péletes de biomassa, quanto maior a velocidade do ar, maior é a eficiência da combustão. Para além disso, uma análise do gás de combustão foi feita, onde as concentrações de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}$  foram medidas simultaneamente com um analisador de gases para monitorização de emissões e análise de combustão. Desta análise, foi aferido que, de acordo com as variações de  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$ , o processo pode ser dividido em início da combustão,

combustão estável e final da combustão. Testes com alimentação contínua de biomassa foram realizados, tendo-se verificado que a descarga de poluentes no estado estacionário é semelhante à da Figura 5.6, de 600 a 800 s. No início da combustão, a concentração de  $O_2$  começa a diminuir e a concentração de  $CO_2$  aumenta. Por sua vez, a concentração de emissão de  $SO_2$  encontra-se entre 50 e 60 ppm e é causada por uma combustão incompleta. Após atingir o ponto B, a concentração de  $O_2$  é mantida a 7 % e a de  $CO_2$  a 12 %, atingindo-se o estágio de combustão estável. Nesta mesma fase, a concentração de  $SO_2$  é extremamente baixa, sendo, por isso, o nível de emissão de poluentes muito inferior ao dos padrões de emissão de poluentes atmosféricos. O NO é gerado sob condições de oxidação do azoto e é geralmente responsável por mais de 90 % do total de  $NO_x$  produzido. No ponto A, a concentração de NO atinge o pico de 120 ppm. Neste mesmo ponto, as concentrações de  $O_2$  e  $CO_2$  são iguais. Com a depleção contínua de  $O_2$ , gera-se mais monóxido de carbono e outros gases redutores e o NO pode ser reduzido para  $N_2$ , causando uma diminuição significativa da concentração de NO. No final da combustão, região C da Figura 5.6, dá-se o aumento da concentração de  $O_2$  e o consequente crescimento de NO.

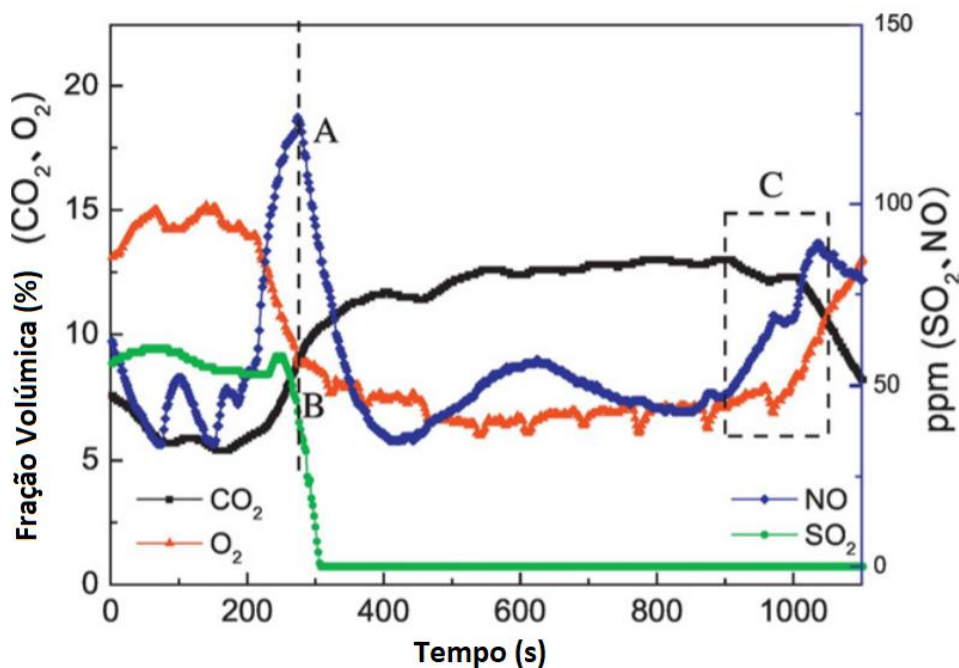


Figura 5.6 - Variação das principais concentrações de gás no processo de combustão (Guo e Zhong, 2017).

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

## 6 Instalação Experimental

Neste e nos capítulos seguintes, proceder-se-á a um estudo experimental sobre a queima de carvões vegetais em leito fluidizado. Este estudo inclui a obtenção da velocidade mínima de fluidização, a pirólise de péletes aditivados com glicerol e, finalmente, os ensaios de combustão.

Primeiramente, a instalação experimental usada será descrita, sendo especificados os esquemas de instalação para cada fase do trabalho e os principais componentes da mesma. A instalação de queima já se encontrava montada no Laboratório de Combustão do INEGI e pode ser observada na Figura 6.1.



Figura 6.1 - Instalação de queima em leito fluidizado usada no presente estudo.

## 6.1 Esquemas de instalação

Sendo que a instalação usada estava já montada e nela foram realizados diversos estudos de queima, os esquemas a seguir apresentados são baseados no trabalho realizado por Mateus (2019).

### 6.1.1 Obtenção da velocidade mínima de fluidização

Na Figura 6.2 apresenta-se o esquema da instalação usada para a obtenção da velocidade mínima de fluidização. Neste esquema, não se utiliza a tubeira convergente no topo do reator de forma a permitir a entrada da sonda de pressão (SP). Esta encontra-se acoplada ao manómetro de coluna de água do leito fluidizado (MCL). Na figura está também representado um isolante térmico de lã (I), um distribuidor (D), uma resistência (R), o leito fluidizado (L), um sensor de temperatura 1 (ST1), um controlador de temperatura (CT) do tipo *PID*, uma válvula de regulação de caudal (VR), válvulas de corte (V1, V2, V3 e V4), uma placa orifício (PO), um manómetro de coluna de água da placa orifício (MCPO) e, por fim, uma válvula de redução de pressão (VRP).

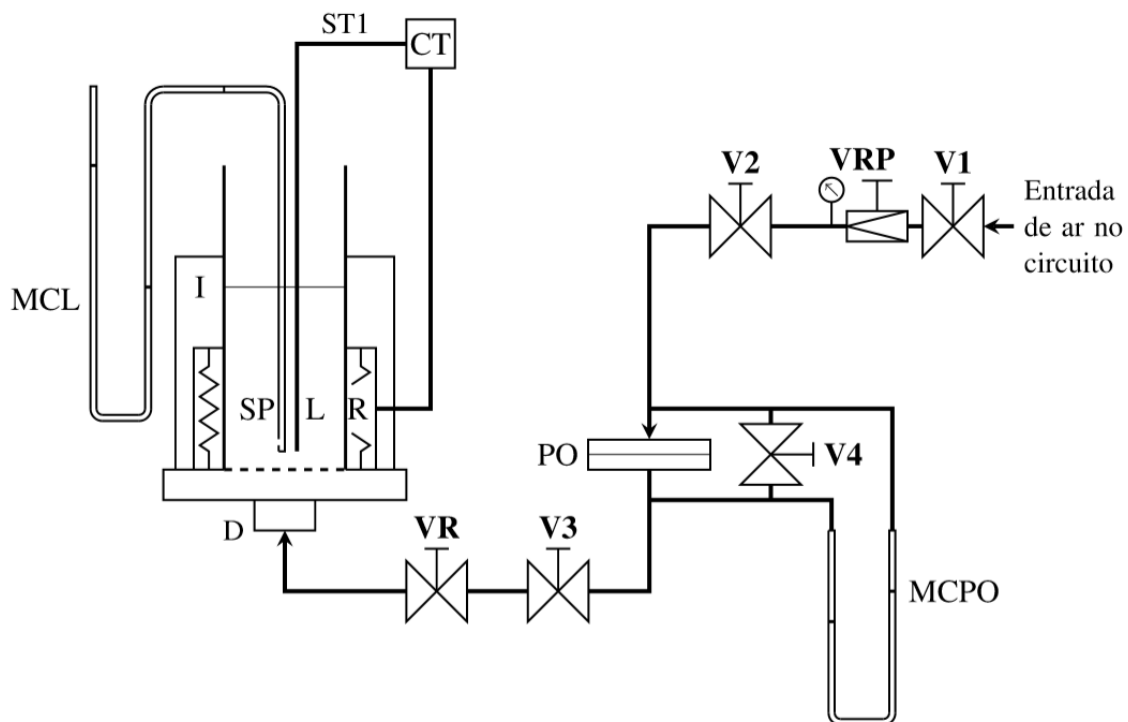


Figura 6.2 - Esquema da instalação usada para a obtenção da velocidade mínima de fluidização (Mateus, 2019).

### 6.1.2 Pirólise

Para a execução da pirólise dos péletes, usa-se a instalação representada na Figura 6.3. Nesta etapa não se emprega a tubeira convergente no topo do reator, uma vez que é necessária uma rede em forma de copo com diâmetro superior ao da tubeira para colocar a biomassa no interior do leito. Na figura encontra-se, também, esquematizado o fornecimento de azoto através de uma garrafa de azoto, o isolante (I), o leito fluidizado (L), o sensor de temperatura 1 (ST1), o controlador de temperatura (CT), a resistência (R), o distribuidor (D) e uma válvula de corte.

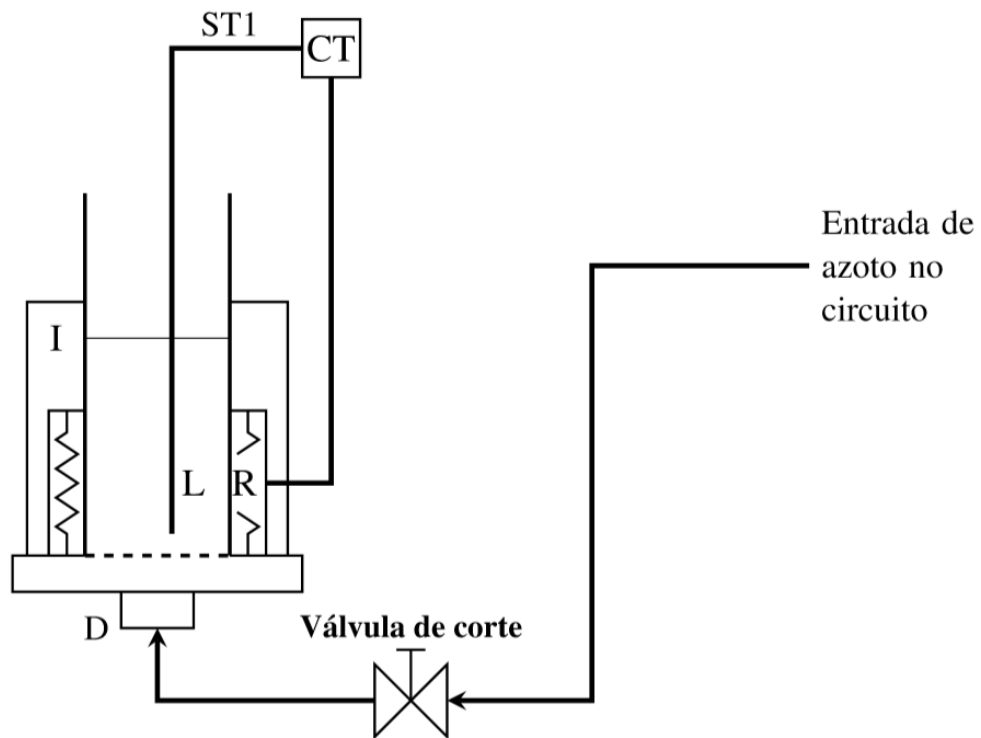


Figura 6.3 - Esquema da instalação usada para a pirólise dos péletes (Mateus, 2019).

### 6.1.3 Ensaios de combustão

Para o procedimento dos ensaios de combustão, apresenta-se na Figura 6.4 o esquema da instalação preparada. Nesta instalação, sobre o reator encontra-se uma tubeira convergente. A presença desta melhora a mistura dos gases de queima à saída do leito e fornece uma boa repetibilidade da leitura das concentrações de gases. Para além disso, existem agora dois sensores de temperatura que são posicionados dentro do leito, sendo que o sensor de temperatura 1 (ST1) está ligado ao controlador de temperatura (CT) e o sensor de temperatura 2 (ST2) está ligado à placa de aquisição de dados PD2. Por sua vez, a tomada de gases de combustão (TGC) encontra-se dentro do reator, mas acima do leito. Esta tem como função a condução dos gases produzidos no leito até à tubagem. Posteriormente, esses gases passam num condensador (C) e numa bomba de aspiração de gases (B), chegando finalmente ao analisador de CO<sub>2</sub> (A). O analisador está ligado à placa de aquisição de dados PD1 que, por sua vez, permite a transmissão de dados para um computador (PC). Neste computador existe um programa de aquisição de dados (*DasyLab*), para posterior tratamento.

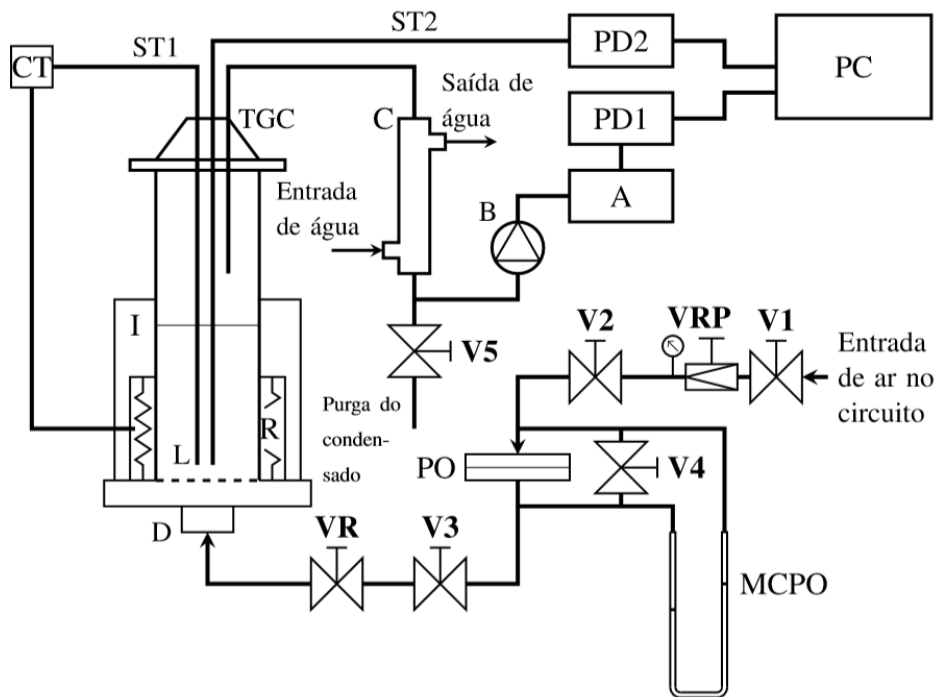


Figura 6.4 - Esquema da instalação preparada para os ensaios de combustão (Mateus, 2019).

Para além dos componentes já mencionados, esta instalação é possuidora de 5 válvulas de corte (V1, V2, V3, V4 e V5), de uma válvula de regulação (VR), de um distribuidor (D), de um leito com tubeira convergente no topo (L), de uma placa orifício (PO), de uma válvula redutora de pressão (VRP) e de um manómetro de coluna de água da placa orifício (MCPO).

## 6.2 Componentes da instalação

Nesta secção são apresentados os principais componentes da instalação. Começa-se por uma descrição detalhada da composição do leito de inertes e prossegue-se com uma abordagem pormenorizada sobre o distribuidor, a tubeira convergente, a alimentação de gás, a resistência elétrica, as sondas de temperatura, o isolamento térmico, o controlador de temperatura, o analisador de dióxido de carbono, as placas de aquisição de dados, o condensador, a bomba de aspiração e, finalmente, o software utilizado para a obtenção de dados.

### 6.2.1 Leito

Para a combustão em leito fluidizado recorreu-se a um leito de inertes constituído por areia de sílica. A massa volúmica da areia foi calculada por Moreira (2019) através da utilização de uma proveta graduada de 100 ml, na qual se introduziu um determinado volume de areia que, posteriormente, foi pesada. O valor obtido foi  $\rho_{areia} = 2990 \text{ kg/m}^3$ .

O diâmetro médio das partículas constituintes do leito  $d_p$  foi considerado como sendo a média dos diâmetros de duas peneiras sucessivas (250 e 315  $\mu\text{m}$ ), peneiras essas usadas para coletar as partículas a serem usadas no leito (Kunii e Levenspiel, 1991). Assim, chegou-se ao valor de 283  $\mu\text{m}$  para  $d_p$ . As peneiras estavam montadas no crivo vibratório apresentado na Figura 6.5 e a areia utilizada encontra-se na Figura 6.6.



Figura 6.5 - Crivo vibratório.

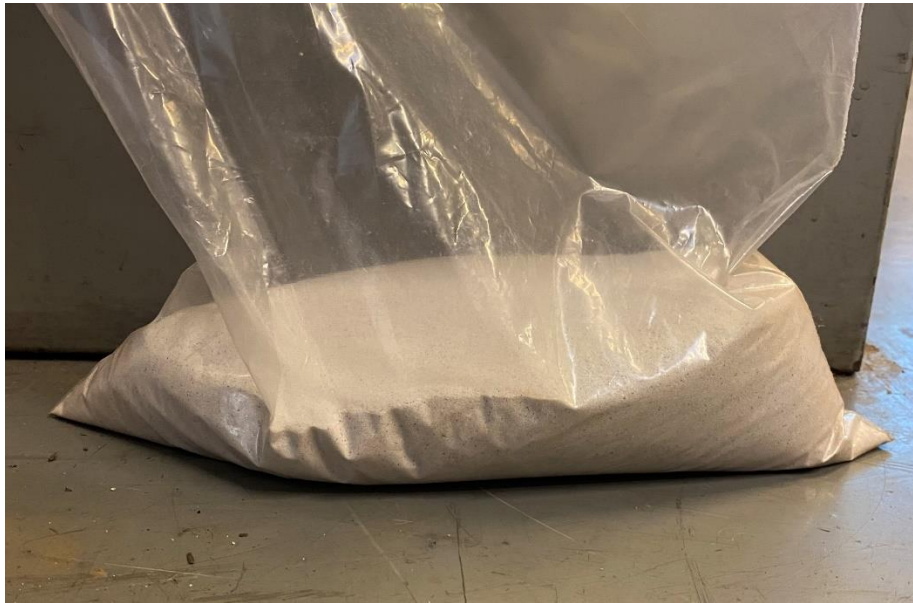


Figura 6.6 - Areia utilizada.

Quanto à esfericidade das partículas  $\Phi_s$ , assumiu-se um valor de 0,77 que, segundo Kunii e Levenspiel (1991), corresponde ao valor médio entre partículas arenosas arredondadas e com saliências agudas. Para a porosidade, adotou-se o valor da porosidade nas condições mínimas de fluidização,  $\varepsilon_{mf} = 0,52$  (Kunii e Levenspiel, 1991). Para o leito, utilizou-se uma altura de 200 mm, valor este que se considera ser o valor da altura do leito nas condições mínimas de fluidização  $L_{mf}$ .

A massa a ser introduzida no reator deve estar de acordo com o requisito da altura do leito nas condições mínimas de fluidização. Assim, para o seu cálculo, utilizou-se a seguinte expressão:

$$m_{areia} = \rho_b \frac{d_{reator}^2}{4} \pi L_{mf} \quad (6.1)$$

Onde  $d_{reator} = 0,0808$  m e  $\rho_b$  representa a massa volúmica do leito nas condições mínimas de fluidização e é dada por:

$$\rho_b = \varepsilon_{mf} \rho_{ar} + (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_{areia} \quad (6.2)$$

De notar que  $\rho_{ar}$  é a massa volúmica do ar a pressão e temperatura ambiente, sendo o seu valor de  $1,2 \text{ kg/m}^3$ .

Através das equações apresentadas, calculou-se a massa de areia a introduzir no reator, tendo-se obtido um valor de 1,47 kg.

### 6.2.2 Tubo, tubeira e distribuidor

O leito fluidizado está contido num tubo em aço refratário com 500 mm de comprimento e 80,8 mm de diâmetro interno. Na Figura 6.7 pode ser observado esse mesmo tubo.



Figura 6.7 - Tubo do reator (Mateus, 2019).

No topo do tubo encontra-se uma tubeira convergente cuja função é garantir uma boa mistura de gases de queima à saída do leito de modo a que exista uma melhor repetibilidade da leitura das concentrações dos gases. A tubeira convergente pode ser observada na Figura 6.8 e o material que a constitui é o latão.



Figura 6.8 - Tubeira convergente.

Na base do leito está instalado um distribuidor em aço inoxidável de 4 mm de espessura com 101 furos de 0,3 mm de diâmetro, como apresentado na Figura 6.9. Os respectivos furos possuem um diâmetro de 0,6 mm até 3 mm de profundidade, sendo que o último milímetro de espessura é furado com um diâmetro de 0,3 mm. A representação esquemática dos furos encontra-se na Figura 6.10.



Figura 6.9 - Distribuidor (Beça, 2011).

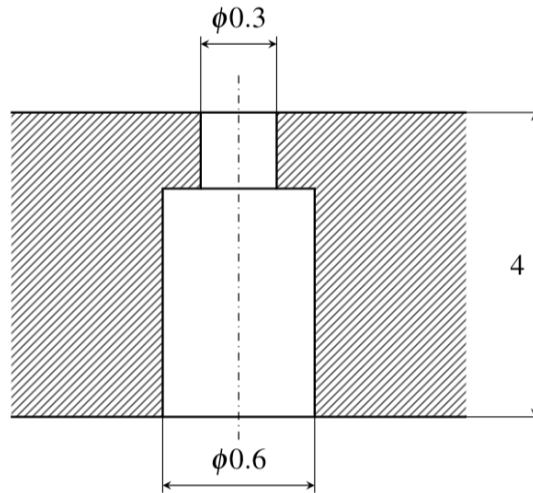


Figura 6.10 - Furos do distribuidor (Mateus, 2019).

### 6.2.3 Alimentação gasosa

A alimentação da corrente gasosa efetua-se pela parte inferior do leito, como se mostra na Figura 6.11. O leito é fluidizado com ar comprimido através do tubo que pode ser observado à esquerda e é através deste componente que é direcionado para cima. A pressão do ar a montante do medidor de orifício foi regulada para 1,8 bar relativos.



Figura 6.11 - Local da alimentação gasosa (Mateus, 2019).

#### 6.2.4 Resistência elétrica

De forma a aquecer o leito de partículas e também atenuar as possíveis variações de temperatura do leito, utilizou-se uma resistência elétrica. Esta é feita em fio de *Kanthal A1* de 2 mm de diâmetro e encontra-se enrolada em espiral, possuindo uma potência de 4,2 kW. A resistência elétrica é montada em peças de cerâmica refratária, como pode ser visualizado na Figura 6.12, não devendo possuir raios de concordância pequenos, de forma a evitar pontos de contacto entre espiras que possam levar à queima da resistência (Mateus, 2019).

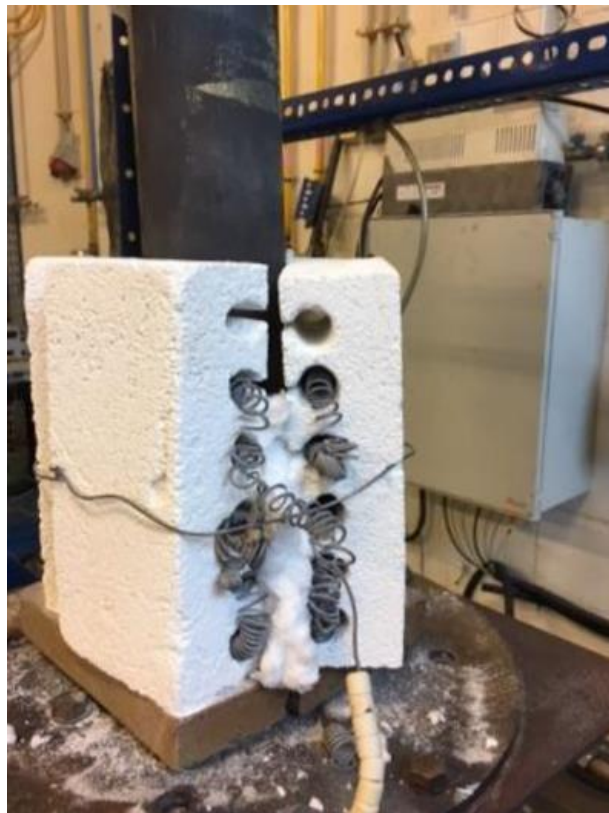


Figura 6.12 - Resistência elétrica e peça de cerâmica refratária (Moreira, 2019).

#### 6.2.5 Isolamento térmico

O leito e a resistência elétrica estão envolvidos por um isolamento térmico em fibra de cerâmica da marca *Kaowool*. Este isolamento tem como objetivo evitar possíveis perdas térmicas indesejadas e a exposição da resistência. De referir que o isolamento apresentado na Figura 6.13 resiste a temperaturas até cerca de 1260 °C.



Figura 6.13 - Leito isolado com fibra de cerâmica *Kaowool*.

### 6.2.6 Sondas de temperatura

A monitorização da temperatura é feita através de um termopar tipo K que fornece o sinal ao controlador de temperatura para que este possa estabilizar o valor da temperatura definida do leito através do controlo da resistência eléctrica. Para a obtenção da evolução da temperatura do leito em função do tempo, utiliza-se também um termopar tipo K na aquisição de dados. Na Figura 6.14 apresenta-se o termopar tipo K utilizado, sendo esse revestido por uma manga de aço inoxidável de 3 mm de diâmetro externo.



Figura 6.14 - Termopar tipo K.

### 6.2.7 Controlador de temperatura

Na Figura 6.15 pode ser observado o controlador de temperatura utilizado (*PID*) da marca *Eurotherm*, modelo 2116. Este componente controla a alimentação elétrica da resistência de modo a serem alcançados os valores de temperatura pretendidos para o leito que, por sua vez, são medidos pelo termopar.



Figura 6.15 - Controlador de temperatura do leito.

### 6.2.8 Analisador de CO<sub>2</sub>

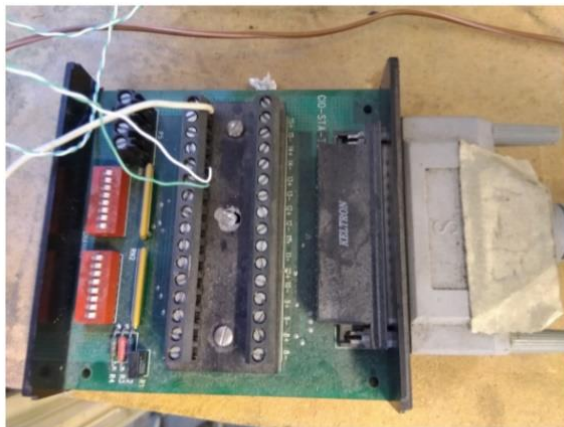
O analisador de CO<sub>2</sub> utilizado, Figura 6.16, é um analisador por infravermelhos da marca ACD, modelo *MGA-3000 Series Multi Gas Analyser*.



Figura 6.16 - Analisador de CO<sub>2</sub>.

### 6.2.9 Placas de aquisição de dados

Na Figura 6.17 apresentam-se as placas de aquisição de dados de leitura. Estas leem o sinal e fornecem-no ao software de aquisição de dados utilizado, *DasyLab*. A placa apresentada em (a) é a utilizada na aquisição dos valores do analisador de  $\text{CO}_2$  (*PCI-DAS16JR/16*), enquanto a placa apresentada em (b) é usada para a aquisição dos valores de temperatura (*PCI-DAS-TC*).



(a)



(b)

Figura 6.17 - Placas de aquisição de dados utilizadas: (a) - Placa proveniente do analisador de  $\text{CO}_2$ ; (b) - Placa dos valores de temperatura (Mateus, 2019).

### 6.2.10 Condensador e bomba de aspiração

Na Figura 6.18 (a) encontra-se um condensador cuja função é a de arrefecer a corrente de gases amostrados, de modo a reduzir a humidade e permitir a análise da concentração de  $\text{CO}_2$  em base seca. Este último ponto evita que os produtos da combustão venham a condensar no interior do analisador, prevenindo a sua deterioração. Na Figura 6.18 (b) está apresentada uma bomba que serve para aspirar os gases de combustão e enviá-los para o analisador.

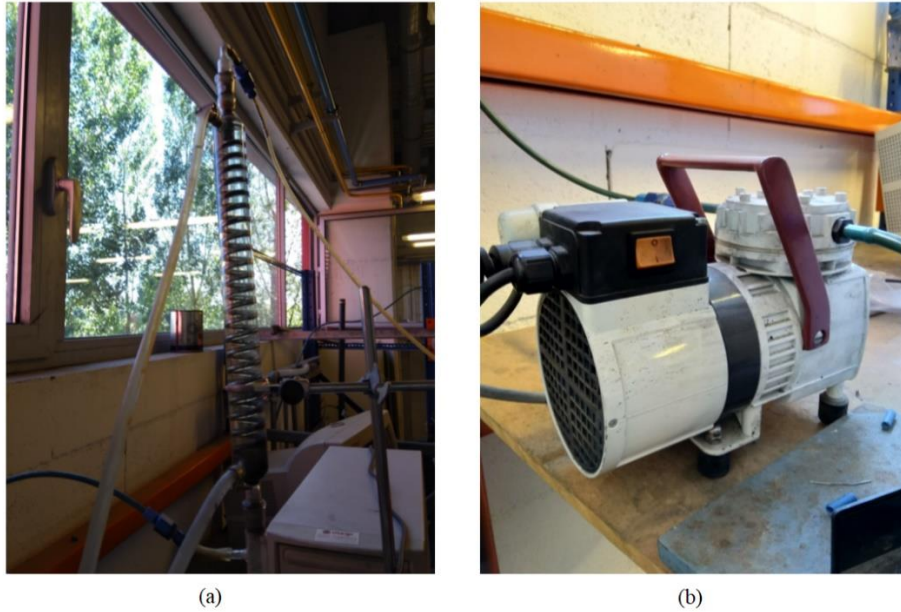


Figura 6.18 - (a) Condensador; (b) - Bomba de aspiração.

### 6.2.11 Válvulas

Na instalação são usadas várias válvulas. Começando pela válvula redutora de pressão, presente na Figura 6.19, esta impõe a pressão à entrada da instalação. Para este projeto, limitou-se a pressão a 1,8 bar relativos.



Figura 6.19 - Válvula redutora de pressão.

A válvula de agulha reguladora de caudal é também um dos componentes desta instalação. Esta pode ser visualizada na Figura 6.20 e tem a função de regular o fluxo de ar enviado para o reator.



Figura 6.20 - Válvula reguladora de caudal.

Para além das válvulas já mencionadas, a instalação contém algumas válvulas de corte (de macho esférico), sendo que três delas se encontram em linha no circuito, V1, V2 e V3 (Figura 6.21) e a última é a válvula de segurança do manómetro, V4 (Figura 6.22).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.21 - Válvulas de corte: (a) - V1; (b) - V2; (c) - V3.



Figura 6.22 - Válvula de segurança do manómetro V4.

### 6.2.12 Software utilizado

O software utilizado na aquisição de dados é o *DasyLab* que, por sua vez, permite estruturar um programa em blocos para a aquisição e mostragem de dados. O programa utilizado foi o construído por Mateus (2019), Figura 6.23, e possui dois blocos iniciais Dev1-A1 e Dev2-A1 onde os sinais transmitidos pelas placas de aquisição são interpretados. O Dev1-A1 interpreta os sinais transmitidos pela placa de aquisição dos valores do analisador de  $\text{CO}_2$  e o Dev2-A1 interpreta a aquisição dos valores de temperatura. Assim sendo, o sinal fornecido pela placa de dados do analisador de  $\text{CO}_2$  é transformado na grandeza da mensuranda através da passagem por dois blocos *scaling*. O primeiro serve para transformar o sinal de tensão no valor de concentração molar de  $\text{CO}_2$  lido no analisador e o segundo para definir a reta de calibração, obtida através da introdução da leitura do zero e de uma mistura de concentração previamente conhecida. O sinal fornecido pela placa de dados do termopar é imediatamente transformado em temperatura.

Estes sinais obtidos e um contador de tempo são enviados para Digital Di00, um bloco do mostrador digital que exhibe o valor instantâneo das mensurandas. De seguida, os dados são transmitidos para o bloco Write00, que os grava num ficheiro ASC.

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

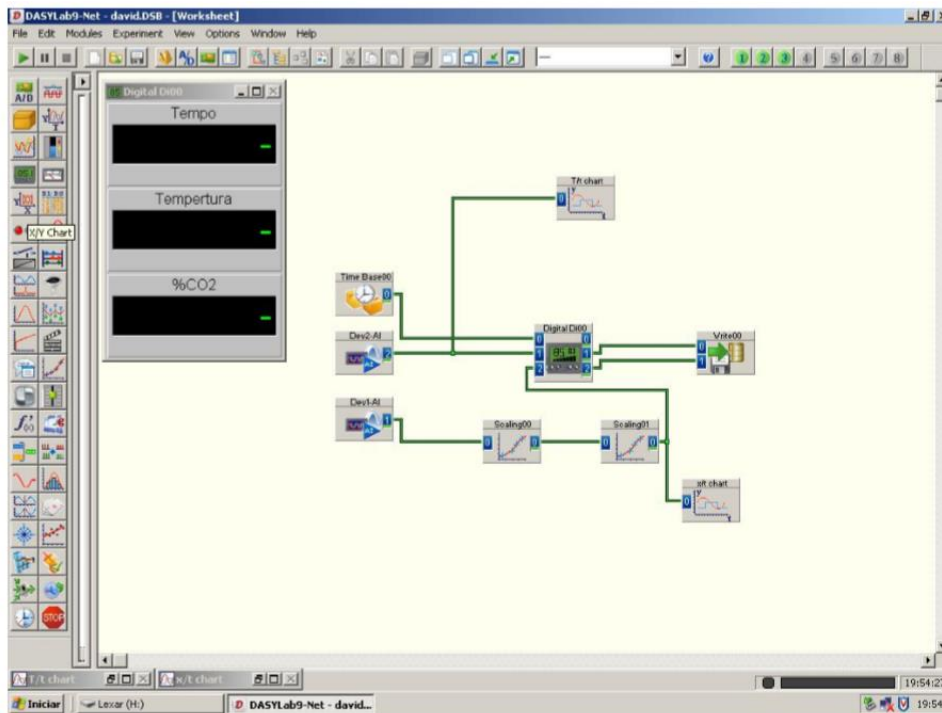


Figura 6.23 - Software *DasyLab* (Mateus, 2019).

No Anexo A referem-se, de um modo sucinto, as incertezas experimentais referentes ao caudal de ar de fluidização, pressão na base do leito, concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de combustão e temperatura do leito. Uma análise detalhada do procedimento de cálculo destas incertezas experimentais verificadas no procedimento laboratorial pode ser consultada em Moreira (2007).

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

## 7 Procedimento Experimental

Neste capítulo são abordadas as etapas seguidas na elaboração do estudo, sendo detalhados o procedimento experimental da obtenção da velocidade mínima de fluidização, a pirólise do carvão e os ensaios de combustão.

### 7.1 Obtenção da velocidade mínima de fluidização

A determinação da velocidade mínima de fluidização é de extrema importância para a realização dos ensaios de queima das partículas de carvão, permitindo a caracterização do regime de fluidização pela razão  $U/U_{mf}$ .

De modo a alcançar valores de velocidade mais aproximados da realidade, decidiu-se obter a velocidade mínima de fluidização de forma experimental em vez de recorrer à equação teórica 3.3 apresentada anteriormente. Desta feita, para a determinação da velocidade mínima de fluidização experimental é imperioso saber a evolução da queda de pressão com o aumento da velocidade do ar. Como já explicado na secção 3.2, para baixos caudais, em leito fixo, a perda de carga no leito aumenta com o aumento da velocidade do gás que o atravessa, apresentando por isso uma relação de proporcionalidade direta. Quando se atinge o estado de fluidização, as partículas do leito afastam-se e a perda de carga no leito iguala-se à queda de pressão estática provocada pelo peso aparente das partículas, mantendo-se a queda de pressão praticamente inalterada com o aumento da velocidade (Kunii e Levenspiel, 1991). Assim sendo, registando a queda de pressão e a respetiva velocidade, constrói-se um gráfico da evolução da queda de pressão em função da velocidade do ar no leito. De seguida, ajusta-se duas retas a cada regime e o ponto de interseção de ambas resulta no ponto onde o leito fluidiza. Através desse ponto, retira-se a velocidade mínima de fluidização. Na Figura 7.1 encontra-se um exemplo deste procedimento.

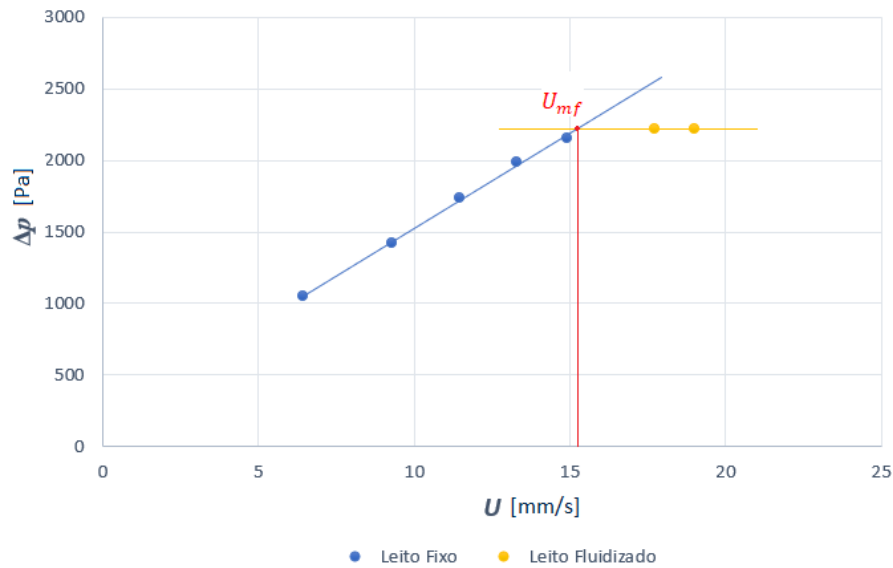


Figura 7.1 - Evolução da queda de pressão com a velocidade superficial do gás.

De salientar que na prática observa-se um fenómeno de histerese na medição da queda de pressão do leito, no aumento e posterior diminuição de velocidade do gás. Na Figura 7.2 está representado esse mesmo fenómeno que, por sua vez, foi captado num dos ensaios de determinação da velocidade mínima de fluidização com velocidade crescente e decrescente. De facto, ao aumentar a velocidade, é notável um pico no diferencial de pressão estática verificado no leito, aquando da transição do leito fixo para leito fluidizado, devido a um arranjo espacial do leito (Kunii e Levenspiel, 1991). Após a separação das partículas, a queda de pressão no leito iguala-se à pressão estática do leito. Visto isto, para a determinação da velocidade mínima de fluidização usou-se, somente, os pontos dos ensaios com velocidade decrescente.

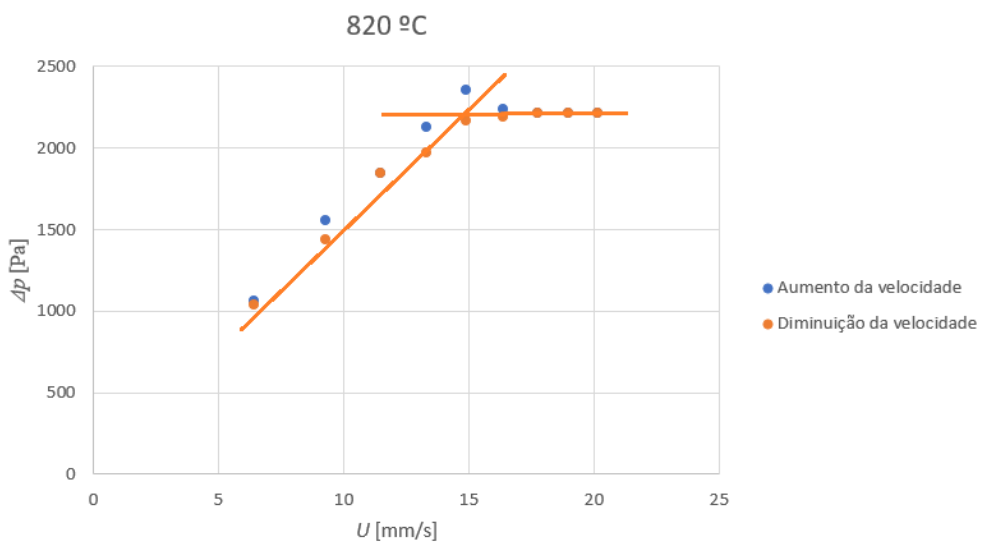


Figura 7.2 - Histerese captada num dos ensaios de determinação da velocidade mínima de fluidização.

### 7.1.1 Procedimento experimental

Neste trabalho, obteve-se a velocidade mínima de fluidização para quatro temperaturas, 750 °C, 820 °C, 850 °C e 900 °C, tendo sido realizados quatro ensaios. Em cada ensaio começa-se por abrir as válvulas V1, V2, V3 e V4, definir a temperatura do ensaio no controlador de temperatura e regular a válvula redutora de pressão para 1,8 bar relativos. Seguidamente, varia-se o caudal fornecido ao leito através da válvula reguladora e observa-se a queda de pressão na placa orifício, tendo sempre o cuidado de verificar a pressão de calibração na válvula redutora de pressão. A regulação do caudal é feita, primeiramente, com um caudal baixo, sendo este aumentado sucessivamente até que a queda de pressão se mostre constante. Por fim, diminui-se o caudal até a um caudal próximo do inicial. Sempre que se varia o caudal na válvula reguladora, registam-se os valores medidos no manómetro de coluna de água da placa orifício e no manómetro de coluna de água do leito fluidizado.

## 7.2 Pirólise

### 7.2.1 Péletes aditivados com glicerol

As espécies alvo do presente estudo são o eucalipto (*Eucalyptus globulus Labill*) e a videira (*Vitis vinifera*), tendo sido ambas peletizadas e aditivadas com glicerol. Tanto o eucalipto como a videira são bastante comuns e acessíveis em Portugal.

Começando pelo eucalipto, este ocupa, atualmente, cerca de 10 % do território português, tornando Portugal no país com maior área relativa de plantações de eucalipto a nível mundial (Alves et al., 2007). Consequentemente, é notável o papel desta espécie em toda a economia portuguesa, sendo que constitui a principal matéria-prima de um dos setores industriais mais fulcrais da economia do país: a indústria de pasta para papel (Tejo, 2018 ). Dados de 2017, referem que o eucalipto teve uma participação de 65 % nas novas plantações em Portugal, mostrando ser, mais uma vez, a espécie líder (TSF, 2018).

Passando para a videira, Portugal possui cerca de 174 mil hectares de vinha com indicação geográfica protegida, correspondendo a 88 % do total da vinha produzida. Para além disso, em 2015, Portugal foi considerado o país possuidor da quarta maior área de vinha da União Europeia, com cerca de 199 mil hectares (Negócios, 2017).

Deste modo, tendo em consideração a abundância de ambas as espécies, há uma grande pertinência em usá-las como alvo do presente estudo.

Especificando, pirolisaram-se três amostras de péletes constituídas por:

- Eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol bruto;
- Eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol bruto;
- Vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol bruto.

Estas amostras podem ser visualizadas na Figura 7.3.

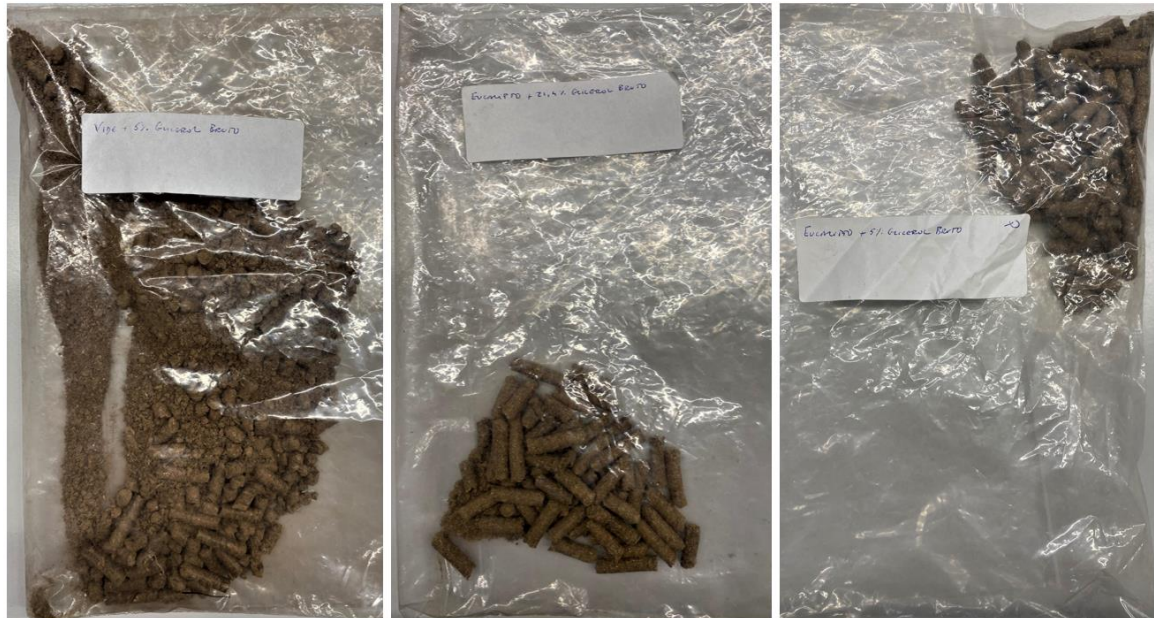


Figura 7.3 - Amostras dos péletes utilizados.

Como já mencionado na secção 5, através da peletização de biomassa são produzidos péletes amplamente favorecidos para aplicações de combustão, melhorando, assim, a respetiva biomassa e, obtendo-se, como resultado, a possibilidade de utilizar e armazenar biocombustíveis de uma forma sustentável (Demir et al., 2016).

Em pesquisas recentes, afirma-se que, no processo de peletização, o uso de glicerol bruto (composto por 80 % de glicerol,  $C_3H_8O_3$ , e 20 % de água, álcoois e/ou sais (Almeida et al., 2018)), pode aumentar o valor calorífico dos péletes e minimizar o problema de desvalorização de glicerol na indústria de biodiesel (Demir et al., 2016). O glicerol bruto que, para além de um subproduto do biodiesel, é também um subproduto do sabão e de plantas produtoras de ácidos gordos, enfrenta agora ameaças à sustentabilidade e redução de preços no mercado devido ao excesso de oferta resultante da crescente popularidade do biodiesel em todo o mundo. De facto, em 2011, mais de 65 % do glicerol foi produzido a partir de plantas de biodiesel, enquanto as plantas produtoras de ácidos gordos tiveram somente uma participação de 23 %, comprovando, então, a expansão dinâmica do provimento de glicerol advindo do crescente interesse na produção de biodiesel. No entanto, o crescimento dinâmico de sua produção resulta em grandes quantidades de glicerol residual, o que constitui um grande obstáculo à lucratividade do processo (Anitha et al., 2016; Bala-Litwiniak e Radomiak, 2018).

Em Portugal, o crescimento da indústria de biodiesel gerou, também, grandes quantidades de glicerol bruto, sendo que, em 2017, cerca de 35591 toneladas de glicerol foram consideradas como subproduto de baixo valor. Verifica-se, então, que o aumento da produção de glicerol bruto combinado com a dificuldade de sua purificação e reutilização é a razão de sua redução de preços. Desta forma, a urgência em encontrar uma solução económica e sustentável para a sobreprodução de glicerol é imensa (Almeida et al., 2018).

Segundo Bala-Litwiniak e Radomiak (2018), dado que o glicerol tem um valor calorífico relativamente alto, o método mais simples e mais barato para o seu aproveitamento é o seu uso na geração de calor. Porém, a sua viscosidade e ponto de inflamação elevados não permitem o uso de glicerol residual como combustível individual. Sugere-se, assim, a co-combustão de glicerol bruto com combustíveis sólidos, como a biomassa. Para além disso, considerar o glicerol bruto como aglutinante para a produção de péletes, mostra-se ser uma solução promissora sendo que contribui para um maior valor calorífico dos péletes e é uma solução simples e de baixo custo que agrega valor a este produto do biodiesel. Adicionalmente, em estudos sobre a possibilidade de utilização de resíduos de glicerol aditivados a péletes de madeira, conclui-se que a presença de 4,5 e 7 % em massa (m/m) de glicerol leva a uma diminuição quase dupla da concentração de  $\text{NO}_x$  no gás de combustão. Por outro lado, as adições de glicerol não têm praticamente efeito sobre outras emissões nocivas de gases de combustão.

Quanto à durabilidade dos péletes, esta é melhorada com a adição de glicerol bruto, tal como o desempenho energético. Paralelamente, o uso de glicerol como ligante resulta, também, num baixo teor de cinzas, baixas densidades e um valor calorífico acrescido, levando, então, ao aumento do poder calorífico aquando da adição de glicerol como aglutinante. Por outro lado, o glicerol reduz o grau de compactação dos péletes, atuando como lubrificante entre a matéria-prima da biomassa e a matriz. Péletes densificados com glicerol possuem forças de van der Waals mais fracas, o que produz baixas forças de ligação entre partículas adjacentes. Desta forma, uma quantidade excessiva de glicerol pode ser desfavorável no sentido em que propicia uma diminuição das propriedades de ligação, dureza, densidade aparente e densidade energética. A resistência à tração tende, também, a diminuir em 10 % quando o teor de glicerol aumenta em demasia. Assim sendo, estabelece-se que o glicerol deve ser adicionado entre 5 e 10 % (m/m) (González et al., 2020). Quanto mais afastados destas percentagens ideais, a ocorrência de deformidades será acrescida.

Na Tabela 7.1 e na Figura 7.4, é demonstrado como o aumento do glicerol bruto afeta a resistência à tração e integridade e forma dos péletes, apurando-se que a percentagem de glicerol adicionada deve ser menor ou igual a 7,5 % (m/m) (Demir et al., 2016).

Tabela 7.1 - Evolução da resistência de péletes em função da percentagem de glicerol adicionado (Demir et al., 2016).

Glicerol (%)	Resistência (%)
G0.5	96,46
G1	97,36
G1.5	89,52
G2	88,59
G2.2	87,91
G5	83,03
G7.5	89,94

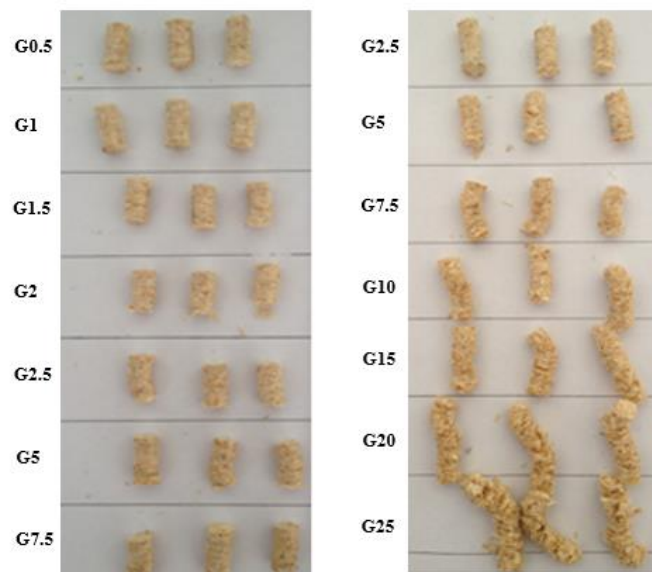


Figura 7.4 - Evolução da forma de péletes em função da percentagem de glicerol adicionado (Demir et al., 2016).

Complementarmente, após a combustão de péletes, o conteúdo de carbono, hidrogénio e oxigénio diminui quando o teor de glicerol aumenta nas amostras densificadas (González et al., 2020).

A diminuição do teor de Cl como resultado da adição de glicerol é também de salientar, dado que conduz a uma menor agressividade da corrosão dos condensados dos gases de combustão. Quanto ao tempo necessário para a queima de todo o volume dos péletes, este é reduzido aquando de uma maior quantidade de glicerol aglutinada (Bala-Litwiniak e Radomiak, 2018).

No presente estudo e como já mencionado no início deste subcapítulo, foram utilizados três tipos de péletes aditivados com glicerol bruto. Porém, o glicerol purificado pode, igualmente, suscitar algum interesse dado que, no final da combustão dos péletes, ao ser usado este

componente como aglutinante, não se dará a formação de depósitos. De facto, o glicerol bruto apresenta uma enorme desvantagem operacional em relação ao glicerol purificado: o seu teor de sal (Almeida et al., 2018). Não obstante, e sendo que a purificação de glicerol bruto requer um alto custo de processo e que, para além disso, o mercado do mesmo já se encontra saturado, o glicerol purificado é, maioritariamente, usado nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e cosméticos, sendo o glicerol bruto o principal componente a ser utilizado no processo de densificação de biomassa (Demir et al., 2016).

Por conseguinte, tendo em vista o balanço energético e a limitação da libertação de  $\text{NO}_x$ , o uso de glicerol residual como aglutinante para a produção de péletes mostra ser uma opção muito promissora, contribuindo para solucionar o problema de descarte da indústria de biodiesel e o problema do excessivo consumo de combustíveis fósseis (Demir et al., 2016; Bala-Litwiniak e Radomiak, 2018).

O uso de péletes com 21,4 % de aglutinante visou, precisamente, testar uma concentração de aditivo que, normalmente, não se recomenda. Desta forma, existem, no caso dos péletes de eucalipto, duas situações muito díspares em avaliação.

### 7.2.2 Procedimento experimental

Inicialmente, adotou-se como temperatura de pirólise 850 °C de forma a que os resultados do presente estudo possam ser comparados com os resultados obtidos por Pereira (2012). O leito, ainda sem biomassa no seu interior, é aquecido com ar. Uma vez atingida a temperatura definida, substitui-se o ar de fluidização por azoto. Desta maneira, é então possível alcançar uma atmosfera inerte no leito e, conseqüentemente, introduzir os péletes no leito. Para tal, os mesmos são introduzidos numa rede em forma de copo e esta é inserida no reator com a sonda de temperatura no seu interior. Cada ensaio tem a duração de 20 minutos, tempo esse necessário para a volatilização da biomassa que pode ser observada na Figura 7.5. Por fim, remove-se o copo do leito e verte-se o carvão formado para um recipiente.



Figura 7.5 - Libertação de voláteis durante a pirólise.

### 7.2.3 Caracterização do carvão das espécies

Com o objetivo de obter os parâmetros caracterizadores das espécies de carvão obtidas, foram realizadas análises da composição química das mesmas no Laboratório de Caracterização de Resíduos, no Centro para a Valorização de Resíduos situado em Guimarães. Nas próximas secções, encontram-se os resultados dessas análises.

#### 7.2.3.1 Carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol

Tabela 7.2 - Resultados da análise do carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

Parâmetros	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105 °C (%)	CEN-14774-1	3,0
Matéria Volátil a 900 °C (%) B. S.	CEN-15148	6,4
Cinzas a 550 °C (%) B. S.	CEN-14775	11,3
Carbono Fixo (%) B. S.	Cálculo	82,3
Massa volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]	Picnometria a mercúrio	963,0

#### 7.2.3.2 Carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol

Tabela 7.3 - Resultados da análise do carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.

Parâmetros	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105 °C (%)	CEN-14774-1	1,2
Matéria Volátil a 900 °C (%) B. S.	CEN-15148	7,8
Cinzas a 550 °C (%) B. S.	CEN-14775	17,2
Carbono Fixo (%) B. S.	Cálculo	75,0
Massa volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]	Picnometria a mercúrio	744,6

### 7.2.3.3 Carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol

Tabela 7.4 - Resultados da análise do carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

Parâmetros	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105 °C (%)	CEN-14774-1	<0,1
Matéria Volátil a 900 °C (%) B. S.	CEN-15148	7,6
Cinzas a 550 °C (%) B. S.	CEN-14775	14,4
Carbono Fixo (%) B. S.	Cálculo	78,0
Massa volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]	Picnometria a mercúrio	888,4

## 7.3 Ensaios de combustão

### 7.3.1 Preparação da carga

No processo experimental dos ensaios de combustão, começou-se pela preparação das cargas, sendo as partículas de carvão selecionadas e categorizadas por tamanho através de uma relação  $L/D$ . De forma a alcançar uma morfologia cilíndrica, lixaram-se os topos das partículas. Tendo em conta que os diâmetros do carvão de eucalipto aditivado com 5 % e 21,4 % (m/m) de glicerol variam entre 4 e 5 mm, os seus comprimentos foram organizados nas classes apresentadas na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 - Comprimentos das categorias das partículas de carvão de eucalipto aditivado com 5 % e 21,4 % (m/m) de glicerol.

$L/D$	$L_{mín}$	$L_{máx}$
2	9	10
3	13	14
4	18	19

No que concerne as partículas do carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol, os seus diâmetros variam entre 5 e 6 mm. Os seus comprimentos foram organizados em classes de acordo com os valores apresentados na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 - Comprimentos das categorias das partículas de carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

$L/D$	$L_{mín}$	$L_{máx}$
1,5	8	9
3	15	16

Foram realizados ensaios para cada categoria e para cada uma das temperaturas seleccionadas: 750 °C, 820 °C, 850 °C e 900 °C. A massa de cada carga foi registada, variando entre 2 e 3 g e tendo sido medida numa balança *Sartorius MA 30* apresentada na Figura 7.6 (c). O número de partículas de cada carga foi também anotado.

### 7.3.2 Procedimento experimental

Uma vez preparadas as cargas, abrem-se as válvulas V1 e V2, regula-se a válvula redutora de pressão para a pressão estipulada e abre-se a válvula de segurança do manómetro V4. De seguida, define-se a temperatura do leito no controlador de temperatura e o caudal de ar na válvula reguladora, de forma a que a velocidade do ar no leito seja duas vezes superior à velocidade mínima de fluidização. Enquanto a temperatura não atinge o seu objetivo, procede-se à calibração do analisador de CO<sub>2</sub>. Primeiramente, calibra-se o zero do analisador utilizando uma garrafa com 100 % de azoto e, subsequentemente, calibra-se, com uma garrafa com 13 % de volume de CO<sub>2</sub>, o valor correspondente no analisador. É de salientar que a reta de calibração está incorporada no programa de aquisição de dados no bloco Scaling01. Quando a temperatura definida do ensaio é alcançada, liga-se a bomba de aspiração e lança-se a amostra preparada para o leito, tendo sempre o cuidado de verificar o caudal de ar. A sonda que se encontra no leito capta os gases formados pela combustão das partículas e a bomba aspira esses mesmos gases até ao condensador. No condensador, a humidade dos gases é removida e os respetivos chegam então ao analisador de CO<sub>2</sub>, onde se obtém a concentração volúmica de CO<sub>2</sub>. Todo o procedimento experimental tem a duração de 20 minutos. Na Figura 7.6 representam-se todas as fases do processo.

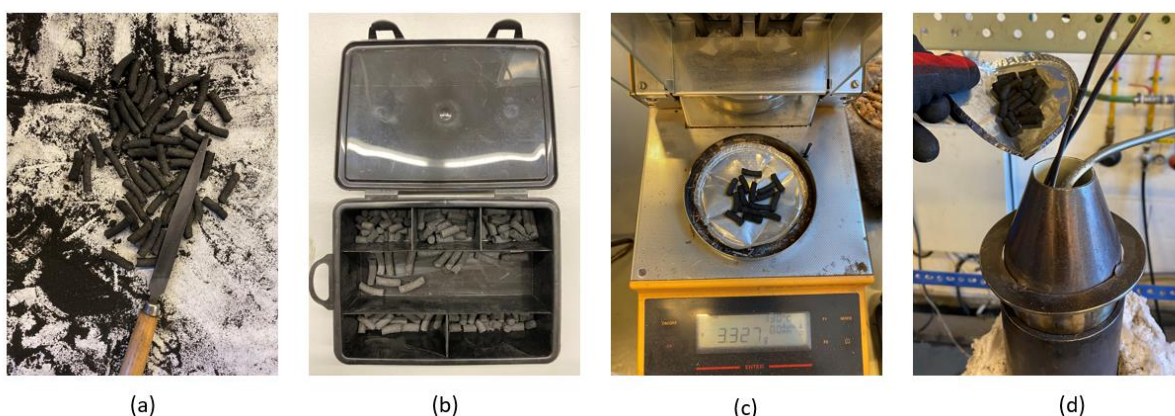


Figura 7.6 - Ensaios de queima: (a) - Preparação das cargas; (b) - Armazenamento por classes; (c) - Pesagem da carga; (d) - Lançamento da carga no leito.

## 8 Resultados Experimentais

Os resultados dos ensaios realizados são apresentados neste capítulo. Primeiramente, apresentam-se as velocidades mínimas de fluidização obtidas experimentalmente e, em seguida, os resultados cinéticos e difusivos dos carvões estudados, com as respetivas curvas de interesse.

### 8.1 Velocidade mínima de fluidização

Para a determinação da velocidade mínima de fluidização, recorreu-se à medição da evolução da queda de pressão no leito  $\Delta p_b$  em função do caudal de ar de fluidização. Da curva de calibração do medidor do caudal de ar por placa orifício, conhece-se a relação entre este caudal e a perda de carga nessa placa  $\Delta p_{PO}$  (Moreira, 2019). Assim, começou-se por trabalhar a queda de pressão na placa orifício  $\Delta p_{PO}$  de forma a convertê-la em velocidade nas condições do leito e em condições de Pressão e Temperatura Normais ( $P_{PTN} = 101325$  Pa;  $T_{PTN} = 15$  °C). Para tal, calcula-se o caudal mássico que percorre a instalação, utilizando a equação de calibração apresentada por Moreira (2019).

$$\dot{m}_{ar} = (\sqrt{\Delta P_{PO}} \times 21,5674 - 2,70901) \times 10^{-6} \quad (8.1)$$

Uma vez conhecido o caudal mássico do ar de fluidização, procedeu-se à obtenção das velocidades nas condições do leito (equação 8.2) e em condições PTN (equação 8.3), dividindo o caudal mássico pela secção do leito e pela massa volúmica do ar nas condições do leito e a PTN, respetivamente.

$$U_l = \frac{\dot{m}_{ar}}{\rho_{ar} \pi d_{reator}^2 / 4} \quad (8.2)$$

$$U_{PTN} = \frac{\dot{m}_{ar}}{\rho_{PTN} \pi d_{reator}^2 / 4} \quad (8.3)$$

Por sua vez,  $\rho_{ar}$  e  $\rho_{PTN}$  representam as massas volúmicas nas condições do leito e em condições PTN, sendo calculadas através da equação dos gases perfeitos.

$$\rho_l = \frac{P_l}{R_{ar} T_l} \quad (8.4)$$

$$\rho_{PTN} = \frac{P_{PTN}}{R_{ar} T_{PTN}} \quad (8.5)$$

Na equação 8.4,  $P_l$  representa a pressão do leito e pode ser aproximada à pressão atmosférica,  $P_l = 1$  bar, e  $T_l$  é a temperatura do leito. Da mesma forma,  $P_{PTN}$  e  $T_{PTN}$  representam a pressão e a temperatura em condições PTN.

Quanto à queda de pressão no leito  $\Delta p_l$ , esta é convertida para unidades SI através da seguinte expressão:

$$\Delta p_l [Pa] = \frac{\Delta p_b [\text{cmH}_2\text{O}]}{100} \times \rho_{H_2O} \times g \quad (8.6)$$

Com a queda de pressão no leito  $\Delta p_b$  e as velocidades calculadas através da queda de pressão da placa orifício  $\Delta p_{PO}$ , foi possível traçarem-se gráficos representativos da evolução da queda de pressão com o aumento da velocidade do ar, obtendo-se, como resultado, a velocidade mínima de fluidização. Estes mesmos gráficos apresentam duas zonas distintas, correspondendo a dois regimes de escoamento diferentes: o escoamento através do leito fixo e o escoamento através do leito fluidizado. Para o primeiro regime, dado que a perda de carga no leito aumenta proporcionalmente com a velocidade do ar, foi ajustada uma reta pela técnica dos mínimos quadrados:

$$\Delta p_b = a + b \times U_{PTN} \quad (8.7)$$

Para o regime de fluidização, e sendo que a perda de carga é constante, a reta foi ajustada segundo a média dos pontos neste regime:

$$\Delta p_b = \frac{\sum U_{PTN_i}}{n} \quad (8.8)$$

A interceção destas duas retas resulta na velocidade mínima de fluidização, como poderá ser observado nos gráficos a seguir apresentados, representativos da queda de pressão em função da velocidade do gás nas condições PTN (Figura 8.1) e nas condições do leito (Figura 8.2).

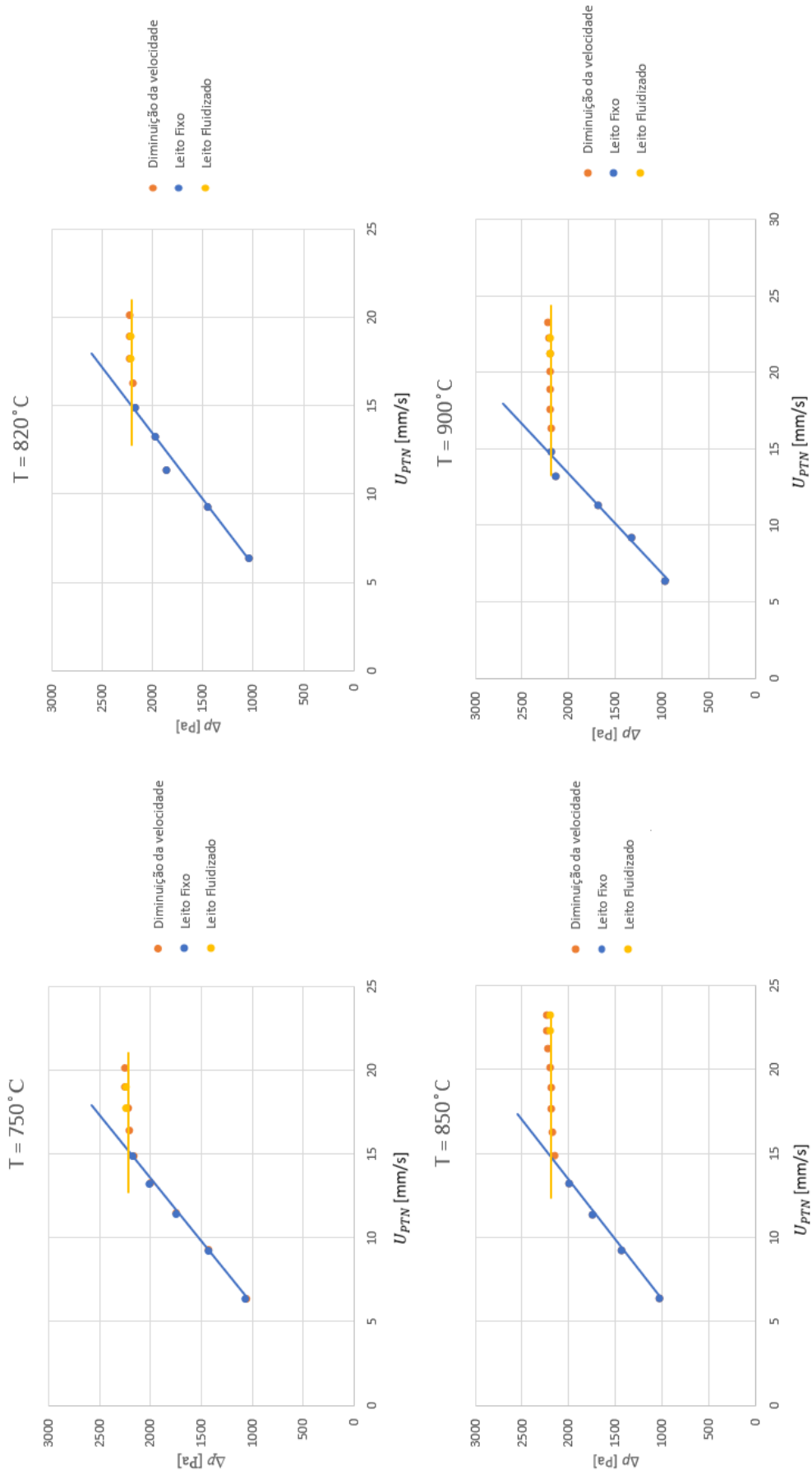


Figura 8.1 - Gráficos obtidos nos ensaios de velocidade mínima de fluidização em condições PTN.

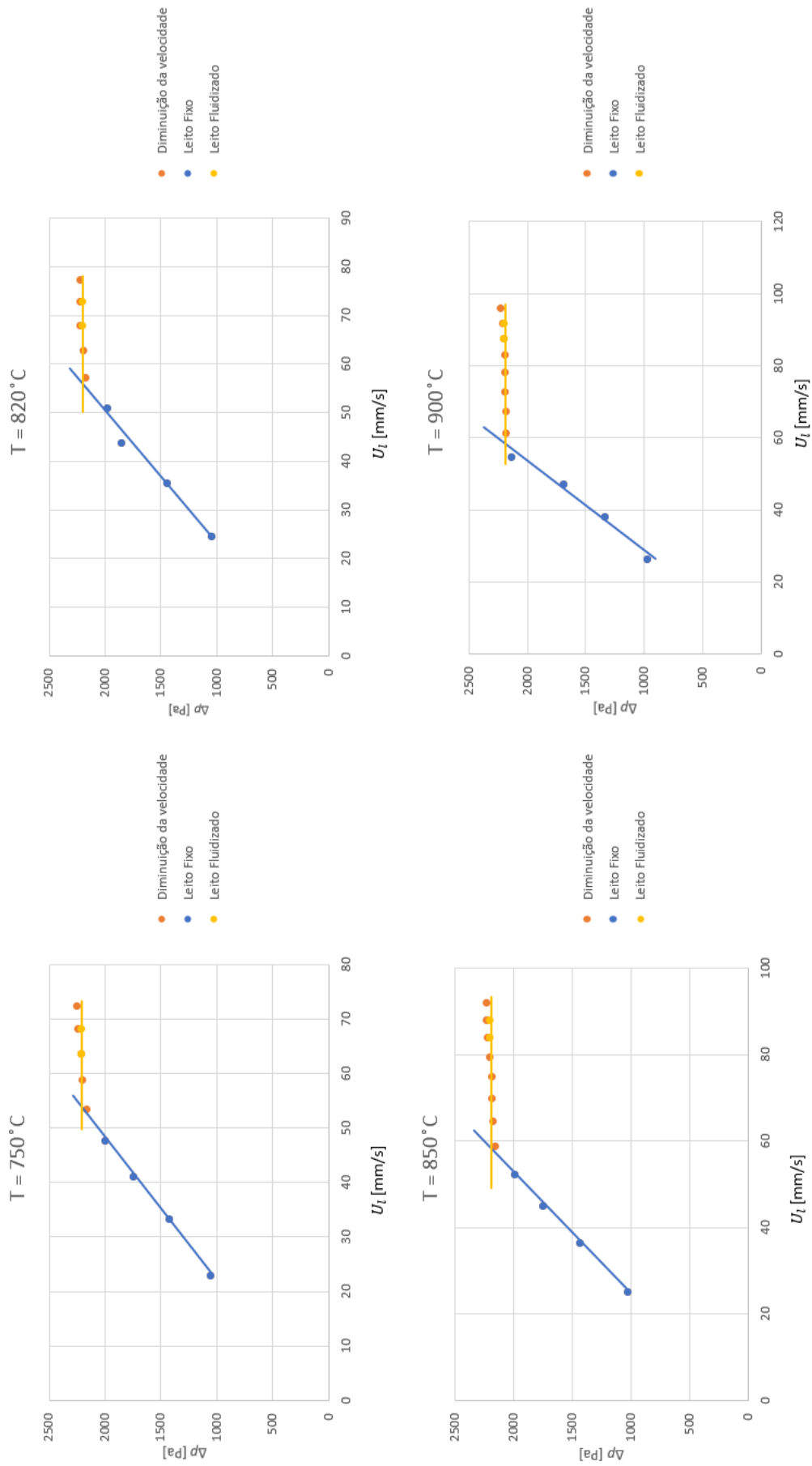


Figura 8.2 - Gráficos obtidos nos ensaios de velocidade mínima de fluidização nas condições do leito.

Na Tabela 8.1 apresentam-se os valores da velocidade mínima de fluidização para condições PTN e para as condições do leito. Pode-se aferir que, em condições PTN, a velocidade mínima de fluidização diminui com o aumento da temperatura. Isto acontece devido à grande dependência da velocidade mínima de fluidização em relação à viscosidade (Formisani et al., 1998). Em contrapartida, às condições do leito, a velocidade mínima de fluidização aumenta ligeiramente.

Tabela 8.1 - Valores de velocidade mínima de fluidização.

Temperatura [°C]	$U_{mf_{PTN}}$	$U_{mf_l}$
750	15,22	53,66
820	14,94	55,95
850	14,77	58,32
900	14,59	58,32

## 8.2 Ensaios de combustão

Para a obtenção dos resultados cinéticos e difusivos da combustão dos carvões estudados, foram realizados ensaios de queima para as quatro temperaturas já mencionadas: 750 °C, 820 °C, 850 °C e 900°C, sendo que, no total, foram levados a cabo 31 ensaios. Para cada um deles, registou-se a massa da carga  $m_c$ , o número de partículas de cada carga  $N_c$  e a queda de pressão na placa orifício  $\Delta p_{PO}$ . Esta última foi estipulada de acordo com a razão  $U/U_{mf} = 2$ , para cada uma das temperaturas analisadas. Na Tabela 8.2 apresentam-se os valores da velocidade superficial utilizada e a queda de pressão na placa orifício correspondente para cada temperatura de leito considerada.

Tabela 8.2 - Velocidades e quedas de pressão utilizadas nos ensaios.

Temperatura [°C]	$U_l$ [mm/s]	$\Delta p_{PO}$ [cmH <sub>2</sub> O]
750	107,3	77,7
820	111,9	74,0
850	116,6	76,1
900	14,59	69,9

Na Tabela 8.3 encontram-se os parâmetros registados em cada ensaio.

Tabela 8.3 – Parâmetros registrados nos ensaios.

T [°C]	L/D	Eucalipto + 5 % (m/m) Glicerol			Eucalipto + 21,4 % (m/m) Glicerol			Vide + 5 % (m/m) Glicerol		
		$m_c$ [g]	$N_c$	$\Delta p_{PO}$ [cmH <sub>2</sub> O]	$m_c$ [g]	$N_c$	$\Delta p_{PO}$ [cmH <sub>2</sub> O]	$m_c$ [g]	$N_c$	$\Delta p_{PO}$ [cmH <sub>2</sub> O]
750	1,5	-	-	-	-	-	-	2,857	25	77,7
	2	2,495	25	77,7	2,255	25	77,7	-	-	-
	3	3,130	20	77,7	3,441	22	77,7	2,888	14	77,7
	4	-	-	-	3,442	16	77,7	-	-	-
820	1,5	-	-	-	-	-	-	2,650	25	74,0
	2	2,411	25	74,0	2,186	24	74,0	-	-	-
	3	3,121	20	74,0	3,235	21	74,0	3,130	14	74,0
	4	3,325	15	74,0	3,375	15	74,0	-	-	-
850	1,5	-	-	-	-	-	-	2,685	26	76,1
	2	2,391	25	76,1	2,548	28	76,1	-	-	-
	3	3,059	20	76,1	3,003	20	76,1	3,125	14	76,1
	4	3,456	15	76,1	3,408	15	76,1	-	-	-
900	1,5	-	-	-	-	-	-	2,688	25	69,9
	2	2,395	25	69,9	2,447	26	69,9	-	-	-
	3	3,075	20	69,9	3,231	20	69,9	2,911	14	69,9
	4	3,451	15	69,9	3,292	15	69,9	-	-	-

Com os dados mencionados e através do programa de aquisição e tratamento de dados utilizado, foram registadas a temperatura e a concentração de  $\text{CO}_2$  em função do tempo, com uma frequência de 1 Hz. Com esses mesmos resultados, foram elaborados alguns gráficos que serão apresentados ao longo desta secção:

- Concentração de  $\text{CO}_2$  ao longo do tempo;
- Fração de queimados ao longo do tempo;
- Resistência de combustão em função do diâmetro;
- Ajuste de reta à parte linear da resistência de combustão.

### 8.2.1 Evolução da concentração de $\text{CO}_2$

Nesta secção analisa-se a evolução da concentração volúmica de  $\text{CO}_2$  na base seca em função do tempo de queima para as três espécies às temperaturas de teste já referidas.

#### 8.2.1.1 A importância da matéria volátil no balanço de carbono

Como já estudado anteriormente, sabe-se que uma das primeiras etapas do processo de combustão é o aquecimento das partículas, com posterior libertação de voláteis. Os teores de matéria volátil de coques de origem mineral são muito reduzidos e, por isso, nessas condições, o balanço do carbono não depende da componente volátil, podendo esta última ser desprezável. Por outro lado, nos carvões de origem vegetal, o peso dos voláteis é bastante significativo e, por isso, a matéria volátil deve ser contabilizada no balanço do carbono. Desta forma, na situação presente, procede-se a esta quantificação do carbono dos voláteis, por via do hipotético propano, conseguindo-se, deste modo, o fecho do balanço do carbono. Ao supor-se que os voláteis libertados são compostos por propano, atinge-se uma recuperação de carbono na ordem dos 100 %. Esta suposição leva a que a fração mássica de carbono presente na carga  $f_c$ , seja a soma entre o carbono fixo e o carbono presente nos voláteis, como apresentado na equação 8.9 (Mateus, 2019).

$$f_c = f_{cf} + f_{cv} \quad (8.9)$$

Por sua vez, a fração mássica de carbono presente nos voláteis  $f_{cv}$  é calculada da seguinte forma

$$f_{cv} = \frac{3 \times M_C}{M_{C_3H_8}} \times f_v \quad (8.10)$$

onde  $M_C$  e  $M_{C_3H_8}$  correspondem às massas molares do carbono e do propano e  $f_v$  é a fração mássica de voláteis presente nas partículas.

Através das equações 8.9 e 8.10 chegam-se aos valores de  $f_c$  e  $f_{cv}$  que serão apresentados nas secções seguintes.

### 8.2.1.2 Carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol

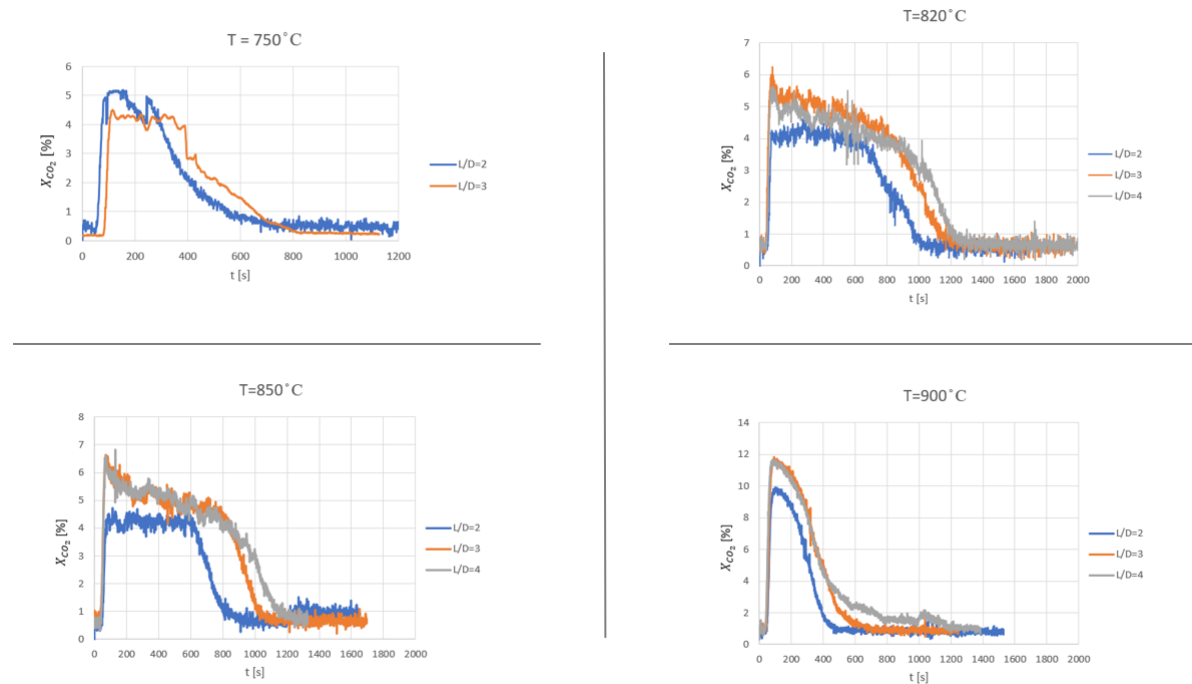


Figura 8.3 - Evolução temporal da concentração de CO<sub>2</sub> para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

Conforme explicado na secção 8.2.1.1, apresenta-se a fração mássica de carbono presente nos voláteis  $f_{cv}$  e a fração mássica de carbono presente na carga  $f_c$  para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol:

- $f_{cv} = 5,24$  %;
- $f_c = 87,54$  %.

### 8.2.1.3 Carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol

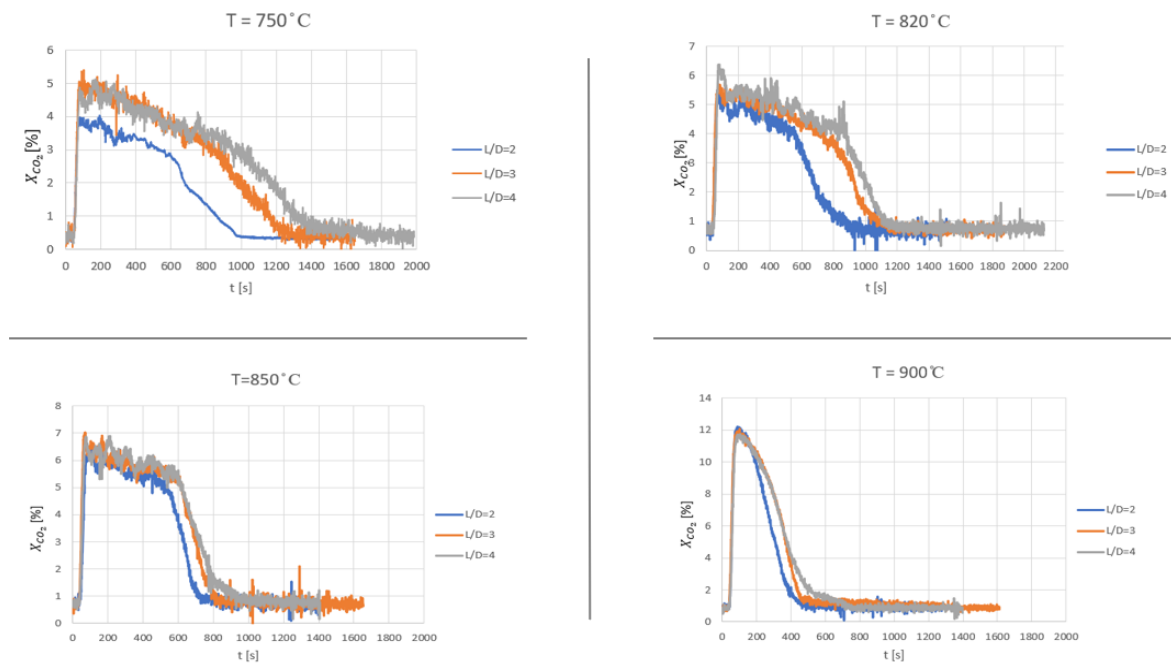


Figura 8.4 - Evolução temporal da concentração de CO<sub>2</sub> para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.

Para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol, a fração mássica de carbono presente nos voláteis  $f_{cv}$  e a fração mássica de carbono presente na carga  $f_c$  tomam os seguintes valores:

- $f_{cv} = 6,38 \%$ ;
- $f_c = 81,38 \%$ .

### 8.2.1.4 Carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol

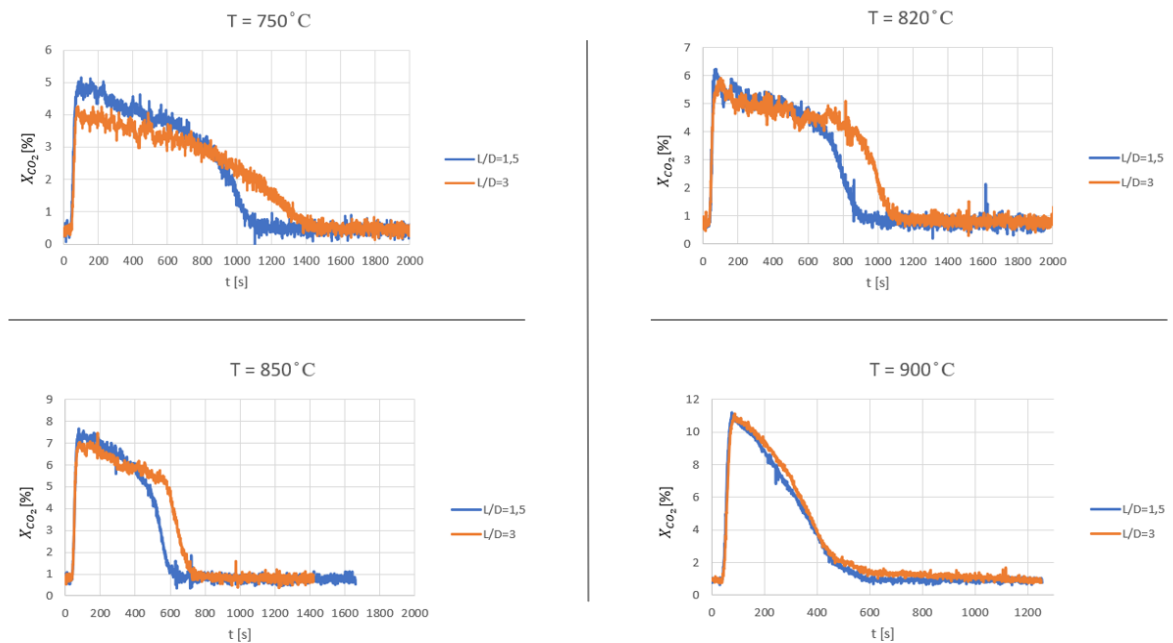


Figura 8.5 - Evolução temporal da concentração de CO<sub>2</sub> para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

Quanto ao carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol, a sua fração mássica de carbono presente nos voláteis  $f_{cv}$  e a sua fração mássica de carbono presente na carga  $f_c$  são:

- $f_{cv} = 6,22$  %;
- $f_c = 84,22$  %.

### 8.2.1.5 Discussão de resultados

De acordo com as Figuras 8.3, 8.4 e 8.5, verifica-se um comportamento semelhante para as três espécies, sendo que as curvas exibem, inicialmente, um pico de libertação de CO<sub>2</sub>, seguido de uma fase decrescente não muito acentuada e terminando com uma queda que é mais acentuada quanto menor for a razão  $L/D$ . Por fim, no final de cada ensaio, a concentração de CO<sub>2</sub> mantém-se constante. Desta feita, é possível dividir o processo da queima em duas grandes partes:

- Aquecimento das partículas e libertação dos voláteis;
- Queima do resíduo sólido carbonoso.

Tomando como exemplo o ensaio a 820 °C referente ao carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol com  $L/D = 4$ , apresenta-se na Figura 8.6, a azul, a evolução da concentração de CO<sub>2</sub> durante a fase de libertação e queima de voláteis. Como já referido, o pico de libertação de CO<sub>2</sub> encontra-se nesta fase e quanto maior a temperatura, mais elevado é o mesmo.

Passando para a combustão do resíduo carbonoso, esta fase divide-se em dois momentos. No primeiro, representado a vermelho na Figura 8.6, nota-se um decaimento pouco acentuado da concentração de CO<sub>2</sub>. Porém, quanto menores forem as partículas, mais rápido será o processo de queima e maior a taxa de reação, resultando em curvas mais inclinadas. O segundo momento, apresentado a verde na Figura 8.6, é caracterizado por uma queda de concentração de CO<sub>2</sub> muito mais brusca que pode ser explicada pela fragmentação das partículas, com consequente aumento da área de reação e da rapidez da combustão. Da análise global de todos os ensaios, apura-se que quanto mais elevada for a temperatura, mais acentuado é este decaimento, evidenciando uma queda das resistências cinéticas e difusivas nesta fase final da combustão do resíduo carbonoso. Embora tal não seja avaliado no presente estudo, sabe-se de trabalhos anteriores de Pinho (2006), Tomé (2011) e Mateus (2019) que a evolução temporal da curva de CO<sub>2</sub> está muito dependente de fenómenos de fragmentação que ocorrem com grande intensidade na fase final da queima. Isto faz com que haja um grande aumento da área de reação, o qual se traduz na já referida interpretação da elevada queda das resistências cinéticas e difusivas na ponta final da curva. Qualquer quantificação de dados nesta parte final fica muito difícil dado o desconhecimento do grau de fragmentação ocorrido. Seria um estudo muito extenso e pouco compatível com o tempo disponível, pois obrigava à realização de uma série de ensaios com interrupção e congelamento da reação de combustão, para diversos estágios de queima, subsequente desfluidização e arrefecimento do leito para se retirar e separar por tamanho as partículas de carvão ainda existentes no seio do leito na altura da suspensão da combustão. Deste modo conseguir-se-ia ter uma ideia do grau de fragmentação existente ao longo do processo de combustão (Moreira, 2007).

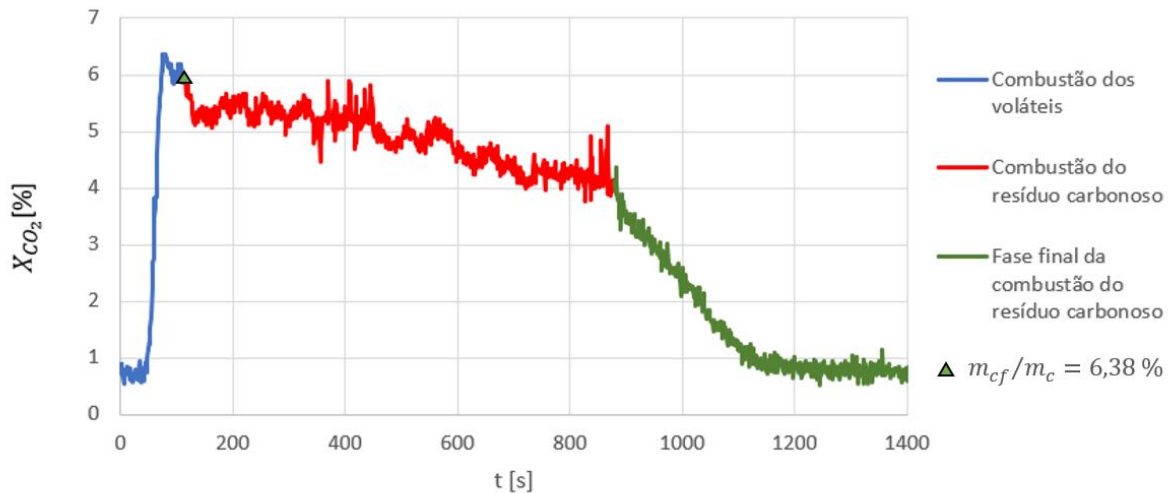


Figura 8.6 - Representação da evolução temporal da concentração de CO<sub>2</sub>, separando a combustão dos voláteis da combustão do resíduo carbonoso.

### 8.2.2 Evolução da fração de queimados

A fração mássica de carbono consumido é definida como sendo o valor que resulta da divisão da massa de carbono consumida  $m_{cf}$  pela massa de carbono presente na carga inicial de partículas  $m_c$ . A massa de carbono consumida é obtida através da integração da curva de CO<sub>2</sub>, de acordo com a equação 4.33. Por sua vez, a massa de carbono presente na carga inicial de partículas é dada por

$$m_c = m \times f_c \quad (8.11)$$

Teoricamente, a fração mássica recuperada de carbono deve ser próxima de 100 %. No entanto, experimentalmente, verificou-se que a taxa de recuperação de carbono em alguns dos ensaios é inferior a 100 %. Este caso está apresentado na Figura 8.7, para a espécie de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol a uma temperatura de 750 °C, onde a fração mássica recuperada encontra-se nos 85 %. Esta situação pode ser explicada pela existência de uma pequena fração de CO nos instantes iniciais da combustão que não queima a CO<sub>2</sub> e de pequenas perdas devidas a fragmentos sólidos resultantes da fragmentação das partículas de carvão e que são arrastados para fora do leito não queimando.

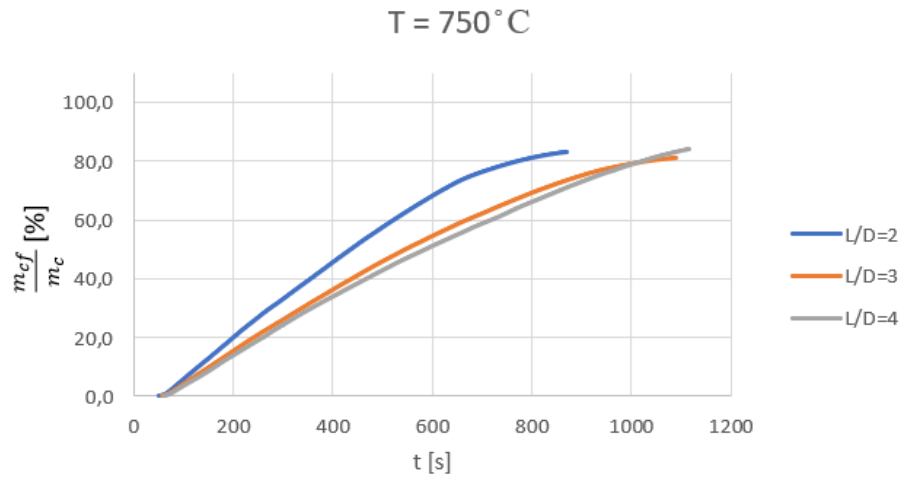


Figura 8.7 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.

Por outro lado, e ainda para a mesma espécie, mas a uma temperatura de 820 °C, verificou-se que a fração mássica recuperada de carbono é superior à unidade para  $L/D = 4$  (Figura 8.8). Esta situação foi ocorrente em alguns ensaios, como pode ser verificado no Anexo B, e pode ser justificada por uma possível deterioração do reator e conseqüente fuga de ar com influência nos resultados. A incerteza experimental pode justificar também estes pequenos desvios.

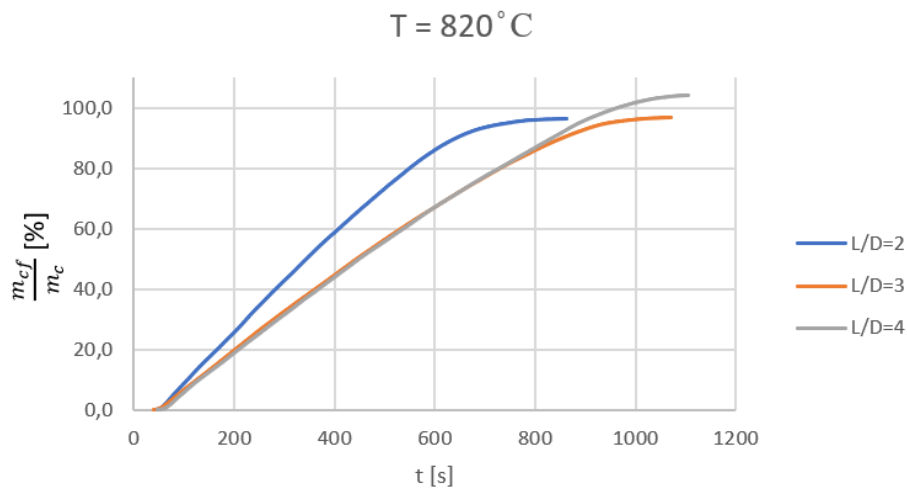


Figura 8.8 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.

### 8.2.3 Resistência global de combustão

Nesta secção são apresentados os gráficos da resistência global de combustão em função da evolução do diâmetro médio das partículas.

#### 8.2.3.1 Correção da esfericidade das partículas

O modelo matemático descrito na secção 4.3 para a obtenção da resistência global de combustão foi elaborado para partículas de carvão de forma esférica. No presente estudo foram usadas partículas cilíndricas, caracterizadas pelos seus rácios de comprimento por diâmetro e, por isso, procedeu-se a uma correção do diâmetro médio das partículas. Para tal, usou-se o conceito de esfericidade da partícula, melhorando assim a caracterização do volume e da área de superfície de cada lote de partículas. Desta feita, o diâmetro da esfera corrigido é obtido através do produto do diâmetro da esfera com volume idêntico  $d_{esf}$  pelo fator de forma  $\phi_p$  (Pereira e Pinho, 2014).

$$d_{eq} = d_{esf} \phi_p \quad (8.12)$$

Esta metodologia de correção de diâmetro foi utilizada no trabalho de Mateus (2019), tendo o mesmo chegado à seguinte expressão algébrica para o cálculo do fator de forma  $\phi_p$ :

$$\phi_p = \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} \frac{(L/D)^{2/3}}{L/D + 1} \quad (8.13)$$

Na Tabela 8.4 apresentam-se os fatores de forma utilizados para cada classe.

Tabela 8.4 - Fatores de forma utilizados para cada classe (Mateus, 2019).

$L/D$	$\phi_p$
1,5	0,8585
2	0,8320
3	0,7788
4	0,7338

#### 8.2.3.2 Análise das curvas de resistência de combustão

No Anexo C encontram-se as curvas de resistência à queima  $1/K$  em função do diâmetro  $d$  das três espécies para as quatro temperaturas definidas.

Na Figura 8.9 pode ver-se a representação dessa mesma curva para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol a uma temperatura de 850 °C, constatando-se que, para as três classes de tamanhos, há uma descida inicial muito intensa, a qual se deve ao regime transitório de aquecimento das partículas e a alguma fragmentação inicial de algumas delas, seguindo-se uma parte em declive perfeitamente definido. A linha termina abruptamente, sendo

este um indício de ausência de fragmentação final das partículas que é resultado da organização das partículas por classes e morfologia semelhante das mesmas. Conclui-se, assim, que o tempo de queima é aproximadamente igual para todas as partículas de cada carga e que, por isso, as mesmas desaparecem simultaneamente. O comportamento apresentado neste ensaio foi também observado no trabalho de Tomé (2011). De notar que, teoricamente, é de esperar que a resistência de combustão de uma partícula não varie com a razão  $L/D$ . Porém, como se pode observar na Figura 8.9, as curvas de resistência de combustão encontram-se cada vez mais “deitadas” com o aumento de  $L/D$ .

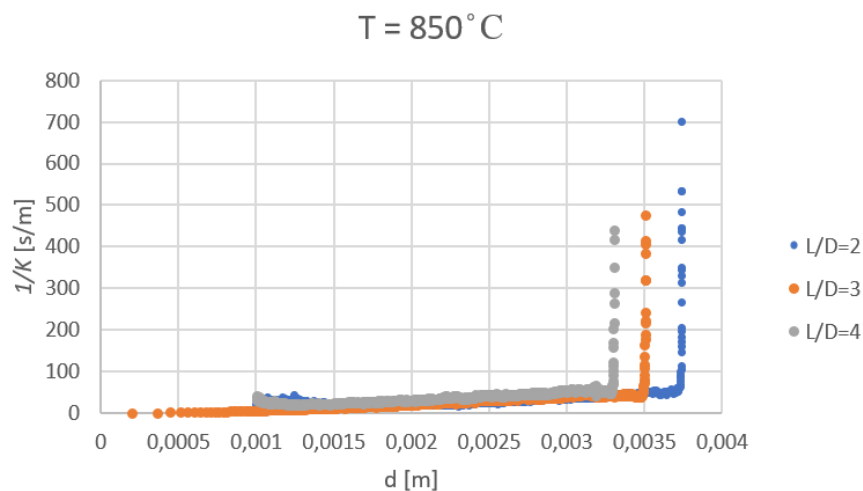


Figura 8.9 - Evolução da resistência global da combustão com o diâmetro para a temperatura de 850 °C para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

No decurso deste trabalho, para além do tipo de curvas apresentadas na Figura 8.9, foi observado um outro tipo de andamento que é analisado na Figura 8.10, figura essa representativa da evolução da resistência global da combustão com o diâmetro para a temperatura de 820 °C para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol. Neste ensaio, nota-se também uma diminuição drástica da resistência provocada pelo aquecimento das partículas e eventual pequena fragmentação das mesmas, numa fase inicial. No entanto, no final da curva, existe uma subida da resistência de combustão que é motivada por uma possível fragmentação das partículas nesta parte final da combustão, resultando numa queima desigual. Assim sendo, as partículas mais pequenas queimam primeiro e desaparecem, levando a uma redução da área superficial de reação, com conseqüente aumento da resistência, formando uma curva em forma de U.

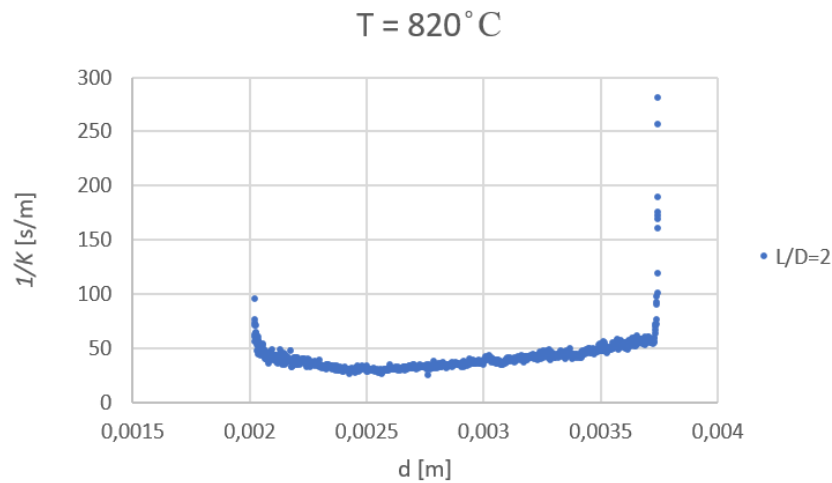


Figura 8.10 - Evolução da resistência global da combustão com o diâmetro para a temperatura de  $820^{\circ}\text{C}$  para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

#### 8.2.4 Obtenção dos dados cinéticos e difusivos

Para a obtenção dos dados cinéticos e difusivos foi feita uma seleção de pontos de resistência de combustão correspondentes a uma gama de 30 a 70 % da fração mássica de carbono consumido, eliminando assim os efeitos transitório iniciais e finais da combustão. Desta forma, das curvas obtidas da resistência de combustão em função ao diâmetro da partícula, interessa avaliar, somente, a parte aproximadamente linear das mesmas. Esta metodologia foi utilizada nos trabalhos de Mateus (2019) e Moreira (2019). Em seguida, nas Figuras 8.11 a 8.13, apresentam-se os gráficos com as gamas selecionadas e as respectivas retas de ajustamento, para as temperaturas de  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $820^{\circ}\text{C}$  e  $850^{\circ}\text{C}$ .

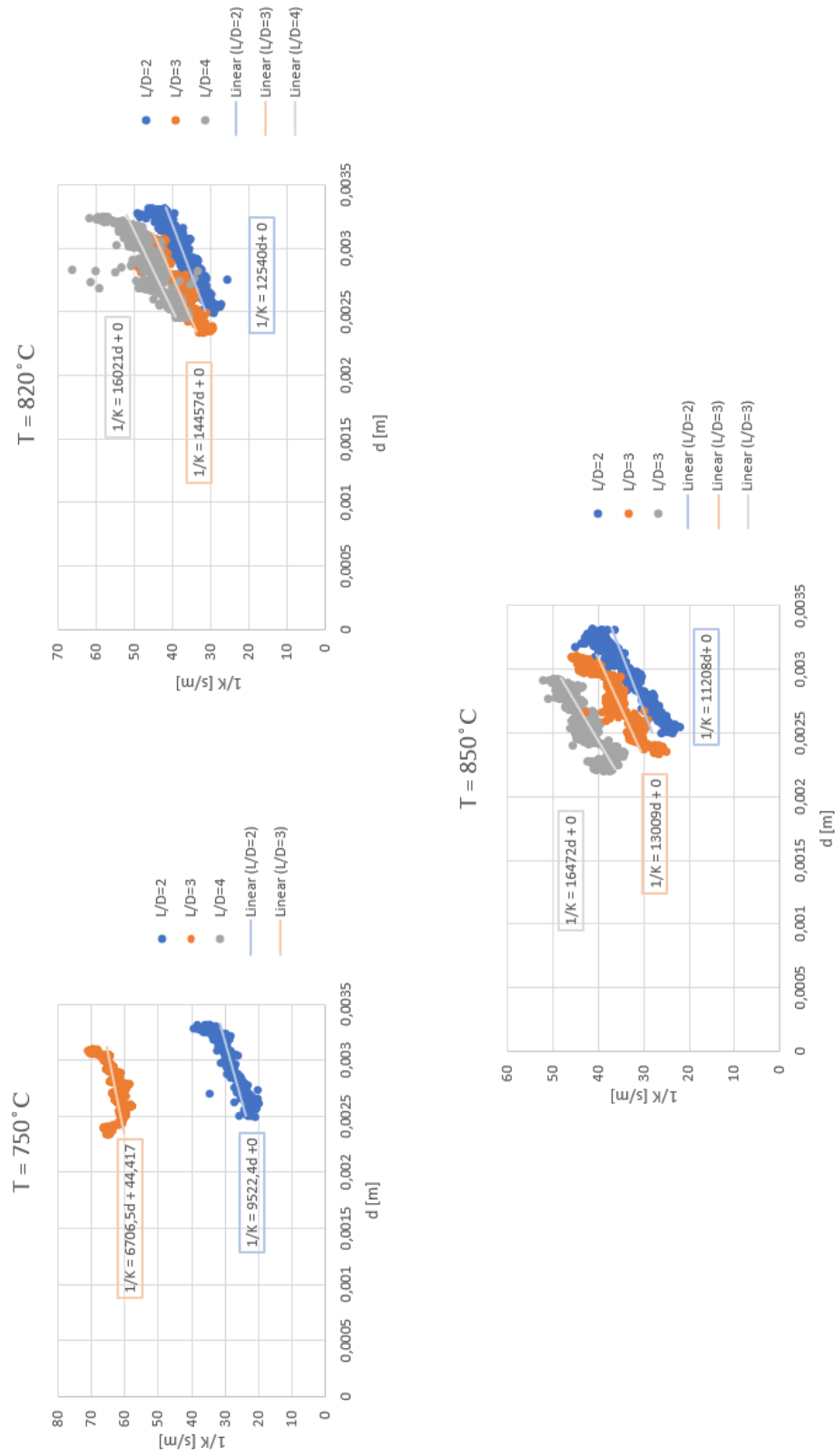


Figura 8.11 - Retas obtidas para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

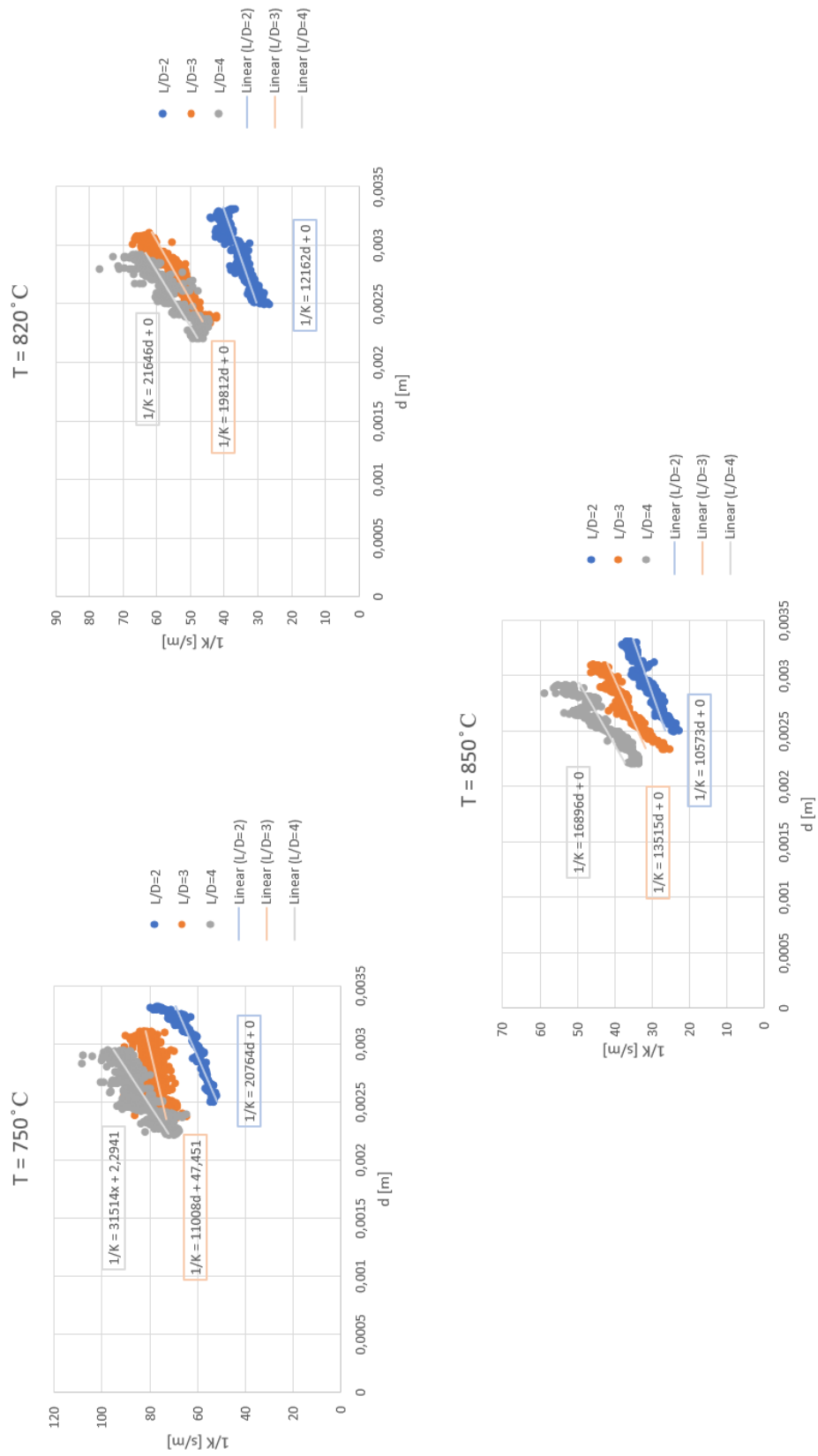


Figura 8.12 – Retas obtidas para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol a 750 °C, 820 °C e 850 °C.

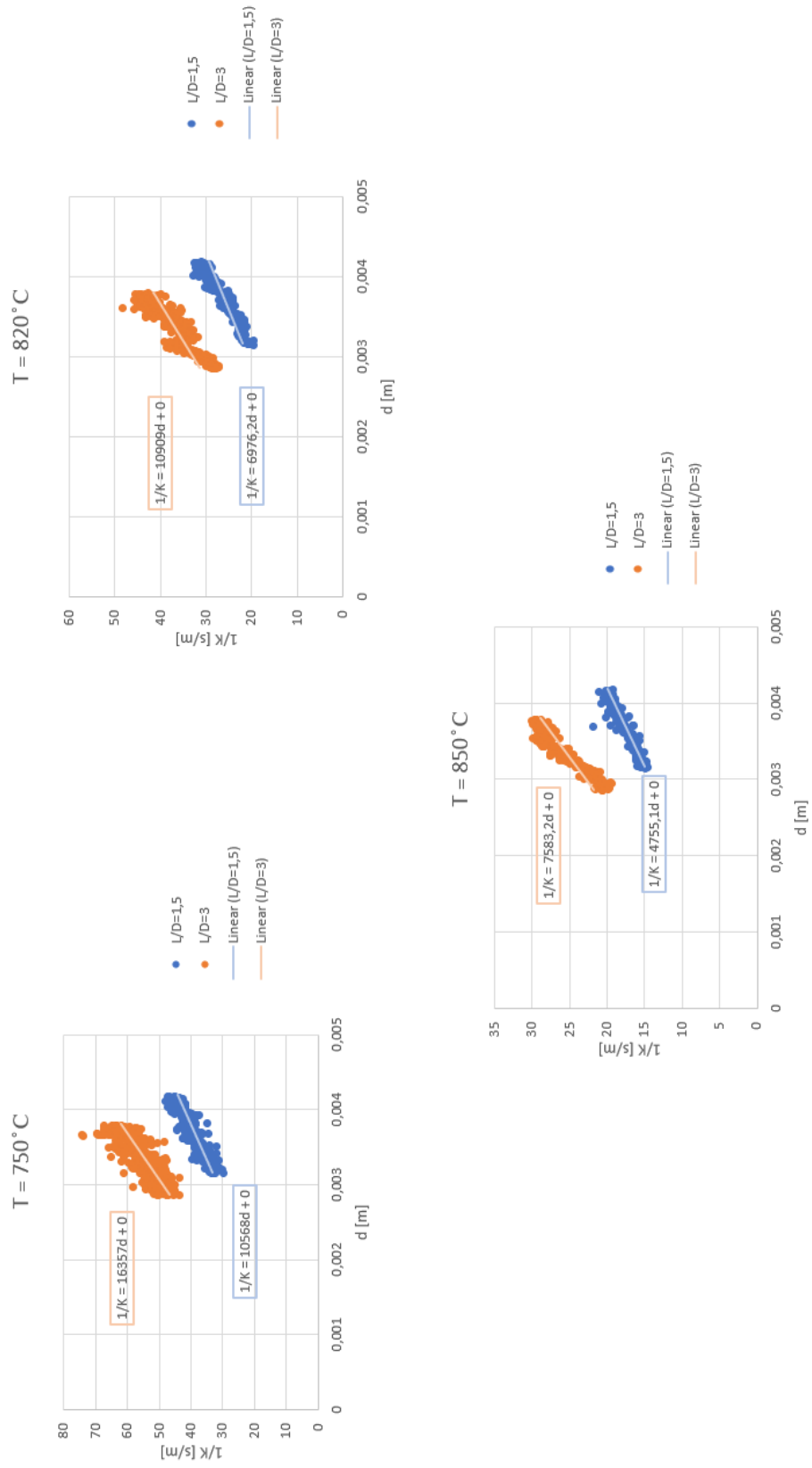


Figura 8.13 - Retas obtidas para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol a 750 °C, 820 °C e 850 °C.

Teoricamente, a evolução da resistência global  $1/K$  com o diâmetro deve seguir uma linha de declive positivo ou nulo, sendo que no caso do declive positivo, caso esse onde a difusão tem importância relevante, a ordenada na origem deve ser maior ou igual a zero. Neste último caso, o controlo é puramente difusivo. Por outro lado, quando o declive é nulo verifica-se um controlo cinético puro (Tomé, 2011).

Para a temperatura de 900 °C, ocorreu uma situação anómala para as três espécies de carvão. Como se pode verificar pelo gráfico da Figura 8.14, representativo da evolução da resistência de combustão com o diâmetro, para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol, a inclinação do mesmo é negativa, contrariamente ao que é teoricamente correto. Esta situação, já estudada por Pinho (2006) e apresentada no caso 5 desse estudo, conforme se mostra na Figura 4.10 da presente dissertação, é resultado de uma fragmentação sequencial, não havendo apenas a típica quebra inicial após a introdução da carga no leito, mas sim uma quebra contínua das partículas que leva a um aumento do seu número e da sua área total disponível para a reação, originando uma forte queda da resistência de combustão durante os primeiros instantes da queima. Suspeita-se que a adição de glicerol às biomassas para a fabricação dos péletes tenha resultado em carvões que, acima de uma dada temperatura, se mostrem tão frágeis que os fenómenos de quebra das partículas passem a controlar o desenrolar da combustão. Assim, nos testes efetuados a 900 °C, a fragmentação das partículas domina de tal modo a queima, que nas presentes condições experimentais não foi possível tirar quaisquer informações sobre a cinética e a difusão.

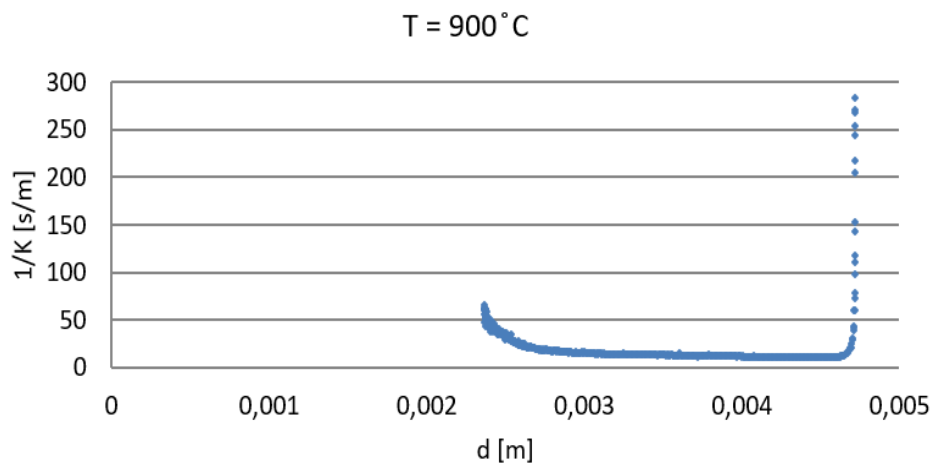


Figura 8.14 - Evolução da resistência global da combustão com o diâmetro para a temperatura de 900 °C para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

Focando na parte aproximadamente linear da curva apresentada na Figura 8.14, verifica-se que o declive da reta resultante é negativo e por isso, à temperatura de 900 °C, não foi possível retirar os resultados cinéticos e difusivos para nenhuma das espécies. Na Figura 8.15 encontra-se a reta obtida para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol e a respetiva equação, podendo ser verificado o declive negativo.

Por outro lado, e analisando mais uma vez a Figura 8.14, dir-se-ia que devido às incertezas experimentais se podia admitir que de facto o declive não era negativo, por ser fisicamente

incoerente a menos da questão da fragmentação acima mencionada, mas sim nulo, o que indicava um controlo cinético puro. Porém, isto não tem lógica porque se estava a concluir da existência de um controlo cinético puro precisamente para a temperatura de teste mais elevada, o que é um contrassenso. Aumentando a constante da taxa da reação exponencialmente com a temperatura não é possível que se constate um controlo cinético puro para a queima à temperatura mais alta.

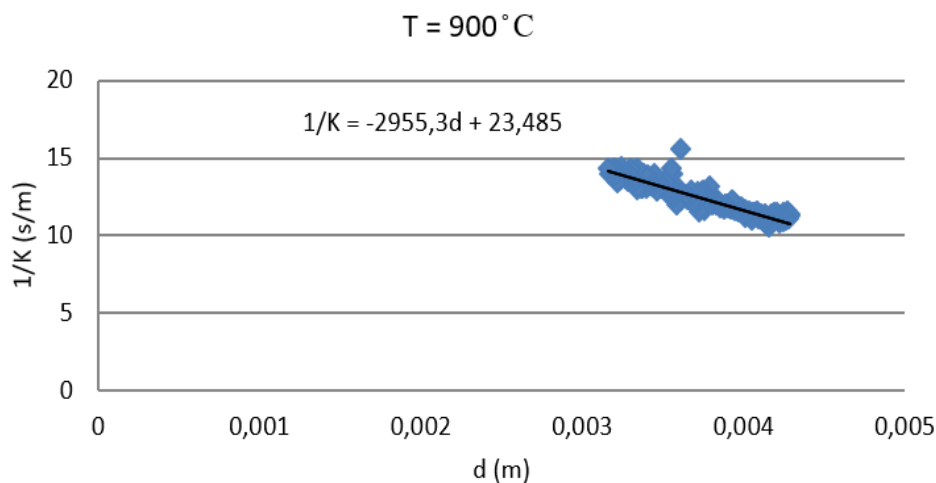


Figura 8.15 - Reta obtida para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol a 900 °C.

#### 8.2.4.1 Resultados cinéticos e difusivos

Através dos gráficos apresentados nas Figuras 8.11, 8.12 e 8.13 e da equação 4.19

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k_c} \frac{d}{Sh D_g}$$

é possível obter os valores do número de Sherwood e da constante da taxa de reação, usando o declive e a ordenada na origem das retas obtidas na secção anterior. Desta forma, impondo que

$$\frac{1}{K} = a + b \times d \quad (8.14)$$

vem que

$$k_c = \frac{2}{a} \quad (8.15a)$$

$$Sh = \frac{1}{bD_g} \quad (8.15b)$$

A difusividade do O<sub>2</sub> no ar é dada pela lei de potência (Incropera et al., 2002):

$$D_g = 0,21 \times 10^{-4} \left( \frac{T}{298} \right)^{3/2} \quad (8.16)$$

Nas Tabelas 8.5 a 8.7 encontram-se os resultados cinéticos e difusivos obtidos para cada espécie, a cada uma das temperaturas estudadas.

Tabela 8.5 – Dados cinéticos e difusivos do carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

Temperatura [°C]	<i>L/D</i>	Equação da reta		<i>Sh</i>	<i>k<sub>c</sub></i>
		Declive	Ordenada na origem		
750	2	9522,4	0	0,7837	∞
	3	6706,5	44,4170	1,1128	0,0450
820	2	12540	0	0,5388	∞
	3	14457	0	0,4674	∞
	4	16021	0	0,4217	∞
850	2	11208	0	0,5719	∞
	3	13009	0	0,4928	∞
	4	16472	0	0,3892	∞

Tabela 8.6 - Dados cinéticos e difusivos do carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.

Temperatura [°C]	$L/D$	Equação da reta		$Sh$	$k_c$
		Declive	Ordenada na origem		
750	2	20764	0	0,3594	$\infty$
	3	11008	47,4510	0,6779	0,0421
	4	31514	2,2941	0,2368	0,8718
820	2	12162	0	0,5556	$\infty$
	3	19812	0	0,3410	$\infty$
	4	21646	0	0,3121	$\infty$
850	2	10573	0	0,6063	$\infty$
	3	13515	0	0,4743	$\infty$
	4	16896	0	0,3794	$\infty$

Tabela 8.7 - Dados cinéticos e difusivos do carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

Temperatura [°C]	$L/D$	Equação da reta		$Sh$	$k_c$
		Declive	Ordenada na origem		
750	1,5	10568	0	0,7062	$\infty$
	3	16357	0	0,4562	$\infty$
820	1,5	6976,2	0	0,9685	$\infty$
	3	10909	0	0,6194	$\infty$
850	1,5	4755,1	0	1,3481	$\infty$
	3	7583,2	0	0,8453	$\infty$

Através da análise das tabelas e figuras acima expostas, conclui-se que o controle da reação é maioritariamente difusivo, sendo que para maior parte dos ensaios é puramente difusivo.

Tomando os resultados obtidos para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol e comparando-os com os obtidos por Pereira (2012), para carvão de eucalipto, os valores do número de Sherwood eram, naquele trabalho, da ordem dos 0,4 para condições experimentais análogas, ou seja, muito semelhantes aos atuais, ao passo que os  $k_c$  andavam entre 0,2 e 0,3 m/s, sendo que agora têm valores infinitos. No entanto é necessário dar aqui uma nota de cautela, pois o carvão de eucalipto testado por Pereira (2012) foi produzido a partir do lenho da

árvore, enquanto no caso presente o carvão foi produzido com rama de eucalipto proveniente de limpeza florestal.

Tomando em consideração os resultados para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol e comparando-os com os obtidos por Mateus (2019) para o carvão de vide tal e qual, isto é, sem qualquer aditivo, constatam-se números de Sherwood similares enquanto os valores da constante da taxa da reação química  $k_c$ , passaram de valores entre 0,2 a 3,4 m/s, para o infinito, isto para as temperaturas de leito entre os 750 e os 850 °C. Verifica-se, pois, um enorme aumento da reatividade, quer do carvão de eucalipto, quer de vide, devido ao emprego do glicerol como aditivo na fabricação dos respetivos péletes. Ressalva-se mais uma vez que no caso do eucalipto a matéria prima usada na produção dos carvões tem origem diferente nos casos em comparação. No caso da videira, a biomassa de partida é a mesma.

É importante sublinhar o caso dos péletes carbonizados com 21,4 % (m/m) de glicerol, dado que os valores demasiado baixos de  $Sh$  indicam que, possivelmente, a queima não será a densidade constante e diâmetro decrescente, mas sim a diâmetro constante e densidade decrescente ou uma combinação dos dois mecanismos (Silva, 2018; Morgado, 2019). No entanto, as contingências recentes de saúde pública limitaram a disponibilidade temporal para se analisar mais profundamente esta questão.

## 9 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O presente estudo teve como objetivo fazer um pequeno levantamento das potencialidades da tecnologia de queima em leito fluidizado para a combustão de combustíveis sólidos, dando alguma atenção às metodologias de obtenção de dados cinéticos e difusivos dessa combustão à escala laboratorial, terminando com um trabalho experimental sobre a combustão em leito fluidizado de carvões obtidos de péletes fabricados a partir três espécies vegetais aditivadas com glicerol.

Através de uma pequena revisão bibliográfica, concluiu-se que a combustão em leito fluidizado é uma técnica que permite queimar, com elevada eficiência, uma grande variedade de combustíveis sólidos, mostrando também ser uma tecnologia limpa, emitindo baixas quantidades de poluentes. Averiguou-se, também, que os principais processos ocorrentes na combustão de partículas de coque em leito fluidizado são:

- Difusão de oxigénio entre as bolhas e a fase densa;
- Difusão de oxigénio da fase densa para a superfície da partícula de coque;
- Cinética da reação de combustão;
- Transporte de oxigénio nos poros da partícula de coque;
- Transferência de calor entre a partícula de coque e a fase particulada;
- Atrito e fragmentação.

Num estudo comparativo entre a queima de carvões minerais e carvões vegetais, inferiu-se que uma das principais desvantagens do uso de carvões com origem em biomassa é o seu baixo poder calorífico, dado que o carvão mineral apresenta um poder calorífico que varia entre 25 e 30 MJ/kg, o poder calorífico da biomassa varia entre 10 e 20 MJ/kg. Para além disso, o teor de matéria volátil em combustíveis de biomassa é bastante superior ao teor de voláteis em carvões minerais, tal como o teor de cinzas, sendo que alguns componentes menores destas cinzas poderão ter um impacto relevante na cinética da combustão.

No que concerne o trabalho experimental, foi estudada a combustão de carvões vegetais produzidos a partir de três tipos de péletes constituídos por:

- Eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol bruto;
- Eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol bruto;
- Vide aditivada com 5 % (m/m) de glicerol bruto.

O objetivo principal deste estudo experimental foi a obtenção de dados cinéticos e difusivos e, para tal, procedeu-se inicialmente à determinação da velocidade mínima de fluidização, e seguidamente à realização da pirólise das três espécies para fabricar os carvões vegetais e finalmente à realização dos ensaios de queima.

A determinação da velocidade mínima de fluidização foi realizada experimentalmente. Usando areia de sílica com um diâmetro médio de 283  $\mu\text{m}$  e uma altura de 200 mm para o leito fluidizado, chegaram-se a velocidades superficiais mínimas de fluidização, para as temperaturas de 750 °C, 820 °C, 850 °C e 900 °C, entre os 55,66 e os 58,32 mm/s.

Procedeu-se a uma análise química das três espécies de carvões vegetais, tendo-se constatado que todas elas possuíam um alto teor de cinzas (acima de 10 %). Para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol, o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol e o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol obtiveram-se, para a matéria volátil, as seguintes percentagens, respetivamente: 6,4 %, 7,8 % e 7,6 % (m/m). Quanto às percentagens de carbono fixo, obtiveram-se os seguintes resultados: 82,3 %, 75 % e 78 % (m/m).

Para a realização dos ensaios de queima, revelou-se necessária a contabilização do carbono presente nos voláteis para o balanço mássico de carbono. Assim, supôs-se que os voláteis libertados são compostos por propano, permitindo uma recuperação de carbono na ordem dos 100 %. Esta suposição leva a que a fração mássica de carbono presente na carga, seja a soma entre o carbono fixo e o carbono presente nos voláteis.

Quanto às curvas representativas da evolução temporal de CO<sub>2</sub>, verificou-se que o pico de libertação de CO<sub>2</sub> se encontra na fase de libertação e queima de voláteis e que o mesmo é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura. Passando para a fase de combustão do resíduo carbonoso, esta inicia-se com um decaimento pouco acentuado da concentração de CO<sub>2</sub>, terminando com uma queda da concentração do mesmo muito mais brusca, que é justificada pelo fenómeno de fragmentação no final da combustão.

No que concerne a obtenção dos dados cinéticos e difusivos, utilizaram-se pontos correspondentes a uma gama de 30 a 70 % de fração mássica de carbono consumida para calcular as retas representativas da resistência global de combustão. Estas mostraram que o controlo da combustão é puramente difusivo para maior parte dos ensaios, sendo que nos restantes é maioritariamente difusivo. É de salientar, que a obtenção destes dados não foi possível para a temperatura de 900 °C. A esta temperatura, constatou-se que a adição de glicerol às biomassas fragilizou os carvões de tal forma que os fenómenos de fragmentação passaram a controlar o desenrolar da combustão, resultando numa quebra contínua das partículas que originou uma forte queda da resistência de combustão durante os primeiros instantes da queima. É importante também mencionar que no caso dos péletes aditivados com 21,4 % (m/m) de glicerol, os valores de *Sh* mostraram-se demasiado baixos, indicando, possivelmente, que o modelo de queima a densidade constante e diâmetro decrescente não é o correto.

Para trabalhos futuros, sugere-se alargar o âmbito dos ensaios de combustão em leito fluidizado, trabalhando com outras biomassas residuais ou não. Para além disso, propõem-se a realização de ensaios de avaliação da resistência mecânica dos péletes, quer originais, quer carbonizados. De forma a perceber a influência do aditivo glicerol na fragmentação, seria interessante proceder-se a ensaios de congelação da reação de queima em leito fluidizado com o objetivo de se conseguir quantificar e qualificar a quebra das partículas, principalmente a 900 °C. Por fim, sugere-se a reavaliação dos resultados experimentais à luz de um modelo de queima a diâmetro constante e densidade decrescente.

## Referências

Academy, S. (2011). Biomass properties and handling. Biorenewables Education Laboratory, Iowa, E.U.A.

ADENE (2019). Energia em Números - Edição de 2019, Lisboa, Portugal.

Agrela, F., Cabrera, M., Morales, M. M., Zamorano, M. e Alshaaer, M. (2019). Biomass fly ash and biomass bottom ash. New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete: 23-58.

Ahamed, M. A. A., Perera, M. S. A., Matthai, S. K., Ranjith, P. G. e Dong-yin, L. (2019). "Coal composition and structural variation with rank and its influence on the coal-moisture interactions under coal seam temperature conditions – A review article." Journal of Petroleum Science and Engineering **180**: 901-917.

Almeida, A., Ribeiro, A., Ramalho, E. e Pilão, R. (2018). "Crude glycerol gasification in a fixed bed gasifier." Energy Procedia **153**: 149-153.

Alves, A. M., Pereira, J. S. e Silva, J. M. N. (2007). A introdução e a expansão do eucalipto em Portugal. Lisboa, Portugal.

Aneel (2008). Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica, Brasília, Brasil.

Anitha, M., Kamarudin, S. K. e Kofli, N. T. (2016). "The potential of glycerol as a value-added commodity." Chemical Engineering Journal **295**: 119-130.

Anjos, A. (2017). Obtenção de gases combustíveis via transformação termoquímica de Eucalyptus Grandis em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília.

Araújo, D. (2008). Co-combustão de biomassa e carvão em leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa.

Avedesian, M. M. e Davidson, J. F. (1973). "Combustion of carbon particles in a fluidised bed." Trans. Instn Chem. Engrs **51**: 121-131.

Bala-Litwiniak, A. e Radomiak, H. (2018). "Possibility of the Utilization of Waste Glycerol as an Addition to Wood Pellets." Waste and Biomass Valorization **10**(8): 2193-2199.

Basu, P. (1977). Fuel **56**: 390.

Basu, P. (2006). Combustion and Gasification in Fluidized Beds. Miami, E.U.A, Taylor & Francis.

Basu, P., Broughton, J. e Elliott, D. E. (1975). "Combustion of single coal particles in fluidized beds." Institute of fuel symposium series no. 1: fluidised combustion. **Artigo A3.**

Basu, P., Greenblatt, J. H. e Basu, A. (2005). "Studies of the Fragmentation of Different Coals in Fluidized Bed." Journal of the Energy Institute **78**: 32-37.

Beça, A. M. S. (2011). Estudo prévio da queima de cortiça em leito fluidizado e obtenção de dados cinéticos. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Belgiorno, V., Feo, G. D., Rocca, C. D. e Napoli, R. M. A. (2003). "Energy from gasification of solid wastes." Pergamon **23**: 1-15.

Bianchi, F. M. (2018). Estudo da co-queima de carvão mineral brasileiro e biomassa utilizando leito fluidizado borbulhante. Dissertação de Mestrado Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

BP (2019). BP Statistical review of world energy.

Carvalho, J. R. F. G. e Coelho, M. A. N. (1986). Chem. Eng. Sci. **4**: 209.

Chakraborty, R. K. e Howard, J. R. (1978). "Burning rates and temperatures of carbon particles in a shallow fluidized-bed combustor." Journal of the Institute of Fuel. **220-224.**

Chirone, R., Cammarota, A., D'Amore, M. e Massimilla, L. (1982). "Elutriation of Attrited Carbon Fines in Fluidized Combustion of Coal." Nineteenth Symposium (International) on Combustion: 1283.

Coelho, M. A. N. e Carvalho, J. R. F. G. d. (1988). Chem. Eng. Res. Des. **66**: 178.

Coleman, H. W. e Steele, W. G. (1989). Experimentation and Uncertainty Analysis for Engineers. John Wiley & Sons, Inc.

Consult, B. (2020). Importance of Biomass Energy. Acedido em 22 de março de 2020, <https://www.bioenergyconsult.com/a-glance-at-biomass-energy/>.

Corá, R. (2006). Aspectos Técnicos e Ambientais do Uso do Carvão Mineral em Caldeiras. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá.

Darton, R. C., LaNauze, R. D., Davidson, J. F. e Harrison, D. (1977). "Bubble growth due to coalescence in a fluidised bed." Trans IChemE **55**: 274-280.

Davidson, J. F. e Harrison, D. (1963). Fluidised Particles. . Londres, Inglaterra, Cambridge University Press.

Demir, V. G., Yaman, P., Efe, M. O. e Yukset, H. (2016). "Production of Bio-pellets Derived from Sawdust and Crude Glycerol."

DGEG (2020). Renováveis - Estatísticas Rápidas. R. P.-A. e. A. Climática. Lisboa, Portugal.

Diego, L. F., García-Labiano, F., Abad, A., Gayán, P. e Adánez, J. (2002). "Coupled drying and devolatilisation of non-spherical wet pine wood particles in fluidised beds." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **65**: 173-184.

Ediger, V. S. (2019). "An integrated review and analysis of multi-energy transition from fossil fuels to renewables." Energy Procedia **156**: 2-6.

EIA. (2018). "Biomass - Renewable energy from plants and animals." Acedido em 8 de maio de 2020, <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>.

El-Mahallawy, F. e Habik, S. E.-D. (2002). Fundamentals and Technology of Combustion. Kidlington, Inglaterra, Elsevier Science.

Energy, T. I. o. (1995). Combustion & Emissions Control. London, United Kingdom.

Formisani, B., Girimonte, R. e Mancuso, L. (1998). "Analysis of the fluidization process of particle beds at high temperature." Chemical Engineering Science **53**: 951-961.

Frossling, N. (1938). Gerlands Beitr. Geophys **52**: 170-178.

Fuentes, M. E., Nowakowski, D. J., Kubacki, M. L., Cove, J. M., Bridgeman, T. G. e Jones, J. M. (2008). "Survey of influence of biomass mineral matter in thermochemical conversion of short rotation willow coppice." Journal of the Energy Institute **81**(4): 234-241.

Gibbs, B. M. e Hedley, A. B. (1979). "A pilot plant study of large coal combustion in a fluidised bed." The Combustion Institute.

González, W. A., López, D. e Pérez, J. F. (2020). "Biofuel quality analysis of fallen leaf pellets: Effect of moisture and glycerol contents as binders." Renewable Energy **147**: 1139-1150.

Guo, F. e Zhong, Z. (2017). "Experimental studies on combustion of composite biomass pellets in fluidized bed." Sci Total Environ **599-600**: 926-933.

Hovmand, S., Freedman, W. e Davidson, J. F. (1971). "Chemical Reaction in a Pilot-Scale Fluidized Bed." Trans. Instn Chem. Engrs **49**: 149-162.

IEA. (2018). "Pulverised coal combustion." Acedido em 17 de junho de 2020, <https://www.iea-coal.org/pulverised-coal-combustion-pcc/>.

Incropera, F. P., Bergman, T. L., Lavine, A. S. e Dewitt, D. P. (2002). Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Nova Iorque, E.U.A, John Wiley and Sons.

Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Jr, T. R. M. e Miles, T. R. (1998). "Combustion properties of biomass." Fuel Processing Technology **54**: 17-46.

Jones, J. M., Darvell, L. I., Bridgeman, T. G., Pourkashanian, M. e Williams, A. (2007). "An investigation of the thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion." Proceedings of the Combustion Institute **31**(2): 1955-1963.

Kaltschmitt, M., Streicher, W. e Wiese, A. (2007). Renewable Energy - Technology, Economics and Environment. Berlim, Alemanha, Springer.

Khan, A. A., de Jong, W., Jansens, P. J. e Spliethoff, H. (2009). "Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies." Fuel Processing Technology **90**(1): 21-50.

Kunii, D. e Levenspiel, O. (1991). Fluidization Engineering. Nova Iorque, E.U.A, Butterworth-Heinemann.

Lu, H., Ip, E., Scott, J., Foster, P., Vickers, M. e Baxter, L. L. (2010). "Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle." Fuel **89**(5): 1156-1168.

Marques, M. (2007). Estudo preliminar das taxas de reação de carvão de pinheiro manso em leito fluidizado. Dissertação de Mestrado Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Martins, F., Felgueiras, C. e Smitková, M. (2018). "Fossil fuel energy consumption in European countries." Energy Procedia **153**: 107-111.

Mateus, S. (2019). Combustão de Carvões de Alguns Resíduos Agrícolas em Leito Fluidizado. Obtenção de Dados Cinéticos. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Univerisade do Porto, Portugal

Moreira, D. (2019). Estudo da combustão de alguns carvões vegetais em leito fluidizado Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal

Moreira, N. (2007). Caracterização da combustão de carvões vegetais em leito fluidizado. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal

Morgado, G. (2019). Estudo da queima de briquetes de biomassa numa caldeira. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal

Mota, O. D. S., Pinto, A. M. F. R. e Campos, J. B. L. M. (1994). "Fluidised Bed Combustion of a Charge of Coke With Distribution of Particle Sizes." Chem. Eng. Sci. **49**: 1097.

Nauze, R. D. L., Yung, K. e Kastl, J. (1984). Chem. Eng. Sci. **39**: 1623.

Negócios. (2017). Portugal tem a quarta maior área de vinha da Europa. Acedido em 18 de março de 2020, <https://www.jornaldenegocios.pt/empresas/agricultura-e-pescas/vinho/detalhe/portugal-tem-a-quarta-maior-area-de-vinha-da-europa>.

Patzek, T. W. e Pimentel, D. (2006). Thermodynamics of Energy Production from Biomass. California, E.U.A.

Perea-Moreno, M.-A., Samerón-Manzano, E. e Perea-Moreno, A.-J. (2019). "Biomass as Renewable Energy: Worldwide Research Trends." Sustainability **11**(3).

Pereira, C. (2012). Queima de biomassa de origem nacional em leito fluidizado borbulhante. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal

Pereira, C. C. e Pinho, C. (2014). "Influence of particle fragmentation and non-sphericity on the determination of diffusive and kinetic fluidized bed biochar combustion data." Fuel **131**: 77-88.

Pérez, N. (2016). Modelagem fluidodinâmica do bagaço de cana de açúcar: projeto de gaseificador de leito fluidizado borbulhante. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Brasil.

Pinho, C. (1984). Combustão de coque em leito fluidizado e recolha de dados cinéticos à escala laboratorial. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Pinho, C. (2006). "Fragmentation on batches of coke or char particles during fluidized bed combustion." Chemical Engineering Journal **115**(3): 147-155.

Pinho, C. (2011). Sebenta de Combustão. Departamento de Engenharia Mecânica, FEUP. Porto, Portugal.

Pinho, C. (2016). Sebenta de Sistemas Térmicos. Departamento de Engenharia Mecânica, FEUP. Porto, Portugal.

Pinho, C. M. C. T. e Carvalho, J. R. F. G. d. (1984). "The Combustion of Coke particles in a Fluidised Bed – Some Aspects of Kinetic Data Collection." I. Chem. E. Symposium Series **87**: 77-84.

Pinto, A. (1990). Combustão de coque em leitos fixos e fluidizados. Dissertação de Doutoramento Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal

Pires, L. (2016). Caracterização física de coques visando previsão da degradação durante manuseio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil.

- Prins, W. (1987). Ph. D. Dissertation, University of Twente, The Netherlands.
- Prins, W., Casteleijn, T. P., Draijer, W. e Swaaij, W. P. M. v. (1985). Chem. Eng. Sci. **40**: 481.
- Ramos, M., Rangel, N. e Pinho, C. (2011). "Fluidized-Bed Combustion of Selected Wood Chars from the Semi-arid Northeastern Region of Brazil." Energy & Fuels **26**(1): 400-406.
- Rosendahl, L. (2013). Biomass Combustion Science, Technology and Engineering. Woodhead Publishing Series in Energy, Oxford, Inglaterra.
- Ross, I. B. (1979). Ph. D. Dissertation, University of Cambridge. Cambridge, UK.
- Ross, I. B. e Davidson, J. F. (1979). Trans. Instn Chem. Engrs **57**: 215.
- Ross, I. B. e Davidson, J. F. (1981). "The Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed." Trans. Inst. Chem. Eng. **59**: 108-114.
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S. e Mekhilef, S. (2011). "A review on biomass as a fuel for boilers." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(5): 2262-2289.
- Santos, F. J. e Goldstein, L. (2008). "Experimental aspects of biomass fuels in a bubbling fluidized bed combustor." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **47**(9-10): 1541-1549.
- Saxena, S. C. e Jotshi, C. K. (1994). "Fluidized-bed incineration of waste materials." Pergamon **20**: 281-324.
- Scala, F. e Chirone, R. (2006). "Combustion and Attrition of Biomass Chars in a Fluidized Bed." Energy & Fuels **20**: 91-102.
- Scala, F. e Salatino, P. (2002). "Modelling fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels." Chemical Engineering Science **57**: 1175-1196.
- Scala, F., Salatino, P. e Chirone, R. (2000). "Fluidized Bed Combustion of a Biomass Char (Robinia pseudoacacia)." Energy & Fuels **14**: 781-790.
- Silva, M. (2018). Estudo da queima de briquetes de biomassa numa salamandra. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.
- Smith, I. W. (1978). "Fuel." **58**: 409.
- Smith, I. W. (1982). Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg.

- Solar, E. (2019). "Carvão." Acedido em 27 de março de 2020, <https://pt.solar-energia.net/energia-nao-renovavel/combustiveis-fosseis/carvao>.
- Statterfield, C. N. (1970). Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. M. I. T. Press, Cambridge, Massachussets, E.U.A.
- Stelte, W., Shang, L., Sanadi, A. e Holm, J. K. (2012). "Biomass pelletization review." BioResources **7**: 4451-4490.
- Sudhakar, D. R. e Kolar, A. K. (2011). "Experimental investigation of the effect of initial fuel particle shape, size and bed temperature on devolatilization of single wood particle in a hot fluidized bed." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **92**(1): 239-249.
- Tejo, M. (2018 ). "Médio Tejo." A expansão descontrolada do eucalipto em Portugal: "E pur si muove". Acedido em 18 de março de 2020, <http://www.mediotejo.net/a-expansao-descontrolada-do-eucalipto-em-portugal-e-pur-si-muove-por-jose-trincao-marques/>.
- Thornley, P. e Adams, P. (2018). Greenhouse gas balances of bioenergy systems. Academic Press, London, United Kingdom.
- Tomé, N. P. (2011). Obtenção de Dados Cinéticos e Difusivos para a Queima de Biomassa de Origem Moçambicana. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.
- Tomeczek, J. (1979). Trans. Instn Chem. Engrs **57**: 215.
- TSF. (2018). Eucaliptos dominam 86% das plantações de árvores em Portugal. Acedido em 18 de março de 2020, <https://www.tsf.pt/sociedade/ambiente/eucaliptos-dominam-86-das-plantacoes-de-arvores-em-portugal-9521579.html>.
- Tumuluru, J. S., Wright, C. T., Hess, J. R. e Kenney, K. L. (2011). "A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application." Biofuels, Bioproducts and Biorefining **5**(6): 683-707.
- Turnbull, E. (1983). Ph. D. Dissertation, University of Cambridge. Cambridge, UK.
- Vakkilainen, E. K. (2017). Steam generation from biomass. Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland.
- Waters, P. L. (1975). "Factores Influencing the Fluidised Combustion of Low-Grade Solid and Liquid Fuels." Institute of Fuel Symposium Series no. 1: Fluidised Combustion, artigo C6.

Zhang, D., Fan, P., Wu, D. e Li, Y. (2005). "Pressure drop across a fixed bed reactor with mechanical failure of catalyst pellets described by simplified ergun's equation." China Particuology **3**(1-2): 23-25.

## ANEXO A: Incertezas Experimentais

A instalação e o procedimento experimental seguidos repetem o que se fez em Moreira (2007). Porém, alguns ajustamentos foram efetuados dado que os valores das temperaturas do leito são diferentes. Toda a avaliação das incertezas seguiu o procedimento estipulado por Coleman e Steele (1989) e neste anexo apresentam-se os valores finais.

**Incerteza na medição das concentrações de CO<sub>2</sub> à saída do leito:** 0,179 % (v/v).

**Incerteza na medição de pressão no fundo do leito:** 18,3 %.

### Incerteza na medição do caudal de ar de fluidização

Tabela A.1 - Incerteza associada à medição do caudal de ar de fluidização.

$\dot{m}_{ar} [kg/h]$	$U_{\dot{m}_{ar}}/\dot{m}_{ar} [%]$
1,393	16,61
1,970	12,11
2,328	10,58
2,680	9,58
2,981	9,01
3,342	8,58

### Incerteza associada à medição da temperatura do leito

Tabela A.2 - Incerteza associada à medição da temperatura do leito.

$T [^{\circ}C]$	$B_K [^{\circ}C]$	$B_{A/D} [^{\circ}C]$	$B_{aq} [^{\circ}C]$	$B_T [^{\circ}C]$	$B_T/T [%]$
750	3,0	0,298	4,878	5,734	0,76
820	3,3	0,298	4,878	5,897	0,72
850	3,4	0,298	4,878	5,953	0,70
900	3,6	0,298	4,878	6,070	0,67

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

## ANEXO B: Fração mássica de carbono consumida

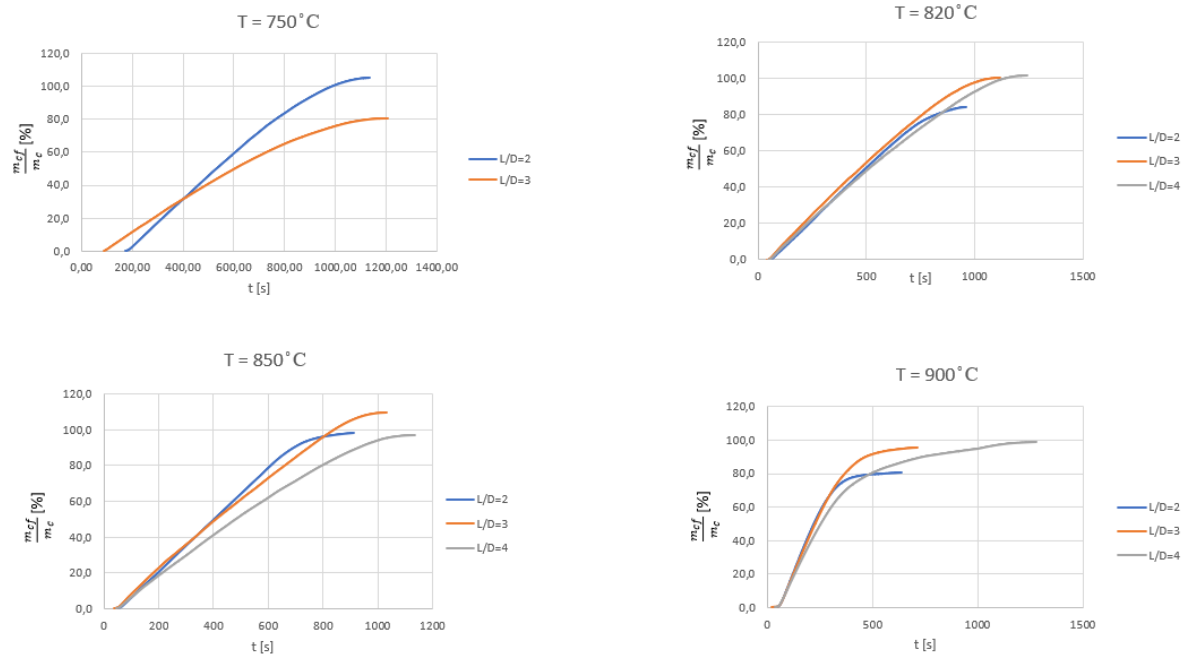


Figura B.1 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

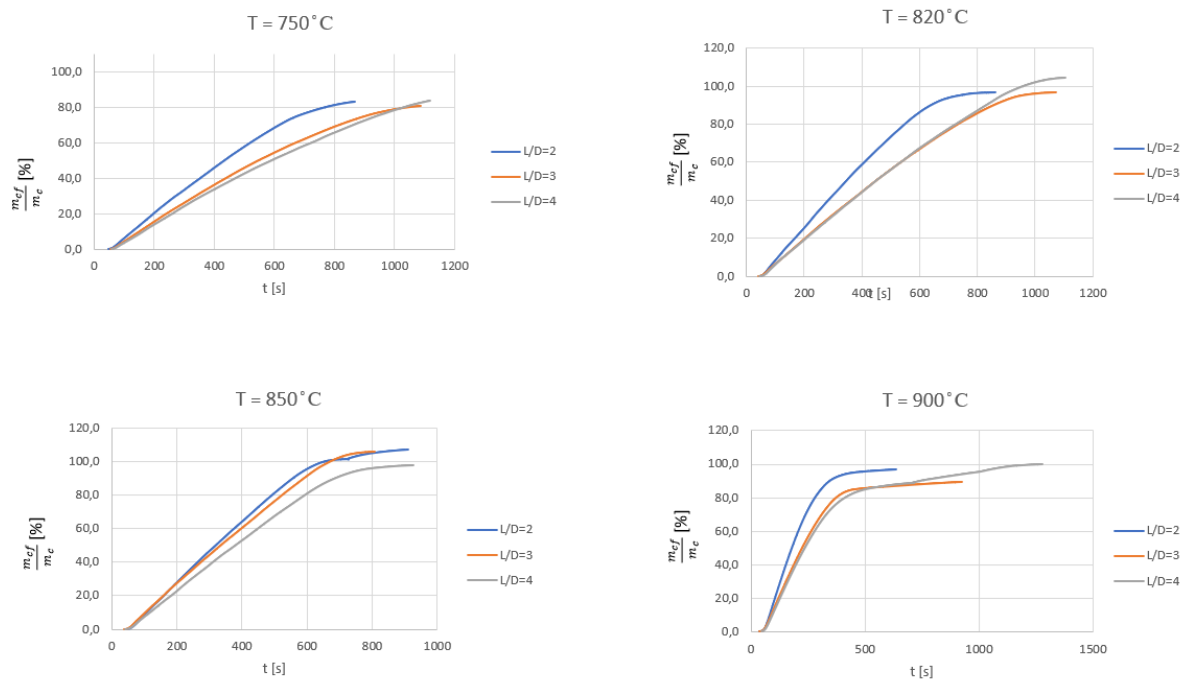


Figura B.2 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.

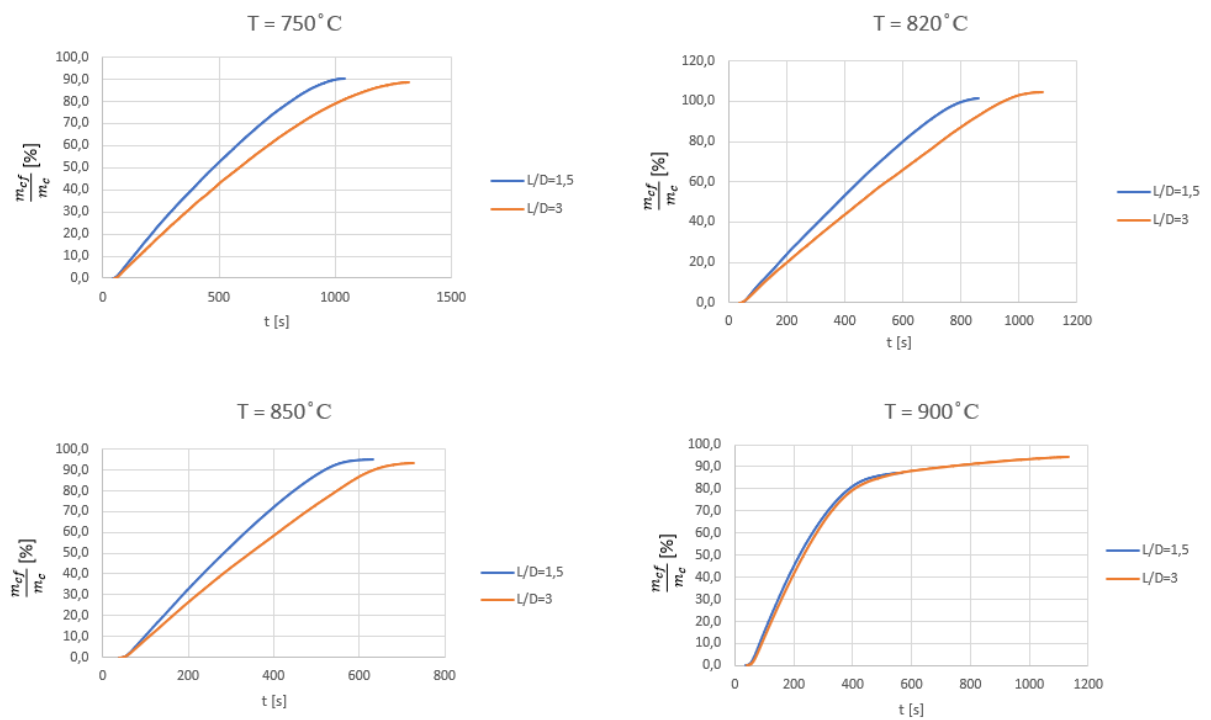


Figura B.3 - Evolução da fração mássica de carbono consumida para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

O Leito Fluidizado como Técnica de Determinação de Dados Cinéticos e Difusivos de Combustão e sua Aplicação a Péletes de Biomassa Aditivados com Glicerol.

## ANEXO C: Resistência de combustão

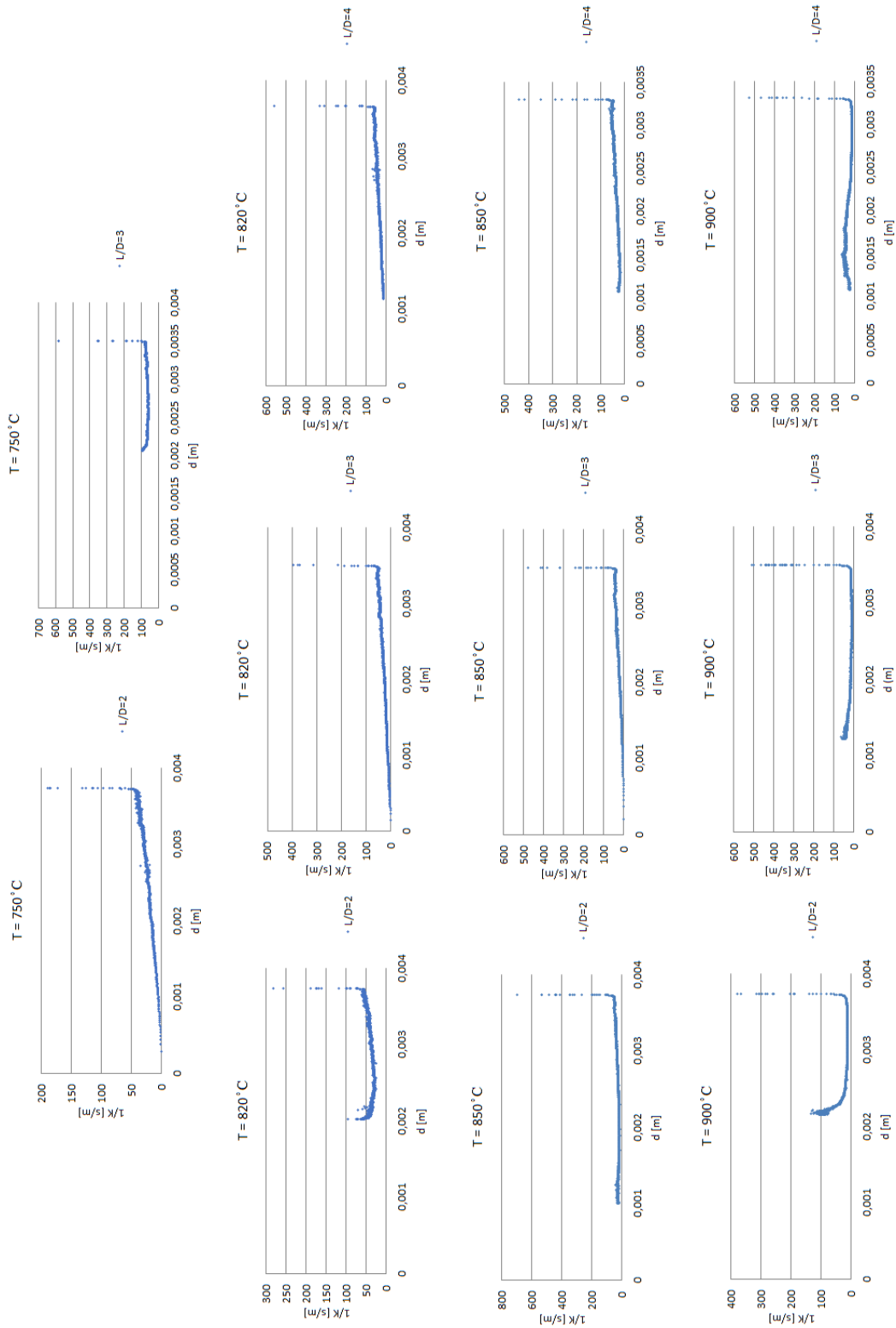


Figura C.1 - Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de eucalipto aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.

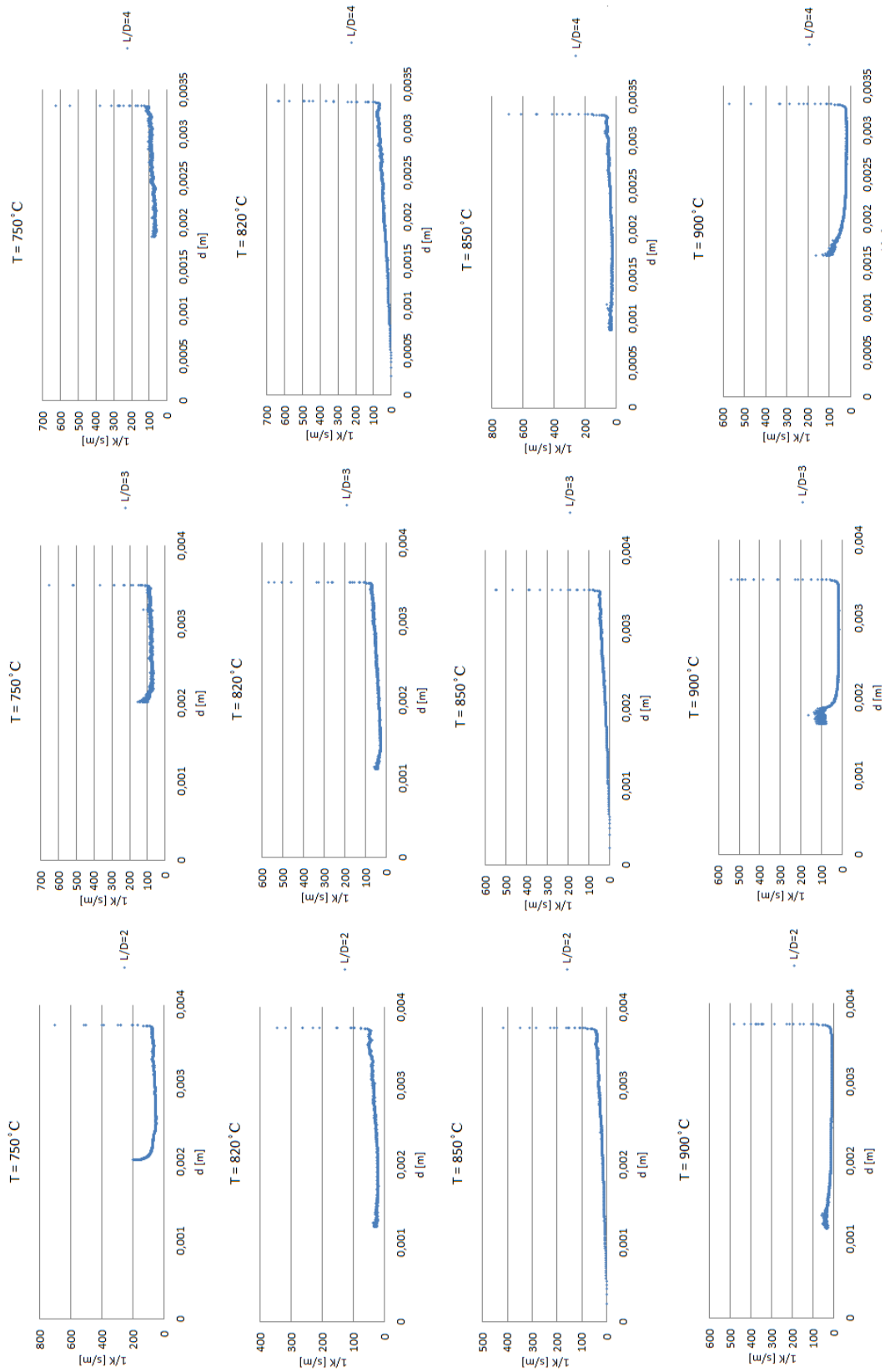


Figura C.2 - Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de eucalipto aditivado com 21,4 % (m/m) de glicerol.

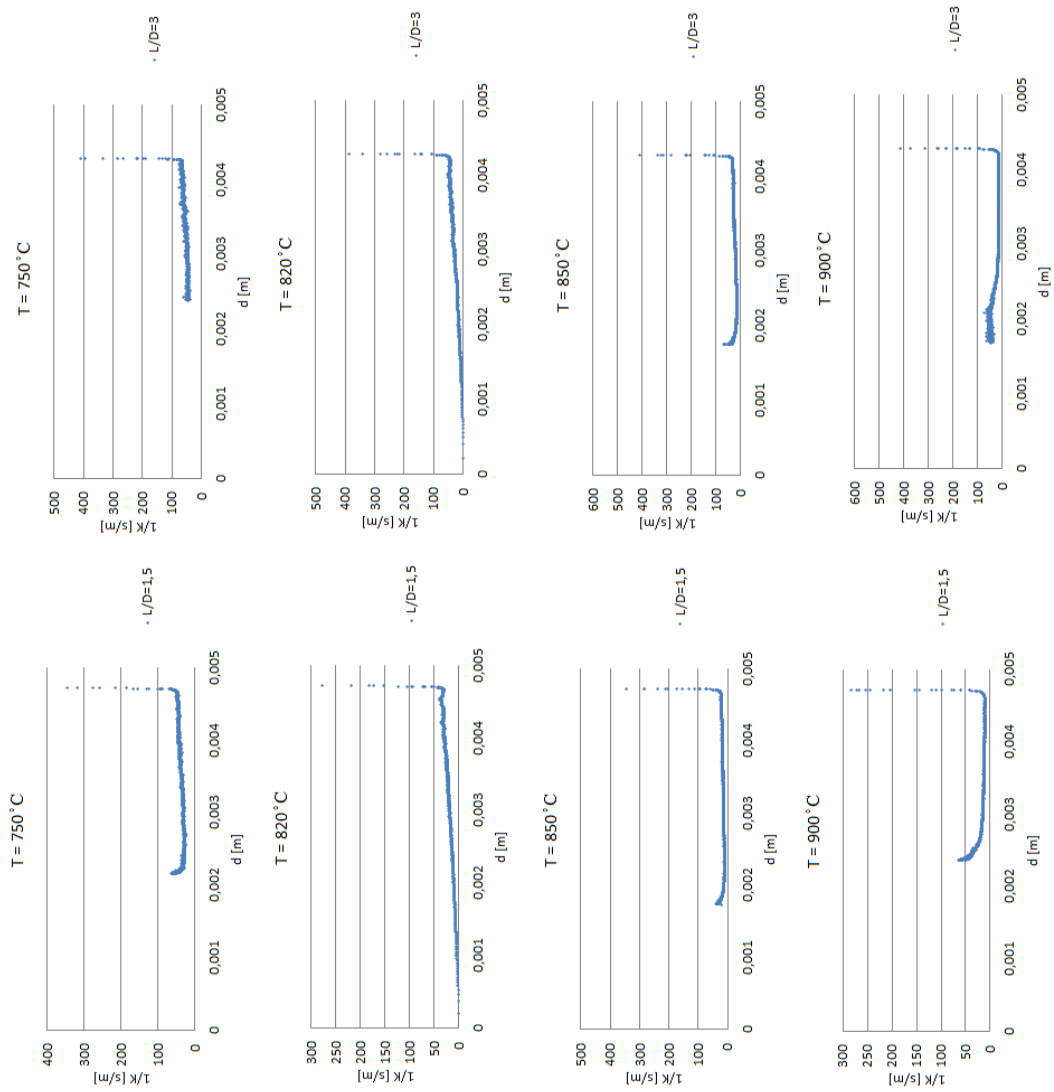


Figura C.3 - Evolução da resistência de combustão com o diâmetro para o carvão de vide aditivado com 5 % (m/m) de glicerol.