

Estudos de Queima de Péletes Carbonizados em Leito Fluidizado, Leito Fixo e Leito Translacional

Tânia Vanessa de Jesus Ferreira

Tese para obtenção do Grau de Doutor em

Engenharia Mecânica

Orientador: Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho
Professor Associado com Agregação da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Coorientador: João Luís Monney de Sá Paiva
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Viseu

Dezembro de 2022

Este trabalho teve o apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia através de uma Bolsa de Doutoramento, SFRH/BD/137170/2018, financiada pelo Orçamento de Estado e pelo orçamento comunitário através do Fundo Social Europeu (FSE).



CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E ENSINO SUPERIOR



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.”

George Bernard Shaw

AGRADECIMENTOS

“Navegar é preciso, reconhecer o valor das coisas e das pessoas, é mais preciso ainda.”

Antoine Saint-Exupéry

Os meus primeiros agradecimentos são devidos ao meu orientador, Professor Doutor Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho, pela valiosa orientação científica prestada durante a realização deste trabalho. Agradeço-lhe também a ajuda, a partilha de conhecimentos, as conversas animadas nas suas vindas a Viseu e a sua disponibilidade sempre irrestrita.

Agradeço igualmente ao meu coorientador, Professor Doutor João Luís Monney de Sá Paiva, pela ajuda e orientação concedidas no decorrer do trabalho. O seu conhecimento e rigor científico foram para mim uma referência. Agradeço-lhe ainda pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho, bem como a forma agradável com que sempre lidou com as minhas inseguranças.

Ao Engenheiro Nelson Santos, agradeço a ajuda, os ensinamentos e a total disponibilidade que sempre demonstrou e que me permitiram ultrapassar grandes obstáculos com que me deparei.

Ao André, agradeço a preciosa ajuda, o extraordinário apoio, a compreensão e o carinho com que sempre me presenteou. Espero um dia ser capaz de retribuir.

Ao Professor Doutor Carlos Pereira, ao Professor Doutor Edmundo Marques e ao Professor Doutor Daniel Gaspar, agradeço a amabilidade, a ajuda e os conselhos prestados.

Agradeço à Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu, em particular ao Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, pelo acolhimento e pela disponibilização total de recursos materiais.

Agradeço ainda à Professora Doutora Isabel Brás, pela permissão de utilização dos recursos dos laboratórios do Departamento de Ambiente, bem como pela gentil realização das análises químicas.

Gostaria também de endereçar os meus agradecimentos ao Engenheiro Alberto Santos, da empresa Rolmotriz, pela desafiante construção do queimador em grelha móvel.

Finalmente, agradeço à minha família e amigos pelo apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos.

A todos, o meu sincero e profundo muito obrigada.

RESUMO

A política energética atual centra-se na redução da dependência energética e na diminuição das emissões de poluentes. Assim, com o crescente interesse na utilização da biomassa como fonte de energia alternativa, torna-se impreterível o estudo científico do seu comportamento e a otimização dos respetivos sistemas de conversão.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da queima de cargas de péletes carbonizados de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* em três sistemas de combustão distintos: leito fluidizado borbulhante, leito fixo estacionário e leito fixo translacional. Os ensaios de combustão em leito fluidizado e em leito fixo estacionário foram realizados com temperaturas do leito de 700, 800 e 900 °C. Quanto à queima em leito fixo translacional, foi utilizado um queimador em grelha móvel, à escala laboratorial, operando a 700, 750 e 800 °C.

A queima em leito fluidizado foi analisada com base na teoria de fluidização em duas fases. Através da resistência global da combustão, determinaram-se os parâmetros cinéticos e difusivos da mesma. A temperatura de queima das partículas foi calculada e utilizada na obtenção das representações gráficas da lei de Arrhenius para a determinação da constante da taxa de reação em fase heterogénea de cada espécie de carvão vegetal. Avaliou-se ainda a fragmentação das partículas do carvão de *Acacia* durante este processo.

A combustão em leito fixo estacionário foi analisada através de um modelo desenvolvido para a queima de cargas de partículas de carbono em leito fixo, suportado pelas informações cinéticas obtidas pela queima dos mesmos carvões em leito fluidizado. Determinaram-se assim parâmetros difusivos representativos desta tecnologia de combustão, nomeadamente o parâmetro de competição interpartículas e o fator de constrição. O peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica no tempo de queima em leito fluidizado e em leito fixo estacionário foi também avaliado.

A presença de comportamentos atípicos na queima de *Acacia* e *Cytisus* foi explicada pela presença, nas suas cinzas, de compostos inorgânicos com efeitos catalíticos.

Na queima em leito fixo translacional foram determinados os parâmetros difusivos característicos do processo, particularmente o fator de *bypass*. Esta análise foi efetuada com recurso a um modelo de queima de partículas de carbono em leito móvel, bem como através do tempo de queima parcial e das frações queimadas obtidas experimentalmente.

Foi ainda realizado um estudo preliminar de ignição espontânea de seis tipos de péletes lenhosos, o que permitiu a caracterização dos respetivos tempos de inflamação em variadas condições de temperatura, massa das cargas e dimensões das partículas.

ABSTRACT

The current energy policy focuses on reducing energy dependence and pollutant emissions. Thus, with the growing interest in using biomass as an alternative energy source, the scientific study of its behavior and the optimization of the respective conversion systems becomes imperative.

The present work aimed at studying the burning of a carbonized pellet of *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius* in three different combustion systems: bubbling fluidized bed, stationary fixed bed, and travelling bed. The fluidized bed and stationary fixed bed combustion tests were performed with bed temperatures of 700, 800, and 900 °C. As for the travelling combustion, a laboratory scale moving grate burner was used, operating at 700, 750, and 800 °C.

The fluidized bed combustion was analyzed based on the two-phase fluidization theory. The kinetic and diffusive parameters of the combustion were determined using the overall combustion resistance. The particle burning temperature was calculated to obtain Arrhenius graphical representations of the heterogeneous phase reaction rate constant for each charcoal species. The fragmentation of the *Acacia* charcoal particles during this process was also evaluated.

Stationary fixed-bed combustion was analyzed using a model developed for burning carbon particle batches in a fixed bed, supported by kinetic information obtained by burning the same coals in a fluidized bed. Thus, the interparticle competition parameter and the constriction factor were determined by taking the diffusion parameters representative of this combustion technology. The relative weight of diffusion, kinetics, and fluid dynamics in the burning time in the fluidized and stationary fixed beds was also evaluated.

The presence of atypical behavior in *Acacia* and *Cytisus* combustion was explained by the presence, within the ashes, of inorganic compounds with catalytic effects.

In the travelling combustion, the diffusive parameters characteristic of the process were determined, particularly the bypass factor. This analysis was performed using a moving-bed carbon particle burning model, as well as through the partial burning time and the experimentally obtained burning fractions.

A preliminary study about the spontaneous ignition of six types of wood pellets was also performed, which allowed the characterization of their respective ignition times under various temperatures, filler mass, and particle size conditions.

RÉSUMÉ

La politique énergétique actuelle est axée sur la réduction de la dépendance énergétique et des émissions polluantes. L'intérêt croissant pour l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie alternative, tourne impératif d'étudier scientifiquement son comportement et d'optimiser les systèmes de conversion respectifs. Ce travail visait à étudier la combustion de granulés de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* et *Cytisus scoparius* dans trois systèmes de combustion différents: lit fluidisé bouillonnant, lit fixe stationnaire et lit fixe translationnel. Les essais de combustion en lit fluidisé et en lit fixe stationnaire ont été effectués à des températures de 700, 800 et 900 °C. Pour la combustion en lit fixe translationnel, un brûleur à grille mobile à l'échelle laboratoire a été utilisé, fonctionnant à 700, 750 et 800 °C. La combustion en lit fluidisé a été analysée à partir de la théorie simple des deux phases. Grâce à la résistance globale de la combustion, les paramètres cinétiques et diffusifs de la combustion ont été déterminés.

La température de combustion des particules a été calculée et utilisée pour obtenir des représentations graphiques d'Arrhenius de la constante du taux de réaction en phase hétérogène pour chaque espèce de charbon. La fragmentation des particules de charbon d'*Acacia* au cours de ce processus a également été évaluée. La combustion stationnaire en lit fixe a été analysée à l'aide d'un modèle développé pour la combustion de charges de particules de carbone en lit fixe, soutenu par les informations cinétiques obtenues à partir de la combustion des mêmes charbons en lit fluidisé. Des paramètres de diffusion représentatifs de cette technologie de combustion ont ainsi été déterminés, à savoir, le paramètre de compétition interparticules et le facteur de constriction. Le poids de la diffusion, de la cinétique et de la dynamique des fluides dans le temps de combustion en lit fluidisé et en lit fixe stationnaire a aussi été évalué. La présence d'un comportement atypique dans la combustion de l'*Acacia* et du *Cytisus* a été expliquée par la présence, dans leurs cendres, de composés inorganiques ayant des effets catalytiques.

Dans la combustion en lit fixe translationnel, les paramètres diffusifs caractéristiques du processus ont été déterminés, d'ont le facteur de contournement. Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un modèle de combustion de particules de carbone en lit mobile, ainsi que du temps de combustion partiel et des fractions de combustion obtenues expérimentalement. Une étude préliminaire de l'allumage spontané de six types de granulés de bois a également été réalisée, ce qui a permis de caractériser les temps d'allumage respectifs dans de différentes conditions de température, masse de remplissage et taille des particules.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
RÉSUMÉ	xi
ÍNDICE	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xxxix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Metodologia	3
1.4 Estrutura do trabalho.....	4
2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO.....	7
2.1 Situação energética.....	7
2.2 A biomassa como fonte de energia	14
2.2.1 Características da biomassa	16
2.2.1.1 Poder calorífico	16
2.2.1.2 Teor de humidade.....	17
2.2.1.3 Quantidade de matérias voláteis e carbono fixo.....	17
2.2.1.4 Cinzas.....	17
2.2.1.5 Teor de metais alcalinos.....	18
2.2.1.6 Razão celulose/lenhina.....	18
2.2.1.7 Massa volúmica aparente (ou a granel).....	18
2.3 A Floresta portuguesa	18
2.3.1 Espécies utilizadas	22
2.3.1.1 <i>Pinus pinaster</i>	22
2.3.1.2 <i>Acacia dealbata</i> Link	23
2.3.1.3 <i>Cytisus scoparius</i>	24
2.3.1.4 <i>Eucalyptus globulus</i>	26
2.3.1.5 <i>Cistus ladanifer</i>	27
2.3.1.6 <i>Paulownia cotevisa</i>	28
2.4 Peletização	28

2.4.1	Etapas da peletização.....	29
2.4.1.1	Secagem.....	29
2.4.1.2	Destroçamento.....	30
2.4.1.3	Acondicionamento.....	30
2.4.1.4	Peletização.....	30
2.4.1.5	Arrefecimento.....	31
2.4.1.6	Remoção de finos e embalamento.....	31
2.4.2	O mercado dos péletes.....	32
2.5	Tecnologias de conversão da biomassa.....	35
2.5.1	Conversão bioquímica.....	35
2.5.1.1	Fermentação.....	35
2.5.1.2	Digestão anaeróbia.....	35
2.5.2	Conversão físico-química.....	36
2.5.3	Conversão termoquímica.....	36
2.5.3.1	Pirólise.....	37
2.5.3.2	Gasificação.....	37
2.5.3.3	Liquefação.....	37
2.5.3.4	Combustão.....	38
2.6	Tecnologias de queima de combustíveis sólidos.....	41
2.6.1	Combustão em leito fixo.....	42
2.6.2	Combustão em leito fluidizado.....	46
2.6.3	Influência dos componentes inorgânicos da biomassa.....	56
2.6.4	Inflamação da matéria volátil libertada na combustão de péletes.....	58
3	MODELOS DE QUEIMA.....	59
3.1	Modelo de queima em leito fluidizado.....	59
3.2	Modelos de queima em leito fixo.....	62
3.2.1	Leito fixo estacionário.....	62
3.2.2	Leito fixo translacional.....	67
3.3	Trabalhos publicados.....	68
4	PREPARAÇÃO DOS CARVÕES VEGETAIS.....	69
4.1	Pré-tratamento das espécies <i>Acacia</i> e <i>Cytisus</i>	69
4.1.1	Recolha das espécies.....	69
4.1.2	Secagem.....	70
4.1.3	Destroçamento.....	70
4.2	Caraterização das espécies.....	71
4.2.1	Teor de humidade.....	71
4.2.2	Análise granulométrica.....	72

4.3	Peletização	72
4.4	Carbonização.....	73
4.5	Preparação das amostras de carvão	74
4.6	Análises aos carvões	75
5	INSTALAÇÕES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	77
5.1	Instalação experimental - leito fluidizado e leito fixo estacionário.....	77
5.1.1	Caraterização do leito de inertes	78
5.1.2	Velocidade mínima de fluidização	79
5.2	Procedimento experimental - leito fluidizado e fixo estacionário.....	79
5.3	Instalação experimental - leito fixo translacional	81
5.3.1	Queimador em leito fixo translacional	81
5.3.2	Grelha transportadora.....	83
5.3.3	Sistema de aquecimento	83
5.3.4	Sistema de medição e controlo de temperatura	84
5.3.5	Ar de alimentação	84
5.3.6	Captação e análise dos gases de combustão.....	85
5.4	Procedimento experimental - leito fixo translacional	86
6	QUEIMA DE CARGAS DE CARVÃO EM LEITO FLUIDIZADO	89
6.1	Fração volúmica de CO ₂ nos gases de combustão	89
6.2	Taxa de recuperação de carbono	91
6.3	Resistência global da reação	92
6.4	Determinação dos parâmetros cinéticos e difusivos	95
6.5	Determinação de outros parâmetros cinéticos.....	104
6.5.1	Temperatura de queima das partículas	104
6.5.2	Equação de Arrhenius	106
6.6	Avaliação da importância da difusão, da cinética e da fluidodinâmica	108
7	AVALIAÇÃO DA FRAGMENTAÇÃO NA QUEIMA EM LEITO FLUIDIZADO.....	113
7.1	Introdução	113
7.2	Modelo de fragmentação.....	113
7.3	Evolução da resistência global à combustão.....	114
7.4	Parâmetros cinéticos e difusivos	116
7.5	Fragmentação	117
7.6	Trabalhos publicados	119
8	QUEIMA DE CARGAS DE CARVÃO EM LEITO FIXO ESTACIONÁRIO	121
8.1	Determinação dos parâmetros difusivos	121
8.2	Avaliação da importância da difusão, da cinética e da fluidodinâmica	126
8.3	Trabalhos publicados	130

9	QUEIMA DE CARGAS DE CARVÃO EM LEITO FIXO TRANSLACIONAL	131
9.1	Introdução.....	131
9.2	Carvões testados e procedimento	131
9.3	Temperatura no interior do queimador.....	132
9.4	Gases de combustão resultantes da queima.....	135
9.5	Tempo de queima	137
9.6	Fração mássica queimada.....	138
9.7	Dados cinéticos e difusivos	140
9.8	Determinação do parâmetro de <i>bypass</i>	142
10	ESTUDO DAS CINZAS DOS CARVÕES VEGETAIS.....	147
10.1	Obtenção das cinzas	147
10.2	Resultados das análises efetuadas às cinzas dos carvões de <i>Pinus pinaster</i>	149
10.3	Resultados das análises efetuadas às cinzas dos carvões de <i>Acacia dealbata</i>	155
10.4	Resultados das análises efetuadas às cinzas dos carvões de <i>Cytisus scoparius</i>	165
10.5	Discussão dos resultados	171
11	ESTUDO DE IGNIÇÃO ESPONTÂNEA DE PÉLETES.....	173
11.1	Introdução.....	173
11.2	Preparação das cargas de péletes.....	174
11.3	Instalação e procedimento experimental	175
11.4	Medição da temperatura interior do queimador	176
11.5	Resultados	177
11.6	Análise e discussão dos resultados.....	180
11.7	Trabalhos publicados.....	181
12	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	183
12.1	Conclusões	183
12.2	Propostas para trabalhos futuros.....	188
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	191
	APÊNDICE A - CALIBRAÇÕES	211
	A.1 Calibração dos rotâmetros	211
	A.2 Calibração do analisador de dióxido de carbono.....	214
	A.3 Calibração do medidor de placa-orifício	214
	APÊNDICE B – ANÁLISES ÀS CINZAS DOS CARVÕES VEGETAIS.....	217
	B.1 Espetros referentes às cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 700 °C	217
	B.2 Espetros referentes às cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C	218
	B.3 Espetros referentes às cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 800 °C	220
	B.4 Espetros referentes às cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 900 °C	221
	B.5 Espetros referentes às cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 700 °C	223

B.6 Espectros referentes às cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 750 °C	227
B.7 Espectros referentes às cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 800 °C	228
B.8 Espectros referentes às cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C	230
B.9 Espectros referentes às cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 700 °C	232
B.10 Espectros referentes às cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 750 °C	233
B.11 Espectros referentes às cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 800 °C	234
B.12 Espectros referentes às cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 900 °C	235
APÊNDICE C - DESENHOS TÉCNICOS DO QUEIMADOR EM LEITO FIXO TRANSLACIONAL	237
APÊNDICE D - TEMPERATURAS NO LEITO FIXO TRANSLACIONAL	241
D.1 Temperaturas - <i>Pinus pinaster</i>	241
D.2 Temperaturas - <i>Acacia dealbata</i>	242
D.3 Temperaturas - <i>Cytisus scoparius</i>	243
APÊNDICE E - GASES DE COMBUSTÃO NO LEITO FIXO TRANSLACIONAL	247
E.1 Gases de combustão - <i>Pinus pinaster</i>	247
E.1.1 Concentração de dióxido de carbono	247
E.1.2 Concentração de monóxido de carbono	248
E.1.3 Concentração de oxigênio	250
E.2 Gases de combustão - <i>Acacia dealbata</i>	251
E.2.1 Concentração de dióxido de carbono	251
E.2.2 Concentração de monóxido de carbono	252
E.2.2 Concentração de oxigênio	254
E.3 Gases de combustão - <i>Cytisus scoparius</i>	255
E.3.1 Concentração de dióxido de carbono	255
E.3.2 Concentração de monóxido de carbono	257
E.3.3 Concentração de oxigênio	259
APÊNDICE F – ANÁLISE DE INCERTEZAS	263
F.1 Incerteza associada ao método do deslocamento positivo	264
F.2 Incerteza associada à calibração do analisador de dióxido de carbono	267
F.3 Incerteza associada à medição da concentração molar de dióxido de carbono	268
F.4 Incerteza associada à medição do caudal de ar	269
F.5 Incerteza associada à medição das temperaturas do leito fluidizado e leito fixo	271
F.6 Incerteza associada à medição de concentração molar dos gases de exaustão na queima em leito fixo translacional	271
APÊNDICE G – DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA	275
G.1 Publicações em anais de conferências	275
G.2 Publicações científicas em revistas	275

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Consumo de energia primária nos países pertencentes e não pertencentes à OCDE e a respetiva evolução da população. Adaptado de: EIA (2021).	7
Figura 2.2 - Consumo mundial de energia primária, entre 2010 e 2050, por região. Adaptado de: EIA (2021).	8
Figura 2.3 - Consumo mundial de energia primária por fonte de energia. Adaptado de: EIA (2021).	8
Figura 2.4 - Consumo de energia primária no mundo e na Europa, em 2019, e em Portugal, em 2020. Adaptado de: IEA (2022).	9
Figura 2.5 - Emissões de dióxido de carbono. Adaptado de: EIA (2021).	11
Figura 2.6 - Emissões de CO ₂ , em 2019, por tipo de combustível (a) e por região (b). Adaptado de: IEA (2021).	11
Figura 2.7 - Taxa de dependência energética de Portugal, entre 1999 e 2020 (DGEG, 2022). ..	12
Figura 2.8 - Produção de energia elétrica em Portugal continental entre 2000 e 2021 (APREN, 2022).	13
Figura 2.9 - Distribuição dos usos do solo em Portugal continental em 2015 (ICNF, 2019).	19
Figura 2.10 - Distribuição da área total de floresta continental por espécies (ICNF, 2019).	19
Figura 2.11 - Evolução das áreas totais por espécie (ICNF, 2019).	20
Figura 2.12 - Proveniência do pinheiro-bravo em Portugal continental (ICNF, 2019).	23
Figura 2.13 - Distribuição geográfica do acacial em Portugal continental (Godinho et al., 2005).	24
Figura 2.14 - Distribuição geográfica do giestal em Portugal continental (Godinho et al., 2005).	25
Figura 2.15 - Distribuição geográfica do esteval em Portugal continental (Godinho et al., 2005).	27
Figura 2.16 - Esquema do processo de produção de péletes. Adaptado de: Obernberger & Thek (2010).	29
Figura 2.17 - Peletizadora do tipo anel (a) e do tipo plana (b) (Loo & Koppejan, 2008).	31
Figura 2.18 - Evolução da produção de péletes no mundo. Adaptado de: BE (2022).	32
Figura 2.19 - Consumo de péletes no mundo por tipo de aplicação final. Adaptado de: BE (2022).	33
Figura 2.20 - Produção de péletes em Portugal e principais mercados em 2021 (ZERO, 2022). ..	34
Figura 2.21 - Processos de conversão termoquímicos. Adaptado de: Loo & Koppejan (2008). ..	36
Figura 2.22 - Evolução do processo de combustão de uma partícula de biomassa. Adaptado de: Loo & Koppejan (2008).	39
Figura 2.23 - Esquema de diferentes tecnologias de queima de biomassa. Adaptado de: Loo & Koppejan (2008).	41

Figura 3.1 - Esquema de uma fornalha onde se considera que a fase gasosa se encontra uniformemente misturada.....	63
Figura 4.1 - Recolha e transporte das espécies <i>Acacia dealbata</i> e <i>Cytisus scoparius</i>	69
Figura 4.2 - Secagem da espécie <i>Cytisus scoparius</i> em estufa solar.....	70
Figura 4.3 - Destroçamento das espécies.	70
Figura 4.4 - Estufa laboratorial e exsiccador.....	71
Figura 4.5 - Agitador de peneiros.....	72
Figura 4.6 - Peletizadora industrial.	73
Figura 4.7 - Péletes de <i>Acacia dealbata</i> , <i>Cytisus scoparius</i> e <i>Pinus pinaster</i>	73
Figura 4.8 - Copo cilíndrico utilizado na carbonização.....	74
Figura 4.9 - Preparação e armazenamento dos carvões.....	74
Figura 4.10 - Carvões de <i>Acacia dealbata</i> cortados.....	75
Figura 4.11 - Sequência de tratamento de imagem de uma carga de carvão de <i>Pinus pinaster</i> ..	76
Figura 5.1 - Instalação experimental utilizada na queima em leito fluidizado e leito fixo estacionário.....	77
Figura 5.2 - Instalação experimental utiliza na queima em leito fixo translacional.	81
Figura 5.3 - Queimador em leito móvel.	82
Figura 5.4 - Zona de entrada e saída das cargas de carvão.....	82
Figura 5.5 - Grelha transportadora (vista frontal e vista superior).	83
Figura 5.6 - Isolamento, externo e interno, do queimador.	83
Figura 5.7 - Sistema de controlo e medição da temperatura no interior do queimador.....	84
Figura 5.8 - Sistema de medição e registo do caudal de ar de alimentação.	85
Figura 5.9 - Coletor de aspiração dos gases de combustão.	85
Figura 5.10 - Sistema de filtragem dos gases de combustão e analisador.....	86
Figura 5.11 - Procedimento de ensaio: colocação da carga no alimentar e sua inserção no queimador.....	86
Figura 5.12 - Câmara de arrefecimento, balança utilizada nas pesagens e embalamento de uma carga coletada.....	87
Figura 6.1 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ nos ensaios de <i>Pinus pinaster</i> a 700 °C.....	89
Figura 6.2 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ nos ensaios de <i>Acacia dealbata</i> a 800 °C....	90
Figura 6.3 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ nos ensaios de <i>Cytisus scoparius</i> a 900 °C..	90
Figura 6.4 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de <i>Pinus pinaster</i> a 700, 800 e 900 °C.....	92
Figura 6.5 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de <i>Acacia dealbata</i> a 700, 800 e 900 °C.....	93
Figura 6.6 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de <i>Cytisus scoparius</i> a 700, 800 e 900 °C.....	93
Figura 6.7 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de <i>Pinus pinaster</i> a 700, 800 e 900 °C.....	95

Figura 6.8 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de <i>Acacia dealbata</i> a 700, 800 e 900 °C.....	96
Figura 6.9 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de <i>Cytisus scoparius</i> a 700, 800 e 900 °C.....	97
Figura 6.10 - Evolução linear da resistência global à combustão entre 25 e 75 % da fração queimada dos carvões de <i>Pinus pinaster</i>	102
Figura 6.11 - Evolução linear da resistência global à combustão entre 25 e 75 % da fração queimada dos carvões de <i>Acacia dealbata</i>	102
Figura 6.12 - Evolução linear da resistência global à combustão entre 25 e 75 % da fração queimada dos carvões de <i>Cytisus scoparius</i>	103
Figura 6.13 - Transferência de energia à superfície de uma partícula de carbono (Pereira, 2012).	105
Figura 6.14 - Representação de Arrhenius para os carvões testados.....	107
Figura 6.15 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de <i>Pinus pinaster</i> , no leito fluidizado, a 700, 800 e 900 °C.....	109
Figura 6.16 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de <i>Acacia dealbata</i> , no leito fluidizado, a 700, 800 e 900 °C.....	110
Figura 6.17 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de <i>Cytisus scoparius</i> , no leito fluidizado, a 700, 800 e 900 °C.	110
Figura 7.1 - Evolução da resistência global à combustão dos carvões de <i>Acacia</i> a 700 °C.....	114
Figura 7.2 - Evolução da resistência global à combustão dos carvões de <i>Acacia</i> a 800 °C.....	115
Figura 8.1 - Diagrama de sequência do processo de cálculo dos parâmetros difusivos.....	122
Figura 8.2 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de <i>Pinus pinaster</i> a 700, 800 e 900 °C.....	127
Figura 8.3 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de <i>Acacia dealbata</i> a 700, 800 e 900 °C.....	128
Figura 8.4 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de <i>Cytisus scoparius</i> a 700, 800 e 900 °C.	128
Figura 9.1 - Evolução da temperatura no interior do queimador para os carvões de <i>Pinus pinaster</i> a 700 e 800 °C.....	133
Figura 9.2 - Evolução da temperatura no interior do queimador para os carvões de <i>Acacia dealbata</i> a 700 e 800 °C.....	133
Figura 9.3 - Evolução da temperatura no interior do queimador para os carvões de <i>Cytisus scoparius</i> a 700, 750 e 800 °C.	134
Figura 9.4 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ , CO, O ₂ e NO _x registada durante alguns dos ensaios de <i>Pinus pinaster</i> a 700 °C.....	136
Figura 10.1 - Forno de mufla utilizado na obtenção das cinzas dos carvões.	148
Figura 10.2 - Cinzas dos carvões de <i>Pinus</i> , <i>Acacia</i> e <i>Cytisus</i> obtidas a 800 °C.	148
Figura 10.3 - Microfotografias das cinzas de <i>Pinus pinaster</i> obtidas a 700 °C.	149
Figura 10.4 - Espectro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 700 °C – Z1.....	149
Figura 10.5 - Espectro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 700 °C – Z4.....	150
Figura 10.6 - Microfotografias das cinzas de <i>Pinus pinaster</i> obtidas a 750 °C.	150

Figura 10.7 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C – Z1.	151
Figura 10.8 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C – Z5.	151
Figura 10.9 - Microfotografias das cinzas de <i>Pinus pinaster</i> obtidas a 800 °C.	152
Figura 10.10 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 800 °C – Z1.	152
Figura 10.11 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 800 °C – Z3.	152
Figura 10.12 - Microfotografias das cinzas de <i>Pinus pinaster</i> obtidas a 900 °C.	153
Figura 10.13 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 900 °C – Z2.	154
Figura 10.14 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 900 °C – Z5.	154
Figura 10.15 - Cinzas de <i>Acacia dealbata</i> obtidas a 700 °C.	155
Figura 10.16 - Microfotografias das cinzas 1 de <i>Acacia dealbata</i> obtidas a 700 °C.	156
Figura 10.17 - Espetro SEM/EDS das cinzas 1 de <i>Acacia</i> obtidas a 700 °C – Z2.	156
Figura 10.18 - Espetro SEM/EDS das cinzas 1 de <i>Acacia</i> obtidas a 700 °C – Z5.	156
Figura 10.19 - Microfotografias das cinzas 2 de <i>Acacia dealbata</i> a 700 °C.	157
Figura 10.20 - Espetro SEM/EDS das cinzas 2 de <i>Acacia</i> obtidas a 700 °C – Z1.	157
Figura 10.21 - Espetro SEM/EDS das cinzas 2 de <i>Acacia</i> obtidas a 700 °C – Z5.	158
Figura 10.22 - Microfotografias das cinzas 3 de <i>Acacia dealbata</i> obtidas a 700 °C.	158
Figura 10.23 - Espetro SEM/EDS das cinzas 3 de <i>Acacia</i> obtidas a 700 °C – Z1.	159
Figura 10.24 - Espetro SEM/EDS das cinzas 3 de <i>Acacia</i> obtidas a 700 °C – Z6.	159
Figura 10.25 - Microfotografias das cinzas de <i>Acacia dealbata</i> obtidas a 750 °C.	160
Figura 10.26 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 750 °C – Z1.	160
Figura 10.27 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 750 °C – Z3.	161
Figura 10.28 - Microfotografias das cinzas de <i>Acacia dealbata</i> obtidas a 800 °C.	161
Figura 10.29 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 800 °C – Z2.	162
Figura 10.30 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 800 °C – Z4.	162
Figura 10.31 - Microfotografias das cinzas de <i>Acacia dealbata</i> obtidas a 900 °C.	163
Figura 10.32 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z3.	163
Figura 10.33 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z8.	164
Figura 10.34 - Microfotografias das cinzas de <i>Cytisus scoparius</i> obtidas a 700 °C.	165
Figura 10.35 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 700 °C – Z1.	165
Figura 10.36 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 700 °C – Z4.	166
Figura 10.37 - Microfotografias das cinzas de <i>Cytisus scoparius</i> obtidas a 750 °C.	166
Figura 10.38 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 750 °C – Z2.	167
Figura 10.39 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 750 °C – Z5.	167
Figura 10.40 - Microfotografia das cinzas de <i>Cytisus scoparius</i> obtidas a 800 °C.	168
Figura 10.41 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 800 °C – Z1.	168
Figura 10.42 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 800 °C – Z3.	168
Figura 10.43 - Microfotografia das cinzas de <i>Cytisus scoparius</i> obtidas a 900 °C.	169

Figura 10.44 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 900 °C – Z1.	169
Figura 10.45 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 900 °C – Z5.	170
Figura 11.1 - Fotografia de cargas das diferentes espécies vegetais.	174
Figura 11.2 - Procedimento de alimentação das cargas.	176
Figura 11.3 - Momento da inflamação de uma carga de péletes de <i>Pinus pinaster</i>	177
Figura 11.4 - Evolução da temperatura da fornalha durante ensaios de péletes de <i>Pinus pinaster</i>	178
Figura 11.5 - Tempos de inflamação dos péletes em função da temperatura do queimador. ...	178
Figura 11.6 - Tempos de inflamação da <i>Paulownia cotevisa</i> e da <i>Cistus ladanifer</i> em função da temperatura do queimador e do tamanho e massa das cargas.	179
Figura 11.7 - Variação da EMI com a fração volúmica de um combustível.	180
Figura 11.8 - Explicação genérica do efeito do tamanho da carga na inflamabilidade.	181
Figura A.1 - Esquema da instalação experimental utilizada na calibração dos rotâmetros (Pereira, 2012).	211
Figura A.2 - Curva de calibração do rotâmetro 2D150R, com azoto à pressão relativa de 1 bar.	213
Figura A.3 - Curva de calibração do rotâmetro 2B150R, com dióxido de carbono à pressão relativa de 1 bar.	213
Figura A.4 - Esquema da instalação experimental utilizada na calibração do medidor de placa-orifício (Pereira, 2012).	215
Figura A.5 - Curva de calibração da placa-orifício.	216
Figura B.1 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 700 °C – Z2.	217
Figura B.2 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 700 °C – Z3.	217
Figura B.3 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 700 °C – Z5.	218
Figura B.4 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 700 °C – Z6.	218
Figura B.5 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C – Z2.	218
Figura B.6 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C – Z3.	219
Figura B.7 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C – Z4.	219
Figura B.8 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C – Z6.	219
Figura B.9 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C – Z7.	220
Figura B.10 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 750 °C – Z8.	220
Figura B.11 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 800 °C – Z2.	220
Figura B.12 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 800 °C – Z4.	221
Figura B.13 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 800 °C – Z5.	221
Figura B.14 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 900 °C – Z1.	221
Figura B.15 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 900 °C – Z3.	222
Figura B.16 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 900 °C – Z4.	222
Figura B.17 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 900 °C – Z6.	222
Figura B.18 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Pinus</i> obtidas a 900 °C – Z7.	223

Figura B.19 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 1 obtidas a 700 °C – Z1.	223
Figura B.20 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 1 obtidas a 700 °C – Z3.	223
Figura B.21 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 1 obtidas a 700 °C – Z4.	224
Figura B.22 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 2 obtidas a 700 °C – Z2.	224
Figura B.23 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 2 obtidas a 700 °C – Z4.	224
Figura B.24 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 2 obtidas a 700 °C – Z3.	225
Figura B.25 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 3 obtidas a 700 °C – Z2.	225
Figura B.26 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 3 obtidas a 700 °C – Z3.	225
Figura B.27 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 3 obtidas a 700 °C – Z4.	226
Figura B.28 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 3 obtidas a 700 °C – Z5.	226
Figura B.29 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> 3 obtidas a 700 °C – Z7.	226
Figura B.30 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 750 °C – Z2.	227
Figura B.31 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 750 °C – Z4.	227
Figura B.32 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 750 °C – Z5.	227
Figura B.33 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 750 °C – Z6.	228
Figura B.34 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 800 °C – Z1.	228
Figura B.35 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 800 °C – Z3.	228
Figura B.36 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 800 °C – Z5.	229
Figura B.37 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 800 °C – Z6.	229
Figura B.38 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 800 °C – Z7.	229
Figura B.39 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z1.	230
Figura B.40 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z2.	230
Figura B.41 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z4.	230
Figura B.42 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z5.	231
Figura B.43 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z6.	231
Figura B.44 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z7.	231
Figura B.45 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Acacia</i> obtidas a 900 °C – Z9.	232
Figura B.46 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 700 °C – Z2.	232
Figura B.47 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 700 °C – Z3.	232
Figura B.48 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 700 °C – Z5.	233
Figura B.49 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 750 °C – Z1.	233
Figura B.50 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 750 °C – Z3.	233
Figura B.51 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 750 °C – Z4.	234
Figura B.52 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 800 °C – Z2.	234
Figura B.53 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 800 °C – Z4.	234
Figura B.54 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 900 °C – Z2.	235
Figura B.55 - Espetro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 900 °C – Z3.	235

Figura B.56 - Espectro SEM/EDS das cinzas de <i>Cytisus</i> obtidas a 900 °C – Z4.....	235
Figura C.1 - Desenhos do primeiro protótipo do queimador.	237
Figura C.2 - Vista frontal e vista lateral esquerda do queimador.	238
Figura C.3 - Pormenor da vista lateral e da vista posterior do queimador.	238
Figura C.4 - Vista frontal do queimador.	239
Figura C.5 - Vista superior do queimador.....	239
Figura D.1 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de <i>Pinus</i> a 700 °C. ..	241
Figura D.2 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de <i>Pinus</i> a 800 °C. ..	242
Figura D.3 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de <i>Acacia</i> a 700 °C.	242
Figura D.4 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de <i>Acacia</i> a 800 °C.	243
Figura D.5 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 700 °C.	244
Figura D.6 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 750 °C.	244
Figura D.7 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 800 °C.	245
Figura E.1 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ durante os ensaios de <i>Pinus</i> a 700 °C.	247
Figura E.2 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ durante os ensaios de <i>Pinus</i> a 800 °C.	248
Figura E.3 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de <i>Pinus</i> a 700 °C.....	248
Figura E.4 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de <i>Pinus</i> a 800 °C.....	249
Figura E.5 - Evolução da fração volúmica de O ₂ durante os ensaios de <i>Pinus</i> a 700 °C.....	250
Figura E.6 - Evolução da fração volúmica de O ₂ durante os ensaios de <i>Pinus</i> a 800 °C.....	250
Figura E.7 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ durante os ensaios de <i>Acacia</i> a 700 °C.	251
Figura E.8 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ durante os ensaios de <i>Acacia</i> a 800 °C.	252
Figura E.9 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de <i>Acacia</i> a 700 °C.....	252
Figura E.10 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de <i>Acacia</i> a 800 °C.....	253
Figura E.11 - Evolução da fração volúmica de O ₂ durante os ensaios de <i>Acacia</i> a 700 °C.....	254
Figura E.12 - Evolução da fração volúmica de O ₂ durante os ensaios de <i>Acacia</i> a 800 °C.....	254
Figura E.13 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 700 °C... ..	255
Figura E.14 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 750 °C... ..	256
Figura E.15 - Evolução da fração volúmica de CO ₂ durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 800 °C... ..	256
Figura E.16 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 700 °C....	257
Figura E.17 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 750 °C....	258
Figura E.18 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 800 °C....	258
Figura E.19 - Evolução da fração volúmica de O ₂ durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 700 °C.	259
Figura E.20 - Evolução da fração volúmica de O ₂ durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 750 °C.	260
Figura E.21 - Evolução da fração volúmica de O ₂ durante os ensaios de <i>Cytisus</i> a 800 °C.	260

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Espécies arbustivas mais comuns em Portugal continental (ICNF, 2019).....	21
Tabela 4.1 - Análise imediata e massa volúmica dos carvões.....	75
Tabela 5.1 - Velocidades mínimas de fluidização (U_{mf}) para as diferentes temperaturas do leito.	79
Tabela 6.1 - Taxas de recuperação de carbono obtidas nos ensaios de <i>Pinus pinaster</i>	91
Tabela 6.2 - Taxas de recuperação de carbono obtidas nos ensaios de <i>Acacia dealbata</i>	91
Tabela 6.3 - Taxas de recuperação de carbono obtidas nos ensaios de <i>Cytisus scoparius</i>	91
Tabela 6.4 - Parâmetros difusivos e cinéticos, Sh e k_c , obtidos a partir da linha de tendência de $1/K$ vs d para os carvões de <i>Pinus pinaster</i>	98
Tabela 6.5 - Parâmetros difusivos e cinéticos, Sh e k_c , obtidos a partir da linha de tendência de $1/K$ vs d para os carvões de <i>Acacia dealbata</i>	99
Tabela 6.6 - Parâmetros difusivos e cinéticos, Sh e k_c , obtidos a partir da linha de tendência de $1/K$ vs d para os carvões de <i>Cytisus scoparius</i>	99
Tabela 6.7 - Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 6.1, 6.2 e 6.3 para os carvões de <i>Pinus pinaster</i>	101
Tabela 6.8 - Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 6.1, 6.2 e 6.3 para os carvões de <i>Acacia dealbata</i>	101
Tabela 6.9 - Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 6.1, 6.2 e 6.3 para os carvões de <i>Cytisus scoparius</i>	101
Tabela 6.10 - Valores de k_c e Sh obtidos na queima em leito fluidizado.	104
Tabela 6.11 - Diferencial máximo de temperatura entre as partículas e o leito.	106
Tabela 6.12 - Energia de ativação e fator pré-exponencial para o carvão de <i>Pinus</i> , <i>Acacia</i> e <i>Cytisus</i> , obtidos pelos ensaios de combustão em leito fluidizado.	107
Tabela 7.1 - Parâmetros difusivos e cinéticos obtidos nos ensaios de fragmentação a 700 °C.	116
Tabela 7.2 - Parâmetros difusivos e cinéticos obtidos nos ensaios de fragmentação a 800 °C.	117
Tabela 7.3 - Razão de fragmentação para os ensaios de combustão a 700 °C.	118
Tabela 7.4 - Razão de fragmentação para os ensaios de combustão a 800 °C.	118
Tabela 8.1 - Esfericidade média dos carvões vegetais.	122
Tabela 8.2 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de <i>Pinus pinaster</i> para diferentes frações queimadas.	123
Tabela 8.3 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de <i>Acacia dealbata</i> para diferentes frações queimadas.	123
Tabela 8.4 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de <i>Cytisus scoparius</i> para diferentes frações queimadas.	124
Tabela 8.5 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de <i>Pinus pinaster</i> para os diferentes tamanhos de partículas.	125

Tabela 8.6 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de <i>Acacia dealbata</i> para os diferentes tamanhos de partículas.	125
Tabela 9.1 - Tamanho dos carvões de <i>Pinus pinaster</i>	131
Tabela 9.2 - Tamanho dos carvões de <i>Acacia dealbata</i>	132
Tabela 9.3 - Tamanho dos carvões de <i>Cytisus scoparius</i>	132
Tabela 9.4 - Tempos de queima [s] obtidos nos ensaios de <i>Pinus</i> a 700 e 800 °C.	137
Tabela 9.5 - Tempos de queima [s] obtidos nos ensaios de <i>Acacia</i> a 700 e 800 °C.	137
Tabela 9.6 - Tempos de queima [s] obtidos nos ensaios de <i>Cytisus</i> a 700, 750 e 800 °C.	137
Tabela 9.7 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de <i>Pinus</i> a 700 °C.	138
Tabela 9.8 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de <i>Pinus</i> a 800 °C.	138
Tabela 9.9 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de <i>Acacia</i> a 700 °C.	139
Tabela 9.10 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de <i>Acacia</i> a 800 °C.	139
Tabela 9.11 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de <i>Cytisus</i> a 700 °C.	139
Tabela 9.12 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de <i>Cytisus</i> a 750 °C.	139
Tabela 9.13 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de <i>Cytisus</i> a 800 °C.	139
Tabela 9.14 - Valores de k_c e Sh utilizados nos ensaios de <i>Pinus pinaster</i>	141
Tabela 9.15 - Valores de k_c e Sh utilizados nos ensaios de <i>Acacia dealbata</i>	141
Tabela 9.16 - Valores de k_c e Sh utilizados nos ensaios de <i>Cytisus scoparius</i>	141
Tabela 9.17 - Fatores de <i>bypass</i> obtidos nos ensaios de <i>Pinus pinaster</i>	142
Tabela 9.18 - Fatores de <i>bypass</i> obtidos nos ensaios de <i>Acacia dealbata</i>	142
Tabela 9.19 - Fatores de <i>bypass</i> obtidos nos ensaios de <i>Cytisus scoparius</i>	143
Tabela 9.20 - Fator de <i>bypass</i> obtido nos ensaios de <i>Pinus pinaster</i> com $\eta = 0,9$	143
Tabela 9.21 - Fator de <i>bypass</i> obtido nos ensaios de <i>Acacia dealbata</i> com $\eta = 0,9$	144
Tabela 9.22 - Fator de <i>bypass</i> obtido nos ensaios de <i>Cytisus scoparius</i> com $\eta = 0,9$	144
Tabela 9.23 - Massa final, fração queimada e fator de <i>bypass</i> obtidos nos ensaios “errôneos” de <i>Pinus pinaster</i>	145
Tabela 9.24 - Massa final, fração queimada e fator de <i>bypass</i> obtidos nos ensaios “errôneos” de <i>Acacia dealbata</i>	145
Tabela 9.25 - Massa final, fração queimada e fator de <i>bypass</i> obtidos nos ensaios “errôneos” de <i>Cytisus scoparius</i>	145
Tabela 10.1 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas de <i>Pinus pinaster</i>	154
Tabela 10.2 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas do carvão de <i>Acacia dealbata</i>	164
Tabela 10.3 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas de <i>Cytisus scoparius</i>	170
Tabela 10.4 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas de <i>Acacia</i> a 750 e 900 °C.	171
Tabela 10.5 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas de <i>Cytisus</i> a 750 e 900 °C.	172
Tabela 11.1 - Dimensões, massa volúmica, humidade e teor de voláteis dos péletes.	175
Tabela 11.2 - Temperatura interior do queimador corrigida.	177
Tabela F.1 - Determinação da incerteza sistemática associada à medição do caudal de CO ₂	265

Tabela F.2 - Determinação da incerteza aleatória associada à medição do caudal de CO ₂	265
Tabela F.3 - Determinação da incerteza sistemática associada à medição do caudal de N ₂	266
Tabela F.4 - Determinação da incerteza aleatória associada à medição do caudal de N ₂	266
Tabela F.5 - Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de CO ₂ e N ₂	266
Tabela F.6 - Incerteza associada à medição do analisador de CO ₂	268
Tabela F.7 - Incertezas associadas (% CO ₂ v/v) à medição da concentração molar de CO ₂	269
Tabela F.8 - Determinação da incerteza sistemática associada à medição do caudal de ar.	270
Tabela F.9 - Determinação da incerteza aleatória associada à medição do caudal de ar.	270
Tabela F.10 - Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de ar.	270
Tabela F.11 - Incerteza associada à medição da temperatura do leito.	271
Tabela F.12 - Resolução e exatidão do analisador <i>Testo 350</i>	272
Tabela F.13 - Incertezas aleatórias associadas à medição da concentração dos gases de exaustão.	272
Tabela F.14 - Incertezas sistemáticas associadas à medição da concentração dos gases de exaustão.....	272
Tabela F.15 - Incertezas totais associadas à medição dos gases de exaustão.....	273

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Lista de abreviaturas

Abreviaturas	Designação
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
APREN	Associação de Energias Renováveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
EC	<i>European Commission</i> / Comissão Europeia
EEA	<i>European Environment Agency</i> / Agência Europeia do Ambiente
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
EMI	Energia mínima de ignição
ESTGV	Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu
FER	Fontes de Energia Renováveis
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GEE	Gases com efeito de estufa
ICNF	Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas
IEA	<i>Internation Energy Agency</i> / Agência Internacional da Energia
IFN6	6º Inventário Florestal Nacional
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
SEM/EDS	<i>Scanning Electronic Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy</i> / Microscopia Eletrónica de Varrimento – Espetroscopia de Raio X por Dispersão de Energia
UTAD	Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
ZERO	Associação Sistema Terrestre Sustentável

Lista de símbolos

Símbolo	Descrição	Unidades
A	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius	m/s
A_0	Razão entre a área do distribuidor e o número de furos	m ²
A_e	Área da secção de entrada da zona de reação	m ²

Símbolo	Descrição	Unidades
A_f	Área da secção da fornalha	m^2
A_p	Área superficial de uma partícula	m^2
A_s	Área da secção de saída da zona de reação	m^2
A_t	Área da secção transversal do leito	m^2
c_{CO_2}	Concentração molar de CO_2	$kmol/m^3$
c_H	Concentração molar de O_2 à saída do leito fluidizado	$kmol/m^3$
c_o	Concentração molar de O_2 à entrada do leito fluidizado	$kmol/m^3$
c_p	Concentração molar de O_2 na fase densa do leito	$kmol/m^3$
c_{pg}	Calor específico a pressão constante do gás que envolve a partícula	$kJ/(kg\ K)$
c_s	Concentração de O_2 à superfície da partícula	$kmol/m^3$
C_{O_2}	Concentração molar de O_2	$kmol/m^3$
$C_{O_{2,e}}$	Concentração molar de O_2 à entrada da fornalha no leito fixo	$kmol/m^3$
$C_{O_{2,s}}$	Concentração molar de O_2 nos produtos da combustão na zona de exaustão no leito fixo	$kmol/m^3$
C_∞	Concentração molar de O_2 no infinito	$kmol/m^3$
d	Diâmetro das partículas de carvão num determinado instante	m
d_{eb}	Diâmetro equivalente das bolhas	m
d_{eq}	Diâmetro equivalente dos carvões	m
d_i	Diâmetro inicial das partículas de carvão	m
d_l	Diâmetro do leito	m
d_p	Diâmetro médio das partículas de areia	m
d_{pi}	Média aritmética do espaçamento das malhas de dois peneiros sucessivos	m
d_{sf}	Diâmetro de uma esfera de igual volume	m
D_g	Difusividade do oxigénio no ar/no seio dos gases de combustão	m^2/s
D'_m	Difusividade efetiva do oxigénio no ar	m^2/s
D_{O_2}	Difusividade aparente do oxigénio	m^2/s
$D_{péletes}$	Diâmetro dos péletes	m
E_a	Energia de ativação	kJ/mol
f	Fração mássica queimada	-
g	Aceleração da gravidade	m/s^2
h	Altura do leito	m
h_C	Entalpia específica do carbono	kJ/kg
h_{CO}	Entalpia específica do monóxido de carbono	kJ/kg
h_{O_2}	Entalpia específica do oxigénio	kJ/kg

Símbolo	Descrição	Unidades
H_{bh}	Humidade na base húmida	-
H_{mf}	Altura do leito no regime de fluidização incipiente	m
$H_{péletes}$	Comprimento dos péletes	m
k	Constante da taxa de consumo de O_2 na fase densa do leito	s^{-1}
k'	Constante adimensionalizada da taxa de consumo de O_2	-
k_c	Constante superficial da taxa de reação em fase heterogénea	m/s
k_{cs}	Constante superficial da taxa de reação em fase heterogénea ignorando a fragmentação	m/s
k_{tg}	Condutibilidade térmica do gás que envolve a partícula	W/(m K)
K	Constante global da reação	m/s
$m_{água}$	Massa de água	kg
$\dot{m}_{ar}$	Caudal mássico de ar	kg/s
m_C	Massa de carbono numa carga de carvão	kg
$\dot{m}_C$	Caudal mássico de carbono	kg/s
$m_{C\text{ consumido}}$	Massa de carbono consumido	kg
$m_{C\text{ inicial}}$	Massa de carbono inicial numa carga de carvão	kg
m_{cf}	Massa de carbono correspondente a uma fração f da carga	kg
m_{cinzas}	Massa de cinzas presente numa carga de carvão	kg
$\dot{m}_{CO}$	Caudal mássico de CO	kg/s
$\dot{m}_{CO_2}$	Caudal mássico de CO_2	kg/s
m_{final}	Massa da carga de carvão após a sua queima parcial	kg
$\dot{m}_g$	Caudal mássico do gás	kg/s
m_h	Massa inicial (húmida) da amostra de péletes	kg
$\dot{m}_{N_2}$	Caudal mássico de N_2	kg/s
$\dot{m}_{O_2}$	Caudal mássico de O_2	kg/s
$m_{péletes}$	Massa dos péletes	kg
m_s	Massa final (seca) da amostra de péletes	kg
$\dot{m}_{tc}$	Taxa total de carbono consumida	kg/s
$m_{voláteis}$	Massa de matéria volátil presente numa carga de carvão	kg
M_C	Massa molar do carbono	kg/kmol
M_g	Massa molar do gás	kg/kmol
n_i	Número inicial de partículas de carvão	-
$\tilde{n}$	Número de kmoles de CO_2 por unidade de volume	kmol/m ³
N_c	Número de partículas presentes numa carga de carvão	-
$\dot{N}_{O_2}$	Caudal molar de oxigénio	kmol/s

Símbolo	Descrição	Unidades
P	Pressão	Pa
P_{atm}	Pressão atmosférica	Pa
P_g	Pressão do gás	Pa
$\dot{Q}_{rad}$	Potência térmica transferida por radiação da superfície da partícula para o leito envolvente	kW
$\dot{Q}_{s-b}$	Potência térmica conduzida para o leito envolvente da partícula	kW
$\dot{Q}_{s-i}$	Potência térmica transferida da superfície para o interior da partícula	kW
$\bar{R}$	Constante universal dos gases perfeitos	J/(kmol K)
R_{CO_2}	Constante particular do CO ₂	J/(kg K)
R_{N_2}	Constante particular do N ₂	J/(kg K)
R_{O_2}	Taxa de consumo de O ₂ por unidade de volume da fase densa	kmol/(m ³ s)
R_o	Taxa de consumo de carbono	kmol/s
t	Tempo	s
t_f	Tempo de queima de uma fração f da carga	s
T	Temperatura	°C, K
T_{amb}	Temperatura ambiente	°C, K
T_g	Temperatura do gás	°C, K
T_L	Temperatura do leito	°C, K
T_p	Temperatura da partícula de carvão	°C, K
U	Velocidade superficial do gás	m/s
U_e	Velocidade média do ar à entrada da zona de reação do leito fixo	m/s
U_f	Velocidade média do ar na fornalha	m/s
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	m/s
U_s	Velocidade média dos produtos gasosos da combustão na zona de exaustão do leito fixo	m/s
V	Volume de uma partícula genérica	m ³
$\dot{V}_{ar}$	Caudal volúmico de ar	m ³ /s
$\dot{V}_{água}$	Caudal volúmico de água	m ³ /s
$\dot{V}_{CO_2}$	Caudal volúmico de CO ₂	m ³ /s
$\dot{V}_g$	Caudal volúmico do gás	m ³ /s
$\dot{V}_{mistura}$	Caudal volúmico da mistura de CO ₂ e ar	m ³ /s
$\dot{V}_{N_2}$	Caudal volúmico de N ₂	m ³ /s
V_p	Volume de uma partícula	m ³
$V_{péletes}$	Volume dos péletes	m ³

Símbolo	Descrição	Unidades
x_i	Fração mássica das partículas retidas no intervalo i	-
X	Número de vezes que uma bolha troca o seu volume com a fase densa durante a sua subida no leito	-
X_{CO_2}	Fração molar de dióxido de carbono	-
X_{ew}	Critério energético da parede	-
Y	Parâmetro caraterístico da forma das partículas	-
Z	Fator de compressibilidade do gás	-

Letras gregas	Descrição	Unidades
β	Razão entre o caudal de gás que se escoia nas bolhas e o caudal total	-
$\Delta h'$	Entalpia de combustão	kJ/kg
ΔP	Pressão diferencial	Pa
ΔT	Diferença de temperatura entre a partícula e o leito	°C, K
Δt	Intervalo de tempo	s
δ	Fator de redução da concentração de oxigénio	-
ε_l	Porosidade do leito	-
ε_{mf}	Porosidade do leito nas condições de fluidização incipiente	-
ε_p	Emissividade da partícula de carbono	-
η	Fator de competição interpartículas	-
ν_{CO_2}	Fração molar ou volúmica de CO ₂ nos gases de combustão	-
$\rho_{\text{água}}$	Massa volúmica da água	kg/m ³
ρ_{ar}	Massa volúmica do ar	kg/m ³
ρ_c	Massa de carbono por unidade de volume da partícula	kg/m ³
$\rho_{péletes}$	Massa volúmica dos péletes	kg/m ³
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	W/(m ² K ⁴)
σ_c	Fator de constrição	-
σ_f	Razão de fragmentação	-
τ_l	Tortuosidade do leito	-
ϕ_p	Esfericidade das partículas	-
χ	Parâmetro de <i>bypass</i>	-

Grupos adimensionais	Designação
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmit

Grupos adimensionais	Designação
Sh	Número de Sherwood
Sh_s	Número de Sherwood ignorando a fragmentação

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

O consumo mundial de energia tem aumentado exponencialmente ao longo dos últimos anos. O crescimento populacional, a melhoria da qualidade de vida, o desenvolvimento das sociedades, o crescimento económico dos países em desenvolvimento e a própria industrialização são alguns dos fatores que têm potenciado esta tendência (Lee et al., 2007).

Até ao século XIX, a madeira era o combustível mais utilizado pela humanidade. Contudo, esta fonte de energia foi ultrapassada, primeiro pelo carvão mineral e, posteriormente, pelo petróleo e pelo gás natural (Borman & Ragland, 1998). Os combustíveis fósseis têm, desde então, sustentado as necessidades energéticas mundiais. Porém, a diminuição das suas reservas, assim como as emissões de gases poluentes provenientes da sua utilização, têm causado diversas inquietações a nível mundial (Hernández et al., 2018). Estes desafios têm forçado a maioria das economias a mitigar a utilização dos combustíveis fósseis e a substituí-los, em parte, por fontes de energias alternativas, de origem renovável.

Portugal é um dos países da Europa com maior exposição solar anual, o que se traduz num elevado potencial de energia solar, quer por via da energia fotovoltaica, quer pela produção de biomassa para fins energéticos (Ferreira et al., 2017).

Atualmente, a biomassa pode ser convertida em energia útil por meio de diversas tecnologias de conversão, o que permite a utilização de combustíveis em diferentes estados físicos e que apresentam uma elevada aplicabilidade (Loo & Koppejan, 2008; Pradhan et al., 2018); porém, esta fonte de energia renovável, considerada tradicional, é caracterizada, frequentemente, como ineficiente (Shrestha et al., 2022).

A combustão ainda é o processo mais utilizado na conversão direta da biomassa (Pradhan et al., 2018), mas, quando utilizado inadequadamente, também é responsável pela libertação de quantidades consideráveis de gases poluentes, nomeadamente monóxido de carbono, óxidos de azoto, hidrocarbonetos e partículas sólidas (Lee et al., 2007).

A biomassa apresenta uma composição bastante heterógena e, por vezes, complicada, o que, imperativamente, influencia o seu desempenho como combustível (Quaak et al., 1999). Sendo a combustão um processo que envolve uma elevada complexidade, o projeto de sistemas de combustão e sua otimização requerem o conhecimento das propriedades do combustível e da sua influência no processo de combustão (Jenkins et

al., 1998). Assim, a necessidade de se avaliar a combustão de diferentes tipos de biomassa torna-se pertinente e essencial para que a conversão deste biocombustível seja realizada de forma eficiente. O projeto de sistemas de combustão e a escolha dos parâmetros operacionais devem ser fortemente influenciados pelas propriedades dos combustíveis a serem utilizados (Hupa et al., 2017). Sendo a fornalha o elemento de maior relevância nos sistemas de combustão, a sua otimização é primordial e deve alinhar-se com a variabilidade da biomassa.

No processo de combustão da biomassa, a queima do resíduo sólido carbonoso é responsável por grande parte do tempo total de queima (Varunkumar et al., 2011) e, para além disso, é nesta fase que é libertada uma maior quantidade de energia (Loo & Koppejan, 2008), o que atribui a esta etapa do processo de combustão uma elevada relevância.

Durante a revisão de literatura realizada, foram identificados trabalhos relevantes na área da combustão de biomassa em leito fluidizado, concretamente de carvão vegetal. Porém, o estudo da queima de carvão vegetal em outros sistemas de combustão, como o sistema em leito móvel, ainda é limitado e carece de análise suplementar.

Tendo em consideração os factos supracitados, torna-se de particular interesse a realização de estudos de queima de carvão vegetal em diferentes sistemas de combustão e, na medida do possível, conseguir-se alguma interligação em termos de resultados cinéticos e difusivos. A determinação e a análise, à escala laboratorial, de dados cinéticos e difusivos característicos da reação de combustão do resíduo sólido carbonoso, é essencial para fins de pesquisa e projeto de sistemas de combustão.

1.2 Objetivos

Algumas das premissas estabelecidas para este estudo foram definidas na sequência de atividades de investigação realizadas anteriormente, no âmbito da combustão de péletes lenhosos e de carvões vegetais em leito fluidizado.

O objetivo fundamental do presente trabalho foi caracterizar a queima de cargas de carvão, de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, em três tecnologias de combustão distintas, leito fluidizado, leito fixo estacionário e leito fixo translacional (móvel).

Pretendeu-se analisar os mecanismos que controlam o processo de combustão dos carvões vegetais em leito fluidizado borbulhante, avaliar a influência do tamanho das partículas e da temperatura do leito nos parâmetros cinéticos e difusivos que caracterizam a reação de combustão do carbono e, também, quantificar a razão de fragmentação das partículas de carvão durante a sua queima em leito fluidizado. Este estudo irá complementar trabalhos realizados anteriormente, na queima de cargas de carvão em leito

fluidizado, e possibilitar um aumento do conhecimento dos parâmetros controladores da reação de queima de diferentes carvões vegetais.

Em relação à queima em leito fixo estacionário, a sua análise consistiu na determinação dos parâmetros difusivos que caracterizam este processo de combustão, nomeadamente o parâmetro de competição interpartículas e o fator de constrição.

No leito fixo translacional pretendeu-se, igualmente, estudar o processo de combustão de cargas e quantificar os parâmetros difusivos, especificamente calcular a fração de curto-circuito verificada no ar de alimentação do queimador. As informações obtidas na queima de carvão em leito fixo translacional poderão prestar contributos para uma melhor compreensão da combustão de carvão em leito móvel, uma vez que as informações relativas a estes sistemas são, ainda, escassas.

1.3 Metodologia

Para se alcançarem os objetivos propostos para este trabalho realizou-se um estudo experimental, dividido, essencialmente, em cinco fases distintas.

A primeira fase, consistiu na produção dos carvões vegetais de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* utilizados nos ensaios de combustão. Esta etapa incluiu o pré-tratamento das espécies vegetais, a sua peletização, carbonização e caracterização.

A segunda etapa, compreendeu a realização dos ensaios de queima de cargas de carvão em leito fluidizado borbulhante, utilizando uma instalação experimental preexistente. Através de um modelo, baseado na teoria de fluidização em duas fases, determinou-se experimentalmente a resistência global da reação, bem como a constante da taxa de reação em fase heterogénea e o número de Sherwood.

Posteriormente, utilizando a mesma instalação experimental, realizou-se a terceira etapa do trabalho, a combustão de cargas de carvão em leito fixo estacionário. Através das informações cinéticas, obtidas nos ensaios em leito fluidizado, e de um modelo, desenvolvido para a queima de cargas de partículas de carbono em leito fixo, determinaram-se os parâmetros difusivos representativos desta configuração de queima.

A fase que se seguiu, a quarta etapa, foi o projeto, a construção e a instrumentação da instalação experimental utilizada nos ensaios de queima em leito fixo translacional. Fora do objetivo primordial deste trabalho, durante a fase inicial de teste e afinação da instalação, despontou a oportunidade de se estudar a queima dos voláteis libertados de péletes lenhosos durante o seu percurso no leito fixo translacional. Esta análise foi realizada através da medição do tempo de inflamação dos voláteis.

Por fim, a quinta etapa do trabalho experimental consistiu na queima de cargas de carvão em leito fixo translacional. A análise baseou-se na determinação da fração mássica queimada de cada carga, o que permitiu, através do modelo desenvolvido para a queima de cargas em leito fixo translacional, o cálculo do fator de *bypass*.

1.4 Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado num conjunto de 12 capítulos. O presente capítulo apresenta a atualidade e pertinência do trabalho, os principais objetivos, a metodologia adotada e, por fim, uma descrição da estrutura da tese.

No Capítulo 2, é feita uma contextualização dos conceitos relacionados com a temática da investigação. Apresenta-se, de uma forma sucinta, a situação energética atual e algumas previsões para os próximos anos, no mundo, na Europa e em Portugal. É abordada a biomassa como fonte de energia, bem como a situação atual da floresta portuguesa. Também é descrito o processo de peletização e retratado o mercado dos péletes. Ainda neste capítulo, são apresentadas as tecnologias de queima de combustíveis sólidos, concretamente a queima em leito fluidizado e leito fixo, assim como alguns trabalhos desenvolvidos nesta área nos últimos anos.

Os modelos de combustão utilizados na análise dos resultados de queima em leito fluidizado e fixo são apresentados e desenvolvidos no Capítulo 3.

No Capítulo 4, são descritos os procedimentos realizados para a obtenção dos carvões vegetais de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, que incluiu o pré-tratamento das espécies, a caracterização, a peletização, a carbonização e, por fim, a preparação das cargas de carvão.

As instalações experimentais, assim como as técnicas de medida e o procedimento experimental, são descritos no Capítulo 5.

No Capítulo 6, são apresentados e descritos os resultados dos ensaios em leito fluidizado e determinados os dados cinéticos e difusivos da queima dos três carvões vegetais.

O estudo dos fenómenos de fragmentação das partículas na queima em leito fluidizado encontra-se no Capítulo 7.

No Capítulo 8, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na queima em leito fixo estacionário, concretamente os parâmetros difusivos.

A análise e discussão dos resultados experimentais obtidos para o estudo da queima de cargas de carvão em leito fixo translacional consta no Capítulo 9.

O Capítulo 10 é dedicado às análises de Microscopia Eletrónica de Varrimento SEM/EDS, efetuadas às cinzas dos carvões vegetais, para a fundamentação dos comportamentos anómalos detetados na combustão de alguns carvões.

No Capítulo 11, é apresentado o estudo de ignição espontânea de seis tipos de péletes lenhosos, efetuado no queimador em leito fixo translacional.

As principais conclusões do trabalho e sugestões para futuros trabalhos são apresentadas e indicadas no Capítulo 12.

Por fim, complementa-se o trabalho com os apêndices. A calibração dos equipamentos de medida utilizados nos ensaios de queima é descrita no Apêndice A, já a análise

efetuada às cinzas dos carvões, é apresentada no Apêndice B. No Apêndice C, são ilustrados os desenhos técnicos do queimador em leito fixo translacional e no Apêndice D e E são expostas, respectivamente, as temperaturas de queima e a evolução da concentração dos gases de combustão nos ensaios realizados com este sistema de combustão. A análise de incertezas é descrita no Apêndice F e os artigos publicados em revistas e conferências, no âmbito do trabalho desenvolvido nesta tese, são apresentados no Apêndice G.

2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1 Situação energética

A energia é um assunto corrente ao longo da história da humanidade, relacionando-se com quase tudo o que o homem faz ou pretende fazer (Klass, 1998). Durante décadas os combustíveis fósseis suportaram as necessidades energéticas mundiais e, nos dias de hoje, ainda continuam a ser a principal fonte de energia; no entanto, as emissões de poluentes resultantes dos processos que utilizam estes combustíveis, especificamente as emissões de gases com efeito estufa (GEE), têm gerado preocupações ambientais cada vez mais alarmantes e um sentimento de necessidade de mudanças imperativas, inadiáveis. Além disso, a instabilidade associada aos seus preços e à sua própria disponibilidade tem motivado investigadores, governos e indústria na procura de soluções alternativas e de novas fontes de energia, tornando-as ainda mais eficientes (Hernández et al., 2018).

De acordo com as últimas estatísticas da *Energy Information Administration* (EIA), prevê-se a continuação dum aumento significativo do consumo mundial de energia primária nas próximas décadas. A Figura 2.1 representa o consumo mundial de energia primária nos países pertencentes e não pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), entre 2010 e 2020, e ainda as previsões de consumo até 2050. Também nesta figura é representada a evolução da população mundial e as previsões até 2050.

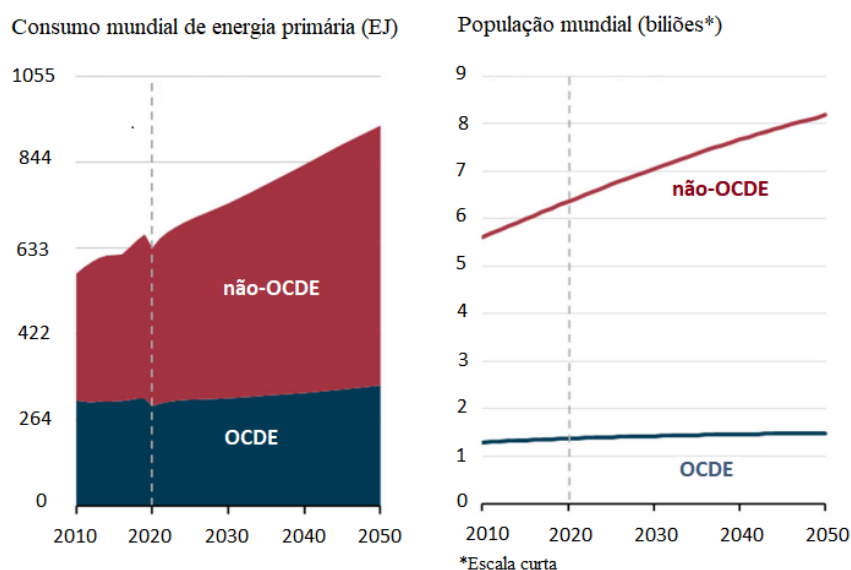


Figura 2.1 - Consumo de energia primária nos países pertencentes e não pertencentes à OCDE e a respetiva evolução da população. Adaptado de: EIA (2021).

Como se pode verificar, os países não pertencentes à OCDE apresentam um consumo de energia primária superior aos países que pertencem a esta organização, com uma tendência crescente até 2050, devido, maioritariamente, ao aumento da população mundial e ao aumento dos respetivos padrões de qualidade de vida.

Na Figura 2.2 apresenta-se a evolução do consumo mundial de energia primária por região, desde 2010 até 2020, e as previsões de 2030 até 2050. Na OCDE, as Américas continuarão a ser responsáveis pela maior parcela de consumo de energia primária; já nos países fora da OCDE, o maior consumo é registado na Ásia. Os países pertencentes à Ásia não-OCDE apresentarão, em 2050, o dobro do consumo de energia primária, quando comparado com as demais regiões não-OCDE.

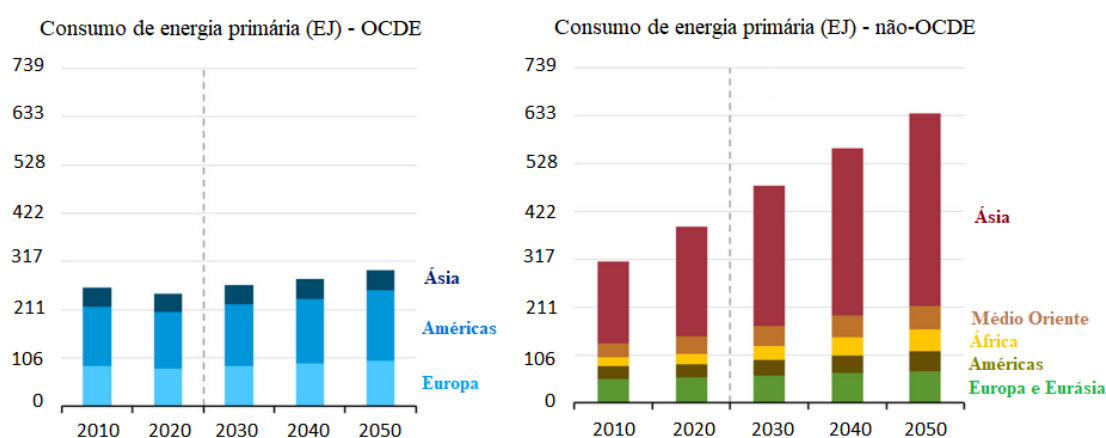


Figura 2.2 - Consumo mundial de energia primária, entre 2010 e 2050, por região. Adaptado de: EIA (2021).

Apesar do crescente aumento da utilização de energias renováveis, o petróleo e os seus derivados continuam a ser a principal fonte de energia primária. A Figura 2.3 representa o consumo de energia primária mundial para cada tipo de combustível desde 2010 até 2020, bem como as previsões de consumo até 2050.

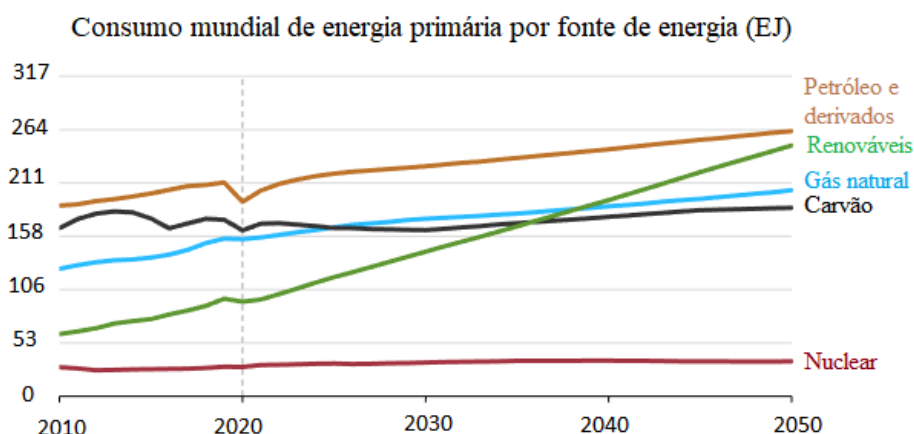


Figura 2.3 - Consumo mundial de energia primária por fonte de energia. Adaptado de: EIA (2021).

Prevê-se, com exceção da energia nuclear e do carvão, um aumento do consumo mundial de todos os combustíveis nos próximos anos, sendo as energias renováveis a forma de energia que apresentará um maior incremento, chegando, em 2050, perto do nível dos combustíveis fósseis. O contributo das energias renováveis no consumo de energia primária passará de 15 para 27 %, entre 2020 e 2050, sendo este progresso impulsionado pelos custos favoráveis destas tecnologias e pelas políticas governamentais praticadas (EIA, 2021).

Relativamente ao carvão, previa-se, à data da elaboração do relatório da EIA, que até 2030 o seu consumo sofreria um ligeiro decréscimo, seguido de uma pequena recuperação; contudo, estas previsões eram suportadas pelos preços do gás natural que, em 2021, antes da invasão russa em território ucraniano, se encontravam relativamente baixos. Essa invasão tem perturbado significativamente o abastecimento de petróleo e gás natural na Europa e os seus preços atingiram valores recorde, o que, possivelmente, levará a um maior consumo de carvão num futuro próximo. De acordo com a EIA (2021), o petróleo e gás natural continuarão a ter uma tendência de crescimento, sobretudo para apoiar o aumento do consumo de energia que se prevê nas economias asiáticas.

Por outro lado, esta invasão da Ucrânia pela Rússia veio baralhar enormemente o panorama económico mundial, de modo que as previsões feitas até finais de 2021 poderão ficar rapidamente ultrapassadas por uma realidade na altura imaginada, ou seja, muitas das citações aqui referidas, relativamente a evoluções e futuras tendências dos consumos energéticos, estarão certamente eivadas de grandes incertezas.

De seguida, e de acordo com a Agência Internacional da Energia (IEA), são apresentadas as estatísticas sobre o consumo de energia primária no mundo, na Europa e em Portugal, Figura 2.4.

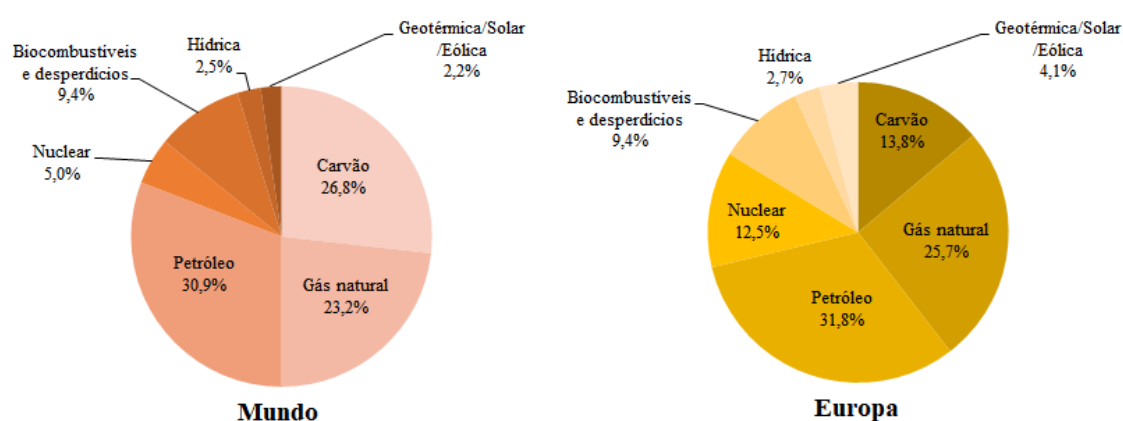


Figura 2.4 - Consumo de energia primária no mundo e na Europa, em 2019, e em Portugal, em 2020. Adaptado de: IEA (2022).

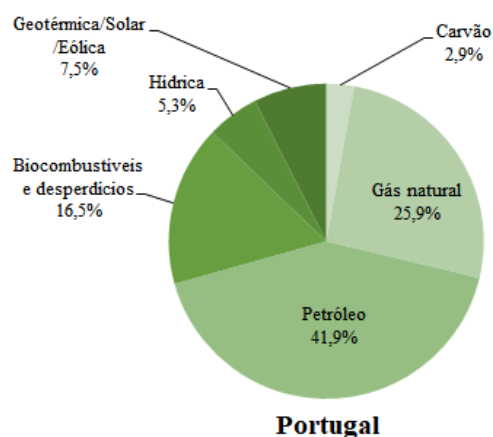


Figura 2.4 (cont.) - Consumo de energia primária no mundo e na Europa, em 2019, e em Portugal, em 2020. Adaptado de: IEA (2022).

Para o mundo e para a Europa, os valores apresentados são relativos ao ano de 2019, uma vez que não se apresentam disponíveis os valores relativos a 2020; para Portugal, os dados já são referentes ao ano de 2020.

A nível mundial, os combustíveis fósseis detêm uma elevada parcela do consumo de energia primária, cerca de 80,9 %, seguindo-se as energias renováveis com 14,1 % e a energia nuclear com 5,0 %, num consumo total de 607 EJ (IEA, 2022).

Na Europa o cenário é bastante idêntico: 71,3 % do consumo total de energia primária provém dos combustíveis fósseis; contudo, a energia nuclear e as energias renováveis contribuem com porções semelhantes, cerca de 12,5 e 16,2 %, respetivamente, num total de 82 EJ.

Relativamente a Portugal, em 2020 os combustíveis fósseis representaram 70,7 % do consumo total de energia primária (0,84 EJ). Entre as energias renováveis, foram a biomassa e os resíduos que contribuíram com uma maior parcela, 16,5 % (Figura 2.4).

Tem-se observado um aumento significativo das emissões de gases com efeito de estufa ao longo do último século, comparativamente à Era Pré-Industrial. Em 2021, no setor da energia, 89 % das emissões de gases com efeito de estufa eram relativas ao dióxido de carbono, CO₂; já o metano, CH₄, representava cerca de 10 % e o óxido nitroso, N₂O, 0,7 % (IEA, 2022).

A Figura 2.5 ilustra as emissões de dióxido de carbono relativas ao consumo energético dos países pertencentes e não-pertencentes à OCDE, entre 2010 e 2020, e as previsões entre 2020 e 2050.

Entre 2020 e 2035, estimava-se, em média, um aumento de 5 e 35 % das emissões de dióxido de carbono nos países pertencentes e não-pertencentes à OCDE, respetivamente (EIA, 2021). As emissões de dióxido de carbono irão, evidentemente, acompanhar o

aumento do consumo de energia primária, consequência do aumento populacional e do crescimento da economia mundial, particularmente da asiática.

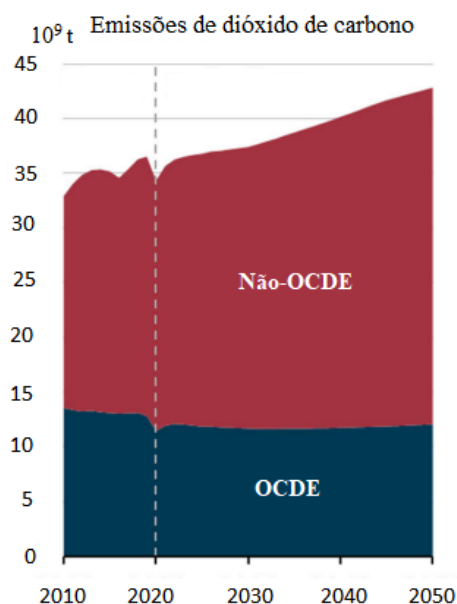


Figura 2.5 - Emissões de dióxido de carbono. Adaptado de: EIA (2021).

A Figura 2.6 representa as emissões de CO₂ por tipo de combustível e por região, em 2019.

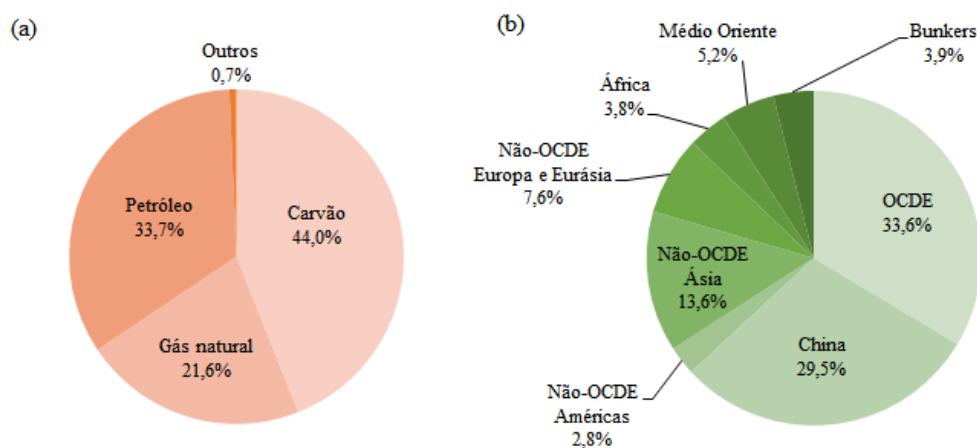


Figura 2.6 - Emissões de CO₂, em 2019, por tipo de combustível (a) e por região (b). Adaptado de: IEA (2021).

O carvão e o petróleo são responsáveis por grande parte das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, 44,0 e 33,7 %, respetivamente. Relativamente às regiões, os países pertencentes à OCDE e a China são os que mais contribuem para as emissões deste poluente, 33,6 e 29,5 %, respetivamente.

Em Portugal, em 2020, foram emitidos para a atmosfera 57,6 milhões de toneladas de CO₂ equivalente (Mt CO₂e) de gases com efeito de estufa (GEE). O setor da energia foi

responsável por 70 % destas emissões, tendo sofrido uma redução de 5,9 Mt CO₂e entre 2019 e 2020 (DGEG, 2022). Esta redução foi devida, sobretudo, à baixa utilização das centrais termoelétricas a carvão em 2020, que acabaram por ser desativadas em 2021. Em Portugal, desde 2005 que as emissões de gases com efeito de estufa têm apresentado uma tendência decrescente (DGEG, 2022).

Portugal é um país com uma grande escassez de recursos energéticos endógenos, em particular fósseis (petróleo, carvão e gás natural), que, como se verificou anteriormente, asseguraram uma elevada parcela do fornecimento energético. Deste modo, a dependência energética de Portugal terá de ser, forçosamente, elevada. Em 2020, Portugal foi o décimo primeiro país da União Europeia que apresentou maior dependência energética do exterior (DGEG, 2022).

Conforme mostra a Figura 2.7, a taxa de dependência energética de Portugal tem sofrido algumas oscilações ao longo dos anos, tendo variado, nos últimos 20 anos e até 2019, entre 70,5 e 88,8 %. Em 2020, a dependência energética de Portugal atingiu o valor mais baixo registado até então, isto é, 65,8 %, menos 8,4 pontos percentuais que o valor registado no ano transato (DGEG, 2022).

Desde 2005 que a dependência energética tem apresentado uma tendência decrescente, com exceção de 2008, 2011, 2015 e 2017; esta redução ténue é devida à contribuição das energias renováveis na produção de energia elétrica, concretamente da energia hídrica e eólica, que propiciam uma diminuição do saldo importador de energia. A variabilidade do regime hidrológico tem uma grande influência na produção de energia hídrica e, consequentemente, na variação da dependência energética anual (DGEG, 2021).

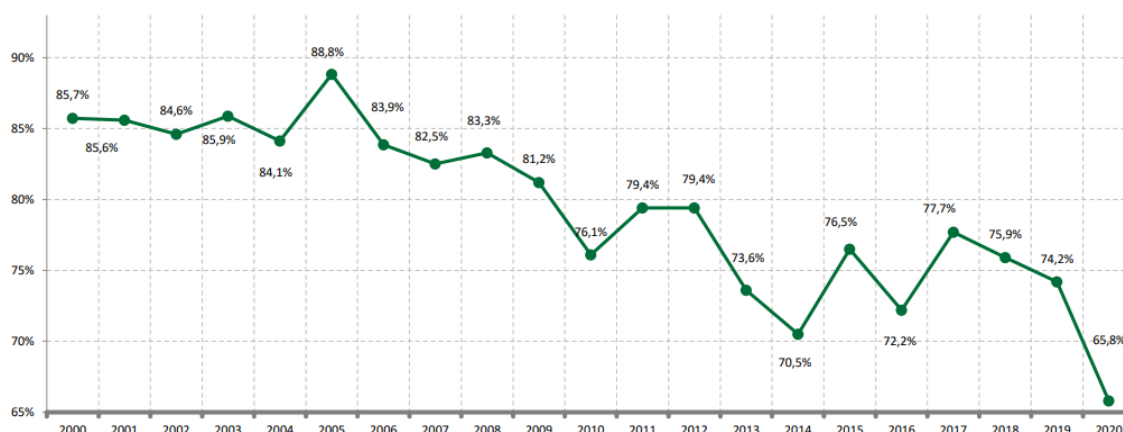


Figura 2.7 - Taxa de dependência energética de Portugal, entre 1999 e 2020 (DGEG, 2022).

A diminuição histórica da dependência energética de Portugal a que se assistiu em 2020 foi devida a três fatores: ao impacto da pandemia COVID19 na economia e nos comportamentos sociais, que levou a uma diminuição do consumo energético, à ausência de importação de carvão para produção de energia elétrica (os *stocks* existentes foram

suficientes nesse ano) e ao aumento da produção doméstica de energia através de fontes de energia renováveis, solar (térmica e fotovoltaica) e biomassa (DGEG, 2022).

Nos últimos anos, a aposta de Portugal em fontes de energias renováveis para a produção de energia elétrica e térmica, tem-se revelado uma grande aliada na diminuição da dependência energética.

De acordo com a Associação de Energias Renováveis (APREN), em 2021 foram consumidos 51,5 TWh de eletricidade em Portugal continental. A Figura 2.8 ilustra a evolução da produção de energia elétrica em Portugal entre 2000 e 2021.

Em 2021 as fontes de energia renováveis foram responsáveis por 60,8 % da energia elétrica total produzida (48,6 TWh), sendo a restante obtida por fontes de energia fósseis. A produção eólica foi responsável por 26,6 % da energia elétrica produzida (12,9 TWh), seguindo-se a energia hídrica com 23,9 (11,6 TWh), os biocombustíveis com 6,7 (3,3 TWh) e, por fim, a energia solar com 3,6 (1,7 TWh).

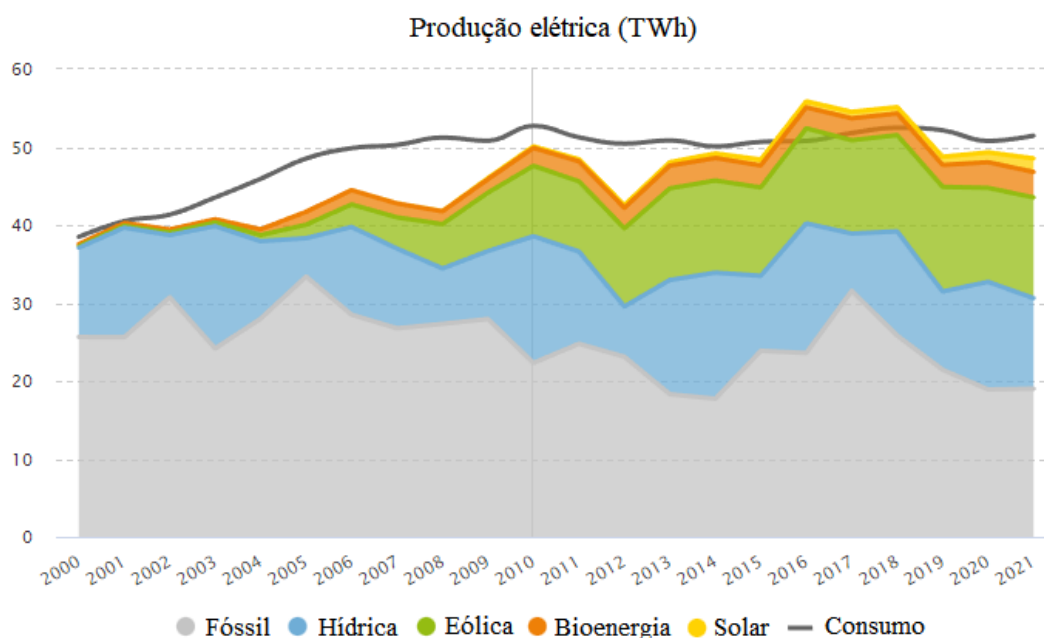


Figura 2.8 - Produção de energia elétrica em Portugal continental entre 2000 e 2021 (APREN, 2022).

Ao longo dos últimos anos, diversas medidas têm sido tomadas com o intuito de diminuir as emissões de GEE e de aumentar a eficiência energética a nível mundial. A União Europeia tem vindo a definir uma série de metas com o objetivo de reduzir progressivamente as emissões de GEE até 2050. Em 2007, foram definidos pela Comissão Europeia (EC) os denominados objetivos “20-20-20”, que deveriam ser cumpridos até 2020; estes objetivos incluíam a redução de 20 % nas emissões de GEE relativamente aos níveis de 1990, o aumento de 20 % na energia proveniente de fontes de energia renováveis (FER) e o aumento de 20 % na eficiência energética (EEA, 2013). Entretanto, estes objetivos foram atualizados e, em outubro de 2014, a Comissão Europeia estabeleceu as

metas de energia e clima para 2030 e 2050. Assim, pretende-se em 2030 uma redução de 40 % nas emissões de GEE relativamente aos níveis de 1990, um aumento de, pelo menos, 32 % na energia proveniente de FER e de 32 % na eficiência energética. Relativamente às metas de 2050, procura-se uma redução de 80 a 95 % nas emissões dos GEE relativamente aos níveis de 1990 (EC, 2018).

Também em 2015, através do acordo de Paris, foi dado um passo importante a nível mundial no sentido de limitar o aquecimento global. Este acordo internacional, assinado na Conferência das Partes da Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas (COP-21), entrou em vigor em novembro de 2016 e engloba 196 países, que se comprometeram a combater, em conjunto, o aquecimento global. Deste acordo ficou definido um objetivo principal a longo prazo: no final do século, a temperatura do planeta deve ser, no máximo, 2 °C, e de preferência 1,5 °C, acima dos níveis da Era Pré-industrial. Para isso, os países comprometeram-se a mitigar as emissões de GEE e a reduzir as emissões de CO₂ até 2030, de modo a que a neutralidade carbónica seja atingida em 2050 (UNCC, 2022).

Conforme previsto pelo Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050 (RNC 2050), para que Portugal atinga a neutralidade carbónica em 2050, deve reduzir até lá as emissões de GEE entre 85 e 90 %, relativamente aos valores de 2005. Face a esta ambiciosa meta, Portugal desenvolveu, em articulação com o RNC 2050, o Plano Nacional Energia e Clima 2021-2030 (PNEC 2030), que estabelece metas energéticas e climáticas para 2030; este plano coloca Portugal entre os países da Europa mais ambiciosos no combate às alterações climáticas (DRE, 2020).

O PNEC 2030 tem como principais metas nacionais a redução de 45 a 55 % das emissões de GEE, face às emissões registadas em 2005; a incorporação de 47 % de energia obtida por FER no consumo de energia final; um aumento de 35 % da eficiência energética; e chegar aos 15 % de interligações de eletricidade (APA, 2022).

2.2 A biomassa como fonte de energia

Nos últimos anos, a bioenergia tem ganho um particular interesse, sobretudo devido ao consumo excessivo dos combustíveis fósseis que, para além de apresentarem disponibilidade limitada, têm processos de conversão associados a elevadas emissões de poluentes para a atmosfera (Demirbas et al., 2009; Huang et al., 2022). O uso de biocombustíveis para fins energéticos tem sido impulsionado por aspetos políticos, sociais e ambientais. Em concreto, a utilização da biomassa permitirá a países como Portugal, que não possuem reservas próprias de combustíveis fósseis, reduzir a sua dependência do petróleo importado, criar emprego através da exploração deste combustível e reduzir as emissões de gases de efeito de estufa (Loo & Koppejan, 2008). A aposta de Portugal em fontes endógenas é cada vez mais significativa e pertinente.

A biomassa no seu estado mais natural é utilizada desde os primórdios da humanidade como fonte de energia; contudo, a sua aplicação ainda é insuficiente em algumas regiões do mundo (Demirbas, 2005a). Este recurso energético tem a particularidade de poder ser utilizado diretamente na produção de energia, térmica ou elétrica (Balat, 2006), ou convertido em combustíveis gasosos, líquidos ou sólidos, através de processos físicos, químicos ou biológicos (McKendry, 2002a). Esta flexibilidade permite à biomassa uma concorrência direta com os combustíveis fósseis, bem como com as restantes fontes de energia renováveis (Greenpro, 2004).

Segundo a Diretiva UE 2018/2001, de 11 de dezembro de 2018, a biomassa é definida como “a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura, incluindo substâncias de origem vegetal e animal, da silvicultura e de indústrias afins, como a pesca e aquicultura, bem como a fração biodegradável de resíduos, incluindo resíduos industriais e urbanos de origem biológica”. O termo biomassa cobre uma extensa faixa de materiais celulósicos que podem, ou não, ser lenhosos (Coelho & Costa, 2012).

Por via da fotossíntese e por intermédio da clorofila, a biomassa é produzida pela interação entre a energia solar, a água e o dióxido de carbono presente na atmosfera (McKendry, 2002a). A energia solar é armazenada sob a forma de energia química nas plantas, árvores, culturas e algas (Demirbas, 2005a). Quando o processamento da biomassa é feito de forma eficiente, a sua oxidação produz água e dióxido de carbono, que fica disponível para produção de nova biomassa e, assim, o processo torna-se cíclico (McKendry, 2002a). Uma das grandes vantagens da utilização da biomassa como combustível é o seu carácter neutro em termos de emissões de CO₂, uma vez que não contribui para o aumento da sua quantidade na atmosfera, quando produzida por meios sustentáveis (Ferreira et al., 2009). Durante a combustão da biomassa, a quantidade de CO₂ libertada é aproximadamente igual à quantidade de CO₂ que esta absorveu durante o seu crescimento (McKendry, 2002a), pelo que o balanço de emissões de dióxido de carbono é considerado nulo.

Estima-se que a biomassa forneça cerca de 13 % da energia consumida mundialmente; contudo, esta parcela torna-se mais significativa nos países em desenvolvimento, onde contribui com 35 % do consumo total de energia (Demirbas et al., 2009). Nestes países, nas zonas mais rurais, a biomassa é utilizada, sobretudo, na forma de madeira, diretamente no aquecimento e na preparação de alimentos (Balat, 2006). Estes processos são, contudo, ainda muito ineficientes e produzem elevados níveis de poluentes atmosféricos (Demirbas, 2005a).

De acordo com Chirat (2017), em 2015 estavam disponíveis, no mundo, 531 biliões (escala longa) de m³ de biomassa, dos quais 2,99 biliões foram utilizados por atividades humanas (60 % na energia e 40 % na indústria). Atualmente em Portugal, a biomassa disponível é maioritariamente proveniente dos resíduos florestais, dos resíduos de

animais e dos resíduos sólidos urbanos (Ferreira et al., 2017). Relativamente à biomassa florestal, que é de facto a mais significativa, estima-se que atualmente as necessidades desta matéria-prima sejam muito superiores à sua disponibilidade (DNFF, 2010).

2.2.1 Caraterísticas da biomassa

Para uma utilização adequada de qualquer combustível sólido, concretamente da biomassa, é necessário determinarem-se as suas propriedades, isto é, a sua composição química e física; isso permitirá o conhecimento da sua qualidade enquanto combustível e dos problemas ambientais associados ao seu processo de conversão (Saidur et al., 2011). A biomassa é um combustível muito heterogéneo e, como tal, apresenta diferenças significativas nas suas propriedades, nomeadamente no teor de humidade e na composição química (Molino et al., 2014).

Entre outros componentes, a biomassa é constituída essencialmente por celulose, hemiceluloses, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos e cinzas (Jenkins et al., 1998); os três primeiros componentes, classificados como polímeros, são os principais constituintes da biomassa e correspondem a cerca de metade da matéria vegetal produzida pelo processo de fotossíntese (Abbasi & Abbasi, 2010).

De acordo com Molino et al. (2014), os principais elementos químicos presentes na biomassa são o carbono, o oxigénio, o hidrogénio, o azoto, o cálcio, o potássio, o silício, o alumínio, o enxofre e o ferro, sendo as cinzas os resíduos sólidos produzidos durante a decomposição química da biomassa, através de processos termoquímicos e bioquímicos (McKendry, 2002a). A sua concentração depende do tipo de espécie e da contaminação do solo onde esta se desenvolveu (Demirbas, 2005a).

O teor de humidade, o poder calorífico, a quantidade de matérias voláteis e carbono fixo, o teor de cinzas, a massa volúmica aparente, o teor de metais alcalinos e a razão celulose/lenhina são as principais propriedades da biomassa que devem ser consideradas relevantes na sua conversão como fonte de energia (McKendry, 2002a). De seguida, serão abordadas as propriedades da biomassa supramencionadas.

2.2.1.1 Poder calorífico

O poder calorífico indica a quantidade de energia, por unidade de massa ou de volume, que um combustível contém e que é libertada durante a sua reação com o oxigénio (Quaak et al., 1999). O poder calorífico pode classificar-se como poder calorífico superior, *PCS*, caso a água contida nos produtos da combustão se encontre no estado líquido, ou como poder calorífico inferior, *PCI*, se a água formada durante o processo de combustão se encontrar no estado de vapor (Loo & Koppejan, 2008).

2.2.1.2 Teor de humidade

Um dos parâmetros centrais da biomassa é a quantidade de humidade que contém, enquanto matéria-prima. Essa humidade é definida como a razão entre a quantidade de água que esta apresenta e a massa total (Quaak et al., 1999), podendo ser expressa na base seca (bs) ou na base húmida (bh). De um modo geral, o teor de humidade da biomassa (bh) pode variar entre 10 e 70 %, dependendo do tipo de biomassa em questão (Khan et al., 2009).

Na natureza, os diferentes tipos de biomassa existentes possuem uma variada gama de teores de humidade (Loo & Koppejan, 2008). Em função do tipo de material e da forma como é armazenada, a humidade contida pode ser dividida em dois grupos: a intrínseca e a extrínseca. A humidade intrínseca está relacionada com a própria composição química da biomassa e a extrínseca está dependente das condições ambientais e de armazenamento (McKendry, 2002a). No caso da biomassa lenhosa, o teor de humidade varia também ao longo da própria planta ou árvore (Demirbas, 2005a).

A humidade tem grande influência no poder calorífico do combustível, o que influencia o processo de combustão (Khan et al., 2009). Combustíveis com teores de humidade (bh) superiores a 30 % dificultam a sua ignição (McKendry, 2002b). Quanto maior o teor de humidade, menor será a energia térmica que vai ser obtida, uma vez que será necessária maior energia para a evaporação da água presente no combustível. O material que apresenta um maior teor de humidade vai necessitar de mais tempo para a secagem, o que vai provocar um atraso na ignição. Este efeito também se faz sentir na pirólise e na combustão do carvão, reduzindo a temperatura de combustão e levando a uma redução da queima dos voláteis (Grammelis, 2011). Em particular, a redução da temperatura adiabática de chama irá dificultar a queima eficiente dos produtos da reação, afetando assim a qualidade do processo de combustão (Werther et al., 2000).

2.2.1.3 Quantidade de matérias voláteis e carbono fixo

O teor de voláteis é a parte orgânica da biomassa que é libertada como gás (onde está incluída a água) nos primeiros 7 minutos, quando esta é aquecida a uma temperatura de 950 °C. Em geral, a biomassa possui um elevado teor de voláteis que, no caso da biomassa lenhosa, pode variar entre os 76 e os 86 % (bh) (Oberberger & Thek, 2004).

O carbono fixo é a massa remanescente depois da libertação dos voláteis, com exclusão das cinzas (McKendry, 2002a). A determinação do teor de matérias voláteis é realizada em laboratório, de acordo com um processo normalizado; já o teor de carbono fixo é obtido por cálculo.

2.2.1.4 Cinzas

As cinzas são os resíduos inorgânicos, maioritariamente constituídas por matéria mineral, que resultam da queima de um combustível sólido (Hansen et al., 2009; Coelho

& Costa, 2012). Os metais alcalinos e alcalinoterrosos são os principais constituintes das cinzas da biomassa (Zhang et al., 2018), sendo o potássio o metal mais relevante; a sua quantidade, também, depende essencialmente do tipo de biomassa e das suas condições de crescimento (Shah et al., 2015). As cinzas da biomassa, e dos combustíveis sólidos em geral, têm um efeito negativo sobre o processo de combustão, tanto na eficiência do processo, como na própria manutenção dos sistemas de combustão, devido a incrustações, erosão e corrosão dos mesmos (Coelho & Costa, 2012; García et al., 2015). O teor de cinzas é dependente do tipo de biomassa, chegando a atingir o valor mais elevado no caso da palha: 8 % (Hansen et al., 2009).

2.2.1.5 Teor de metais alcalinos

A quantidade de metais, sobretudo alcalinos (tais como o sódio, o potássio, o magnésio e o cálcio), presente na biomassa, é um fator muito influente em alguns processos termoquímicos. Durante o processo de combustão, este tipo de metais vai reagir com a sílica (presente na cinza) e produzir escória que, muitas vezes, causa fortes problemas operacionais durante o processo (McKendry, 2002a).

2.2.1.6 Razão celulose/lenhina

Esta proporção é uma propriedade da biomassa importante na conversão bioquímica. Deve ser cuidadosamente analisada durante a seleção da biomassa em função dos processos bioquímicos por que vai passar, uma vez que a celulose apresenta uma biodegradabilidade superior à lenhina e, por isso, apresenta uma maior conversão de carbono (McKendry, 2002a).

2.2.1.7 Massa volúmica aparente (ou a granel)

A massa volúmica aparente (ou a granel) é mais uma propriedade relevante da biomassa, uma vez que se encontra diretamente relacionada com os custos de transporte e armazenamento (McKendry, 2002a). A massa volúmica aparente da biomassa pode variar ao longo duma vasta gama de valores, sendo superior no caso da madeira, em que essa variação se estende dos 600 aos 900 kg/m³ (Quaak et al., 1999).

2.3 A Floresta portuguesa

Em Portugal, a floresta é a principal fonte de biomassa. De acordo com o último Inventário Florestal Nacional (IFN6) (ICNF, 2019), em 2015, os espaços florestais, que incluem a floresta, os matos e os terrenos improdutivos, ocupavam cerca de 6,2 milhões de hectares do território português; só a floresta representava 36,2 % do solo nacional, Figura 2.9. É de salientar que as áreas de floresta consideradas no Inventário Nacional incluem os povoamentos florestais e as áreas temporariamente desarborizadas (áreas ardidas, cortadas e em regeneração), ocupando estas últimas 7 % da área total de floresta.

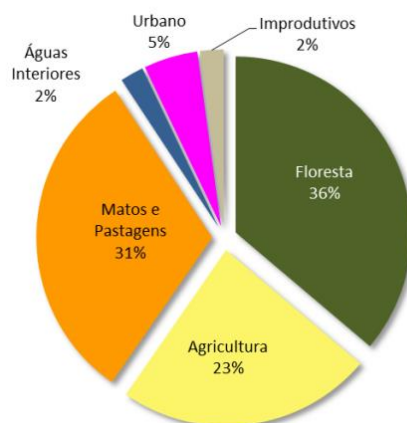


Figura 2.9 - Distribuição dos usos do solo em Portugal continental em 2015 (ICNF, 2019).

Entre 1995 e 2010, a área total de floresta teve uma redução de cerca de 5 %; contudo, neste último Inventário Florestal registou-se um aumento de 60 mil ha (1,9 %) face a 2010, data da última avaliação realizada (ICNF, 2019), o que representou um aumento de 1,9 %.

A floresta de Portugal continental pode ser organizada em quatro grupos (ICNF, 2019): os pinhais, constituídos por pinheiro-bravo (*Pinus pinaster*) e pinheiro-manso (*Pinus pinea*); as folhosas perenifólias, onde se enquadram os montados de sobreiro (*Quercus suber*) e azinho (*Quercus ilex* L.); as folhosas caducifólias, que incluem os carvalhos (*Quercus* spp.), os castanheiros (*Castanea* spp.), entre outras espécies; e os eucaliptais, constituídos por eucaliptos (*Eucalyptus* spp.).

De acordo com o IFN6, as espécies florestais autóctones, concretamente o pinheiro-bravo, o pinheiro-manso, o sobreiro, a azinheira e os carvalhos, representam 72 % da floresta nacional (ICNF, 2019). A Figura 2.10 representa a distribuição das áreas das principais espécies florestais em Portugal, referente ao ano de 2015.

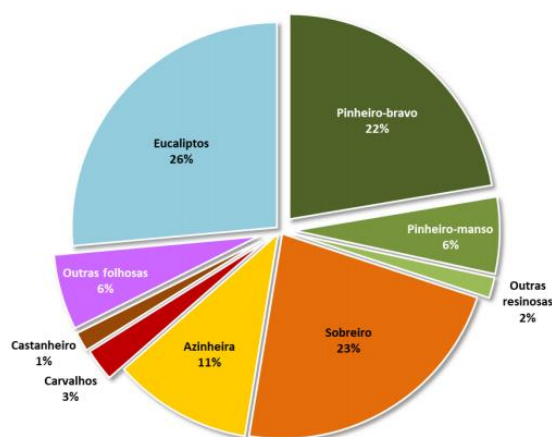


Figura 2.10 - Distribuição da área total de floresta continental por espécies (ICNF, 2019).

Analisando a figura anterior, verifica-se que a espécie dominante em Portugal é o eucalipto, com uma ocupação de 26 % da área total de floresta, representando cerca de 845 000 ha. O aumento da área de ocupação do eucalipto tem sido constante ao longo dos últimos 50 anos.

O sobreiro é a segunda espécie com maior área de ocupação, cerca de 23 %, que representa 719 000 ha, seguido do pinheiro-bravo com 22 % e uma área de ocupação de 713 000 ha. O castanheiro é a espécie, representada na Figura 2.10, que apresenta uma menor área de ocupação, apenas 1 %; contudo, outras espécies, como as alfarrobeiras e as acácias, também representam uma área de ocupação considerável na floresta portuguesa, cerca de 16 400 e 8 400 ha, respetivamente. Outras espécies resinosas, além do pinheiro-bravo e pinheiro-manso, ocupam cerca de 2 % da área total da floresta; já as restantes folhosas, representam 6 % da área total.

As folhosas perenifólias (“montados”, sobreirais e azinhais) representam um terço da floresta continental, com mais de 1 milhão de hectares. Os pinhais são o segundo grupo com maior representatividade, com uma área próxima de 1 milhão de hectares (ICNF, 2019).

As áreas de ocupação das espécies têm vindo a sofrer alterações ao longo dos últimos anos; a Figura 2.11 ilustra a evolução das áreas totais de ocupação das principais espécies florestais em Portugal entre 1995 e 2015.

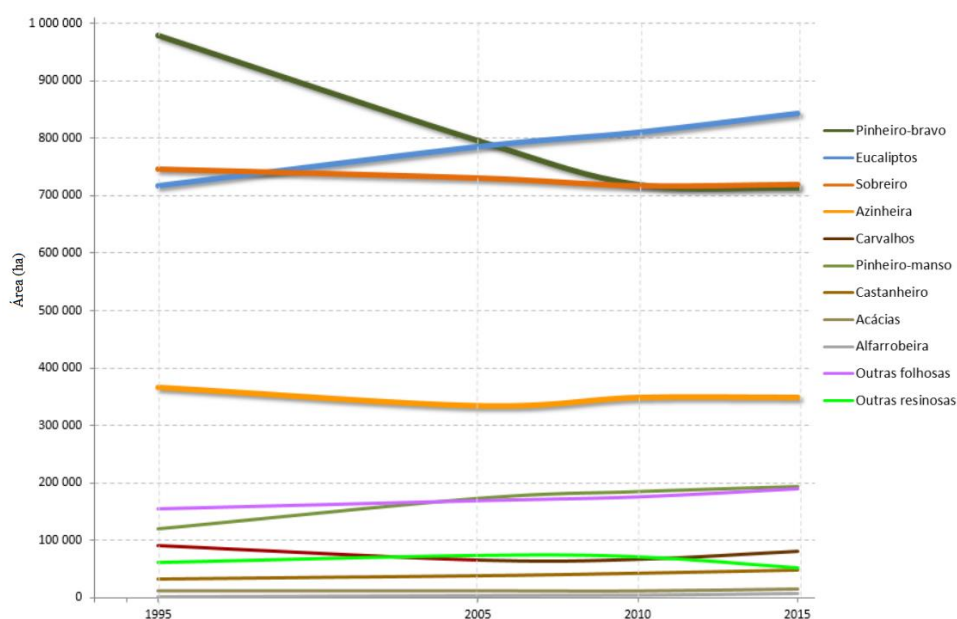


Figura 2.11 - Evolução das áreas totais por espécie (ICNF, 2019).

Verifica-se que o pinheiro-bravo, os eucaliptos e o sobreiro são, sem dúvida, e desde que há registo, as espécies mais abundantes na floresta nacional, com uma variação de posição temporal bastante expressiva. Inquestionavelmente, a principal alteração de área de ocupação foi sentida pelo pinheiro-bravo, com uma redução de cerca de 265 000 ha;

este decréscimo foi mais significativo entre 1995 e 2010 (-1,8 %/ano). As principais razões desta diminuição de área são os incêndios florestais e as pragas que têm afetado os pinhais, sobretudo a espécie *Pinus pinaster* (ICNF, 2019). Já pelo contrário, o eucalipto tem vindo a aumentar progressivamente a sua área de ocupação, 127 800 ha, entre 1995 e 2015. Quanto ao sobreiro, verificou-se uma redução de 26 900 ha no período homólogo.

Relativamente às restantes espécies, a sua área de ocupação não tem sofrido alterações consideráveis; contudo, é de evidenciar o pinheiro-manso e outras folhosas, que aumentaram as suas áreas de ocupação para 73 400 ha e 35 000 ha, respetivamente.

A floresta portuguesa é também constituída, com grande abundância, por espécies invasoras e infestantes, sobretudo arbustos. As espécies invasoras são, normalmente, espécies exóticas que têm a particularidade de possuir um elevado número de descendentes com grande longevidade; estas espécies apresentam um elevado potencial de ocupação, reproduzindo-se com grande facilidade. Se não forem devidamente controladas, as espécies invasoras poderão causar alterações significativas nos ecossistemas. Relativamente às espécies infestantes, estas poderão ser autóctones ou exóticas, sendo consideradas infestantes aquelas que interferem com os objetivos do homem e não são pretendidas no local onde se encontram (Marchante, 2001; Marchante et al., 2014).

A maioria das espécies infestantes são espécies arbustivas; as mais comuns na fachada atlântica de Portugal são as urzes (*Erica spp.*), os tojos (*Ulex spp.*), as giestas (*Genista spp.* e *Cytisus spp.*) e algumas cistáceas (*Cistaceae*, principalmente a *Cistus spp.* e a *Halimium spp.*). Estas espécies também podem ser encontradas nas zonas mais interiores do norte do país. No caso do sul do país, as cistáceas (sobretudo do género *Cistus*), os rosmarinhos (*Lavandula spp.*) e os tomilhos (*Thymus spp.*) são as espécies predominantes (Fabião & Oliveira, 2006). A Tabela 2.1 representa as espécies de matos mais comuns em Portugal continental, de acordo com o 6º Inventário Nacional Florestal (ICNF, 2019).

Tabela 2.1 - Espécies arbustivas mais comuns em Portugal continental (ICNF, 2019).

Nome comum	Nome científico
Adernos	<i>Rhamnus alaternus</i> ; <i>Phillyrea latifolia</i>
Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis</i>
Aroeira ou Lentisco-verdadeiro	<i>Pistacia lentiscus</i>
Azevinho	<i>Ilex aquifolium</i>
Carqueja	<i>Pterospartum tridentatum</i>
Carrasco	<i>Quercus coccifera</i>
Carvalhiça	<i>Quercus lusitanica</i>
Catapereiro	<i>Pyrus spp.</i>
Codeço	<i>Adenocarpus spp.</i>
Esteva	<i>Cistus ladanifer</i>
Giestas	<i>Cytisus spp.</i> ; <i>Genista spp.</i> ; <i>Spartium spp.</i>

Tabela 2.1 (cont.) - Espécies arbustivas mais comuns em Portugal continental (ICNF, 2019).

Nome comum	Nome científico
Gilbardeira	<i>Ruscus aculeatus</i>
Lentisco-bastardo	<i>Phillyrea angustifolia</i>
Rosmaninho	<i>Lavandula spp.</i>
Sargaço	<i>Cistus salvifolius; Cistus monspeliensis</i>
Silvas	<i>Rubus spp.</i>
Tágueda	<i>Dittrichia viscosa</i>
Tojos	<i>Ulex spp.</i>
Tomilho ou arçã	<i>Thymus vulgaris</i>
Trovisco	<i>Daphne gnidium</i>
Urzes	<i>Erica spp.; Calluna spp.</i>
Zambujeiros	<i>Olea europaea ssp. sylvestris</i>
Zimbros	<i>Juniperus spp.</i>
Herbáceas	<i>Gramíneas; Fetos; outras</i>

Das espécies arbustivas mais comuns em Portugal e que representam uma maior área de ocupação, destacam-se as giestas, os tojos e as silvas (ICNF, 2019). Quanto às espécies invasoras, as acácias são as espécies predominantes (Marchante et al., 2014).

2.3.1 Espécies utilizadas

Durante este trabalho foram utilizadas seis espécies vegetais diferentes: *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, *Cytisus scoparius*, *Eucalyptus globulus*, *Cistus ladanifer* e *Paulownia cotevisa*. As três primeiras espécies foram utilizadas para a obtenção dos carvões vegetais usados nos ensaios de combustão em leito fluidizado e em leito fixo, assim como nos ensaios de ignição espontânea de péletes. As restantes três espécies foram utilizadas apenas nos ensaios de ignição espontânea de péletes.

2.3.1.1 *Pinus pinaster*

A espécie *Pinus pinaster* Aiton, designada vulgarmente em Portugal por pinheiro-bravo ou pinheiro-marítimo, encontra-se distribuída por todo o Mediterrâneo Ocidental, no sul da Europa, no norte de África e na costa atlântica de Portugal, Espanha e França (Gaspar et al., 2009).

Estima-se que, mundialmente, esta espécie ocupe cerca de 4,4 milhões de hectares de território, dos quais 4,2 milhões correspondem a áreas localizadas em Portugal, Espanha, França, Itália, Marrocos, Turquia, Grécia e Tunísia (Sanz et al., 2007). Como referido precedentemente, em Portugal esta espécie ocupa aproximadamente 713 000 hectares de área (ICNF, 2019) e possui uma grande área de povoamentos, sobretudo puros, na região norte e centro, como se pode verificar na Figura 2.12.

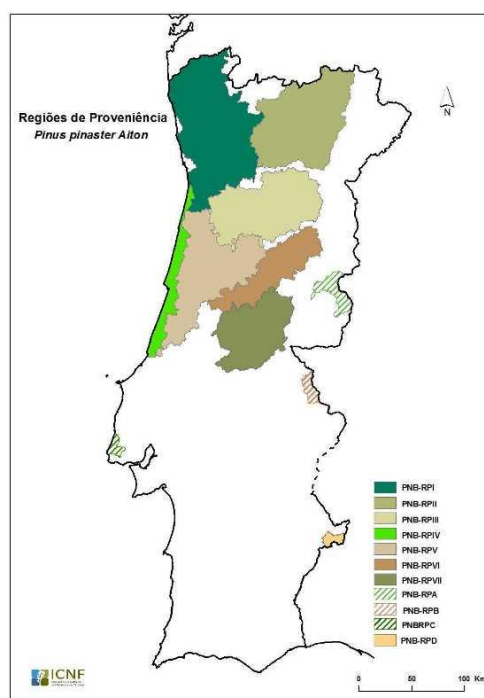


Figura 2.12 - Proveniência do pinheiro-bravo em Portugal continental (ICNF, 2019).

Esta espécie autóctone possui um sistema radicular bastante desenvolvido, o que lhe permite uma boa absorção de nutrientes, possibilitando a sua proliferação em solos pobres, arenosos e de fraca fertilização; contudo, não tolera ensombramento (Sanz et al., 2007).

O pinheiro-bravo é considerado uma espécie nobre, com aplicações muito variadas. A sua casca é bastante utilizada como substrato de enchimento em viveiros e na produção de resinas; o seu lenho é muito usado na indústria do mobiliário, carpintaria, embalagens, aglomerados, paletes, péletes e na indústria da celulose (UTAD, 2022). Esta espécie apresenta uma elevada importância económica no nosso país; contudo, existe atualmente uma carência de madeira de pinho. Em 2018, estimava-se um défice de madeira de pinho de, aproximadamente, 2,38 milhões de m³, o que representa cerca de 57 % do consumo industrial, sendo previsível, nos próximos anos, um agravamento deste défice (Gonçalves et al., 2019).

2.3.1.2 *Acacia dealbata* Link

As *Acacias* contêm cerca de 1200 espécies diferentes (Sheppard et al., 2006), nativas maioritariamente da Austrália, Tasmânia e África (Marchante, 2001). Cerca de 23 espécies de *Acacias* originárias da Austrália são as plantas invasoras mais comuns em diversas partes do mundo (Le Maitre et al., 2011). As invasões por espécies exóticas são consideradas grandes ameaças à biodiversidade e conservação dos ecossistemas locais (Lorenzo et al., 2011).

Concretamente, a espécie *Acacia dealbata*, conhecida como mimosa, foi introduzida, primeiro, na Europa para fins ornamentais, e depois, no final do século XIX, em Portugal, e rapidamente se disseminou por todo o território continental (Raposo et al., 2021), tornando-se a espécie com maior carácter invasor (Morais et al., 2017).

A *Acacia dealbata* é uma das principais espécies invasoras na Europa Ocidental, e é, atualmente, considerada um problema ecológico em Portugal, Espanha, França e Itália (Sheppard et al., 2006; Lorenzo et al., 2010). Esta espécie tem uma elevada capacidade de produção de sementes, com elevada longevidade, sendo a sua germinação estimulada por altas temperaturas, particularmente durante a ocorrência de incêndios (Marchante, 2001). A sua rebentação é vigorosa e ocorre por touça e raiz (Marchante et al., 2014); tem ainda a capacidade de fixar azoto, o que lhe permite prosperar em solos pobres (Marchante, 2001). Esta espécie exótica possui propriedades alelopáticas, inibindo o crescimento e desenvolvimento das espécies nativas, estabelecendo assim monoculturas nos *habitats* que invade (Lorenzo et al., 2010; Marchante et al., 2014).

O acacial é constituído não só por acácias, mas também por pinheiro-bravo, pinheiro-manso, eucalipto, silvas e tojos; em 2005 ocupava 0,6 % da área florestal portuguesa, cerca de 18 500 ha (Godinho et al., 2005). A Figura 2.13 representa a distribuição do acacial no continente português.

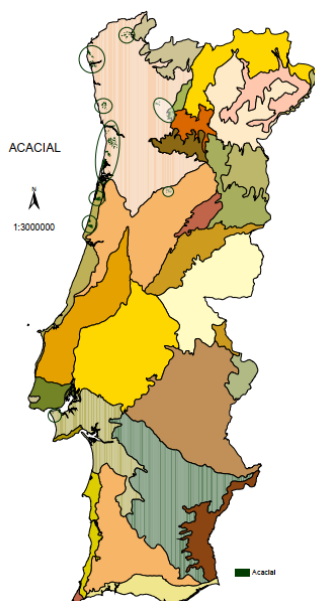


Figura 2.13 - Distribuição geográfica do acacial em Portugal continental (Godinho et al., 2005).

2.3.1.3 *Cytisus scoparius*

O género *Cytisus* tem cerca de 60 espécies distintas, que se encontram abundantemente na zona do Mar Mediterrâneo, mas também têm uma forte presença no sul de África, na Europa Ocidental e Central e na zona do Mar Negro (Pereira et al., 2012).

Especificamente, a *Cytisus scoparius*, vulgarmente conhecida por giesta amarela, é uma espécie arbustiva perene, nativa da Europa Ocidental e Central (González et al., 2013); foi deliberadamente introduzida em alguns países, como espécie exótica, mas acabou por se tornar uma infestante (Memmott et al., 2000).

Esta planta é utilizada na medicina tradicional pelas suas propriedades diuréticas, hipnóticas e sedativas, antidiabéticas e hepatoprotetoras (Raja et al., 2007). Estas propriedades terapêuticas estão relacionadas com a elevada concentração de compostos fenólicos que esta apresenta (Pereira et al., 2012). Uma outra característica de interesse desta espécie é o seu potencial de fertilização dos solos, devido à sua capacidade de fixação de azoto nos ramos e galhos (Estabrook, 2006).

Tal com a *Acacia dealbata*, a *Cytisus scoparius* também tem uma elevada capacidade de produção de sementes, com grande longevidade, e possui, igualmente, uma grande facilidade de se estabelecer em áreas que tenham sofrido perturbações (Prévosto et al., 2004).

O giestal português é constituído maioritariamente por giestas, por pinheiro-bravo, por carvalho negral e por outras espécies em menores quantidades. Este estrato arbóreo, em 2005, ocupava cerca de 4,3 % da área florestal do país, correspondendo aproximadamente a 145 000 ha, que se distribuem principalmente pelo interior (Godinho et al., 2005), Figura 2.14.

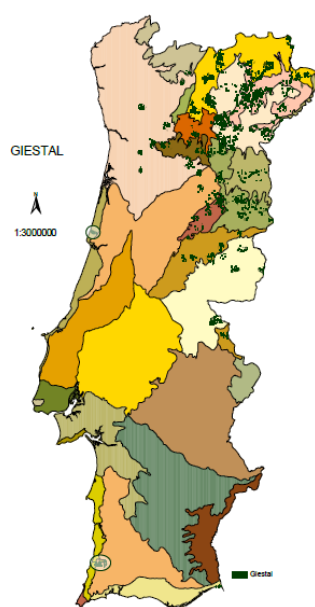


Figura 2.14 - Distribuição geográfica do giestal em Portugal continental (Godinho et al., 2005).

Pode verificar-se, pela análise da distribuição geográfica das espécies giestas e acácias, que a sua presença na floresta portuguesa ainda é bastante significativa.

2.3.1.4 *Eucalyptus globulus*

O género botânico *Eucalyptus* pertence à família *Myrtaceae* e é constituído por cerca de 700 espécies distintas, nativas da Austrália e da Tasmânia (Marzoug et al., 2011; Marchante et al., 2014). Especificamente, a espécie *Eucalyptus globulus* Labill, vulgarmente conhecida como eucalipto, é uma espécie arbórea, perene, e é atualmente cultivada em todo o mundo (Barbosa et al., 2016).

As folhas do eucalipto são odoríferas devido à presença de óleos essenciais, com características aromáticas e picantes, que são produzidos pela planta e armazenados em células secretoras; os óleos essenciais têm uma elevada aplicabilidade na perfumaria e indústria farmacêutica (Barbosa et al., 2016) e ainda conferem à espécie propriedades alelopáticas e de defesa contra-ataques de insetos, o que lhe atribui características de um pesticida natural (Batish et al., 2008).

O eucalipto é uma árvore de crescimento rápido, com elevada capacidade de adaptabilidade e muito resistente a pragas e doenças (Pan et al., 2020). Regenera vigorosamente de touça e, em Portugal, já é regularmente observada a germinação das suas sementes (Marchante et al., 2014). Possui raízes muito desenvolvidas, que se encontram entre 40 a 50 cm da superfície dos solos (Garcia, 2017), e a quantidade de água existente no solo condiciona o seu crescimento e o grau de matéria lenhosa no seu caule (Alves et al., 2007). Tem atributos prejudiciais para o ambiente onde se encontra, pois acidifica o solo e limita o crescimento de outras plantas; tem um impacto ecológico significativo, uma vez que reduz a qualidade dos solos, apodera-se da água e diminui a biodiversidade da floresta (Serralves, 2022).

O eucalipto foi introduzido em Portugal no século XIX, sendo que os primeiros exemplares desta espécie terão sido plantados entre 1820 e 1830 (Navigator, 2020). Atualmente, encontra-se distribuída por todas as províncias do continente, Açores e Madeira (Marchante et al., 2014). Foram os agricultores e amadores de plantas que contribuíram para a sua expansão no território e a sua primeira utilização para produção de pasta de papel foi realizada pela Celulose do Caima em 1925 (Navigator, 2020). Tornou-se uma espécie de elevada importância económica no nosso país e é a principal matéria-prima na produção de pasta de papel (Baptista, 2013). A utilização do eucalipto não se restringe apenas à indústria papeleira; esta espécie é também utilizada na agricultura, em usos domésticos de madeira, nomeadamente no aquecimento. Uma das primeiras utilizações da madeira de eucalipto foi na construção de travessas para linhas de caminhos de ferro (Alves et al., 2007).

Apesar de bastante enraizada, a cultura do eucalipto em Portugal tem sido bastante debatida e contestada nos últimos anos, sobretudo devido aos impactos ambientais negativos que esta espécie tem sobre o meio ambiente.

2.3.1.5 *Cistus ladanifer*

A família *Cistaceae*, que inclui o género *Cistus*, tem uma importância significativa na flora mediterrânea e é constituída por uma grande diversidade de arbustos perenes. O género *Cistus* é formado por 16 espécies, inclusive a espécie *Cistus ladanifer* (Talavera et al., 1993; Menor et al., 2013).

A *Cistus ladanifer*, habitualmente denominada de esteva, encontra-se difundida pelo sul de França, Península Ibérica e norte de África, Marrocos e Argélia, tendencialmente em zonas que se encontram a 1500 m acima do nível do mar (Talavera et al., 1993; Santos, 2007). Em Portugal, a espécie tem uma presença espontânea em grande parte território continental, mas 75 % da sua área de ocupação encontra-se no Alentejo e Algarve. A Figura 2.15 ilustra a área ocupada pelo esteval, que representava, em 2005, 7,5 % da área florestal do país, o que equivale a 250 000 ha. Este estrato arbóreo-arbustivo é constituído maioritariamente por sobreiro e azinheira (Godinho et al., 2005).

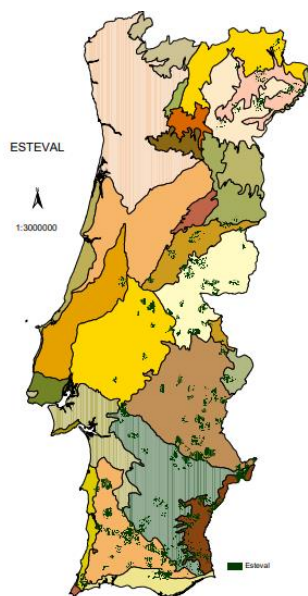


Figura 2.15 - Distribuição geográfica do esteval em Portugal continental (Godinho et al., 2005).

A esteva é muito utilizada na indústria de cosmética e perfumaria devido ao seu carácter aromático. Produz uma resina pegajosa, designada por lábdano, que tem efeitos sedativos, anti-infeciosos e hemostáticos (Menor et al., 2013). Esta resina também concede à espécie uma boa capacidade de inflamação (Delgado et al., 2001). É uma espécie muito tolerante a fatores ambientais de stress, nomeadamente falta de água, carência de nutrientes e excesso de temperatura (Santos, 2007); é indicada por alguns autores como sendo uma espécie com potencial alelopático (Patón et al., 1998). Adapta-se facilmente a diferentes solos, ácidos, degradados ou incultos (Guerreiro, 2018) e invade áreas queimadas, pois a germinação das suas sementes é intensificada pelas altas temperaturas atingidas durante os incêndios florestais (Rodríguez et al., 2013).

2.3.1.6 *Paulownia cotevisa*

O género arbóreo *Paulownia*, que pertence à família *Paulowniaceae*, contém nove espécies vegetais diferentes originárias do sudeste da China (Cao et al., 2021). Estas espécies tornaram-se rapidamente conhecidas em toda a Ásia, Estados Unidos da América, Austrália e Europa (Jakubowski, 2022), e são vulgarmente conhecidas como árvores das princesas ou das imperatrizes. São espécies muito valorizadas na jardinagem e paisagismo em todo o mundo, pela sua beleza, flores perfumadas e folhas elegantes em forma de coração (Cao et al., 2021).

As *Paulownias* têm um crescimento muito rápido, um sistema radicular bem desenvolvido e são muito tolerantes à seca (Cao et al., 2021); em condições normais podem crescer anualmente 3 a 4 cm e serem colhidas com apenas 6 anos (Zhu et al., 1986). A madeira de *Paulownia* tem uma boa resistência à deformação, sendo leve e forte. Apresenta um elevado potencial para produção de biomassa, mobiliário, aglomerados, brinquedos e instrumentos musicais, entre outras aplicações (Wang et al., 2013; Cao et al., 2021).

O clima do sul da Europa é favorável à plantação destas espécies. Em Espanha a *Paulownia fortunei* é cultivada desde 2000; em Portugal, foi plantada em 2003 a primeira espécie de *Paulownia*, uma espécie híbrida de *Paulownia elongata* e *Paulownia fortunei* (Novo, 2009).

A *Paulownia tomentosa* é uma das espécies considerada inovadora e com potencial invasor em muitos países da Europa e América do Norte e do Sul (Seoane et al., 2020); em Portugal, de acordo com o Decreto-Lei nº 92/2019 de 10 de julho, esta espécie é considera invasora.

Têm sido produzidas diversas variedades de espécies de *Paulownia* híbridas, que combinam as características mais favoráveis das espécies originais. Os híbridos mais comuns são os clones Vitro 112, Cotevisa 2 e Shan Tong (Jakubowski, 2022). A produção de híbridos também limita o risco destas espécies se tornarem invasoras, uma vez que as sementes produzidas por estas não são viáveis, como é o caso da espécie híbrida de *Paulownia elongata*/*Paulownia fortunei* (Seoane et al., 2020).

As *Paulownias* têm-se tornado espécies atrativas e apresentam um elevado interesse como culturas lenhosas de curta rotação (Zuazo et al., 2013).

2.4 Peletização

De um modo geral, a biomassa apresenta algumas características indesejáveis quando utilizada como combustível. É o caso do seu elevado teor de humidade, a forma e tamanho irregulares e a sua baixa energia específica volumétrica ou volúmica; sendo estas as principais razões pelo qual o seu transporte, manuseamento e armazenamento são considerados complicados (Kaliyan & Morey, 2009). A transformação deste material

volumoso num material densificado permite uma grande melhoria nas suas propriedades de manuseio e uma redução substancial nos custos de transporte e armazenamento (Mani et al., 2006).

A biomassa pode ser densificada através de vários processos, tais como o enfardamento, a peletização, a extrusão e a briquetagem (Tumuluru et al., 2010); porém, a peletização e a briquetagem são atualmente as tecnologias mais comuns e mais utilizadas (Muazu et al., 2017).

A peletização é um processo físico que permite à biomassa aumentar a sua massa volúmica a granel, aumentando assim a sua energia específica volumétrica, através da aplicação de pressão mecânica e de condições de temperatura adequadas. O material obtido por este processo, os péletes, apresentam um baixo teor de humidade, um tamanho e forma regulares e uma mais elevada massa volúmica a granel (Mani et al., 2006). Estes biocombustíveis apresentam uma forma cilíndrica com diâmetros típicos entre os 6 e os 10 mm (Loo & Koppejan, 2008).

2.4.1 Etapas da peletização

O processo típico de produção de péletes encontra-se dividido em três principais etapas: o pré-tratamento da matéria-prima, a produção dos péletes (peletização) e o pós-tratamento dos péletes. A Figura 2.16 ilustra, esquematicamente, um processo industrial de produção de péletes.



Figura 2.16 - Esquema do processo de produção de péletes. Adaptado de: Obernberger & Thek (2010).

O pré-tratamento da matéria-prima é dependente das condições iniciais em que esta se encontra. Caso seja necessário, é primeiramente efetuada uma limpeza do material para remoção de eventuais materiais contaminantes, só depois sendo seguida do seu destroçamento e secagem (Obernberger & Thek, 2010).

O pós-tratamento consiste no arrefecimento dos péletes, na remoção de finos obtidos durante a peletização e no posterior embalamento e distribuição.

2.4.1.1 Secagem

Como referido anteriormente, o teor de humidade da biomassa pode apresentar grandes alterações que dependem, fundamentalmente, do tipo de material, da colheita, do método de armazenamento e da sua duração (Loo & Koppejan, 2008). Os valores típicos de

humidade (bh) encontrados na biomassa rondam os 70 % (Muazu et al., 2017). Assim, a secagem da matéria-prima torna-se uma etapa primordial na produção de péletes, pois afeta significativamente a qualidade do produto final (Nunes et al., 2013).

O teor de humidade afeta seriamente o processo de fabricação: por um lado, se a matéria-prima se encontrar demasiado seca, a superfície das partículas pode carbonizar e os ligantes acabam por se queimar antes do processo de densificação ser concluído; por outro, se a matéria-prima apresentar uma elevada humidade, haverá dificuldade em evaporar a água e os péletes terão um aumento de volume, o que os tornará mecanicamente mais fracos (Loo & Koppejan, 2008).

De acordo com a literatura, a matéria-prima tipicamente utilizada na produção de péletes deve apresentar um teor de humidade, na base húmida, entre 9 e 12 %, sendo que acima de 15 % torna-se bastante difícil a sua peletização (Bergström et al., 2008; Hansen et al., 2009).

A secagem de qualquer tipo de biomassa pode ser realizada de duas formas distintas: através da secagem natural, colocando o material a secar em empilhamentos soltos que são regularmente mexidos, ou então de forma forçada, através de secadores tubulares ou de tapetes (Oberberger & Thek, 2010). A secagem natural acarretará evidentemente menores custos, o que tornará a produção destes biocombustíveis menos dispendiosa; será, não obstante, muito consumidora de tempo.

2.4.1.2 Destroçamento

Geralmente, a matéria-prima utilizada na produção de péletes apresenta grandes dimensões relativamente à massa, necessitando de uma redução e homogeneização que, na maioria das vezes, é realizada por um moinho de martelos (Loo & Koppejan, 2008). Para a produção de péletes com diâmetro médio de 6 mm (que é atualmente o tamanho mais utilizado no setor doméstico), o diâmetro de partícula da matéria-prima não deve exceder os 4 mm (Bergström et al., 2008; Oberberger & Thek, 2010).

2.4.1.3 Acondicionamento

Por vezes, a matéria-prima imediatamente antes do processo de densificação não se encontra com o teor de humidade desejado para esse processo, sendo necessária a adição de água. Para além disso, também poderão ser utilizados outros aditivos biológicos que permitirão uma melhor ligação do material durante o processo de densificação (Oberberger & Thek, 2010; Nunes et al., 2013). Esta etapa na produção de péletes nem sempre é empregue.

2.4.1.4 Peletização

A peletização é uma tecnologia proveniente da indústria da alimentação animal (Oberberger & Thek, 2010) e é efetuada recorrendo a uma máquina peletizadora, que

pode ser do tipo anel ou do tipo plana (Loo & Koppejan, 2008), Figura 2.17. O processo consiste na compressão da matéria-prima sobre uma matriz perfurada, com o auxílio de rolos.

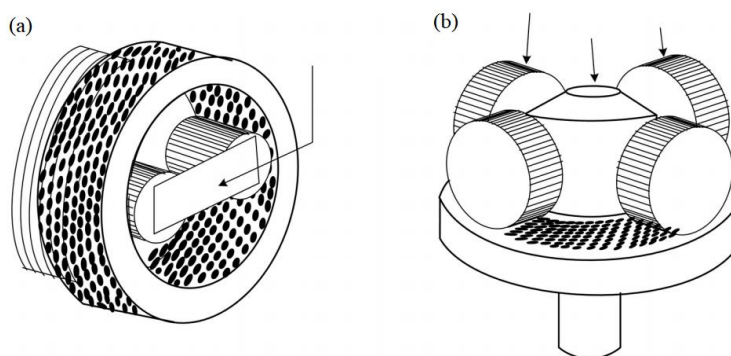


Figura 2.17 - Peletizadora do tipo anel (a) e do tipo plana (b) (Loo & Koppejan, 2008).

Os péletes produzidos terão as dimensões definidas pela furação da matriz da peletizadora (Grover & Mishra, 1996).

Os dois tipos de peletizadora, anel ou plana, diferem apenas na posição da matriz e dos rolos. No primeiro caso, a matriz possui uma forma de anel com furos passantes e no seu interior encontram-se rolos fixos que comprimem a matéria-prima; no segundo tipo de matriz, a matriz plana, a matéria-prima, ao cair por gravidade sobre a matriz, é arrastada pelo movimento de rotação dos rolos e forçada a passar pelos furos passantes da matriz (Grover & Mishra, 1996; Obernberger & Thek, 2010).

2.4.1.5 Arrefecimento

Durante a densificação, devido ao atrito gerado entre a matéria-prima e os componentes da peletizadora (rolos e matriz), tem lugar um aumento de temperatura (Bergström et al., 2008). Em média, no final do processo de peletização a temperatura dos péletes pode variar entre 80 e 130 °C (Obernberger & Thek, 2010), pelo que se torna essencial um arrefecimento cuidadoso para garantir uma alta durabilidade dos péletes então produzidos (Loo & Koppejan, 2008). Este processo pode ser efetuado naturalmente, por convecção natural, ou forçadamente, através de ventiladores. Quando efetuado naturalmente, evitam-se os custos de energia associados ao processo de ventilação.

2.4.1.6 Remoção de finos e embalamento

Depois de arrefecidos, os péletes são peneirados, com recurso a crivos, para remoção dos finos, sendo posteriormente embalados. A nível industrial, os péletes são usualmente embalados em sacos de 15 kg, para consumo doméstico, ou em *big bags*, para maiores consumos (Nunes et al., 2013). Para consumos mais elevados, os péletes são transportados a granel em contentores apropriados (Monteiro et al., 2012).

2.4.2 O mercado dos péletes

O mercado dos péletes começou a desenvolver-se há pouco mais de uma década e, desde então, a sua produção tem vindo a aumentar continuamente. De acordo com as últimas estatísticas publicadas pela *Bioenergy Europe* (BE, 2022), a produção mundial de péletes em 2021 teve um crescimento de 6,8 % relativamente ao ano transato. A Figura 2.18 ilustra a evolução da produção mundial de péletes entre 2004 e 2021. Como se pode verificar, nos últimos anos, os 27 Estados Membros da União Europeia têm sido os principais produtores de péletes no mundo, apesar do período de estagnação pelo qual passaram entre 2015 e 2016.

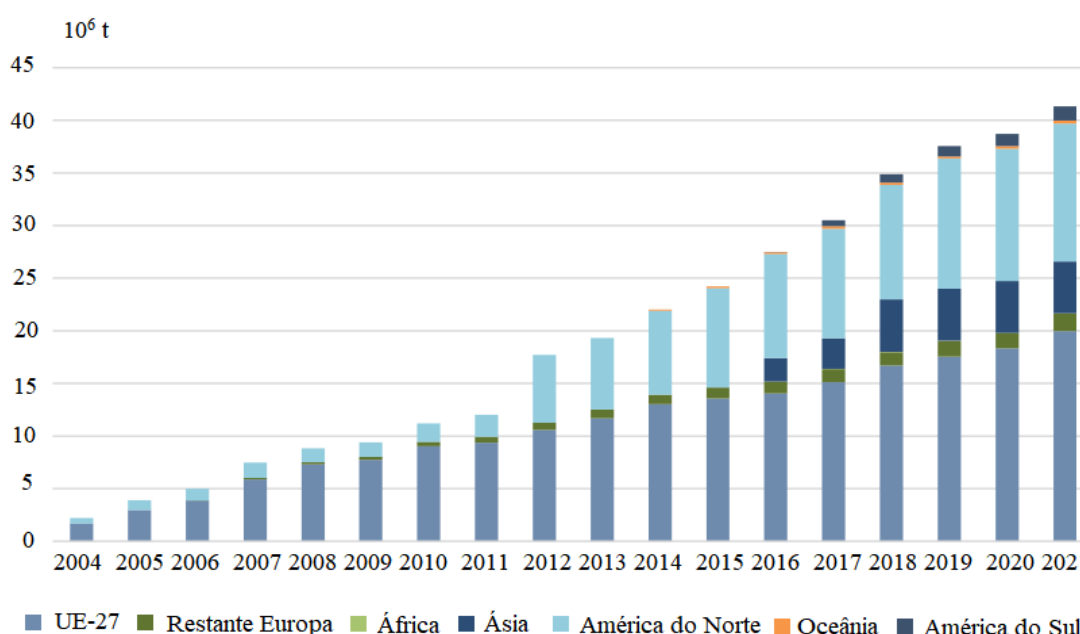


Figura 2.18 - Evolução da produção de péletes no mundo. Adaptado de: BE (2022).

Também nos últimos anos, a América do Sul, a Ásia e Oceânia e o resto da Europa têm apresentado um crescimento significativo na produção de péletes. Em 2021, a União Europeia e a América do Norte foram responsáveis, respetivamente, por 48,3 e 31,7 % da produção mundial de péletes, sendo a Polónia o país que apresentou um maior crescimento, 38 %. A Lituânia e o Canadá também apresentaram um crescimento significativo, 32 e 15 %, respetivamente (BE, 2022).

Atualmente, os principais produtores mundiais de péletes são a Alemanha, a Letónia e a Suécia, com uma produção anual de 3,4, 2,1 e 1,9 milhões de toneladas, respetivamente. No total, a Europa foi responsável pela produção, em 2021, de 21,6 milhões de toneladas de péletes (BE, 2022).

Relativamente ao consumo mundial de péletes, entre 2020 e 2021, verificou-se um aumento de 16 %, o que correspondeu a um incremento de 6,5 milhões de toneladas. Em 2021, o consumo mundial de péletes foi cerca de 45,7 milhões de toneladas (BE, 2022).

Como se pode observar na Figura 2.19, os 27 Estados Membros da União Europeia são os principais consumidores de péletes, com um consumo, em 2021, de aproximadamente 24,5 milhões de toneladas, o que representa 52 % do consumo mundial (BE, 2022); este aumento de 18 %, relativamente a 2020, foi o maior registado até então.

Na União Europeia, o setor comercial e residencial é responsável pelo maior consumo de péletes. No mundo, a tendência é análoga e, em 2021, o consumo de péletes no setor comercial e residencial representou 51 % do consumo total (BE, 2022).

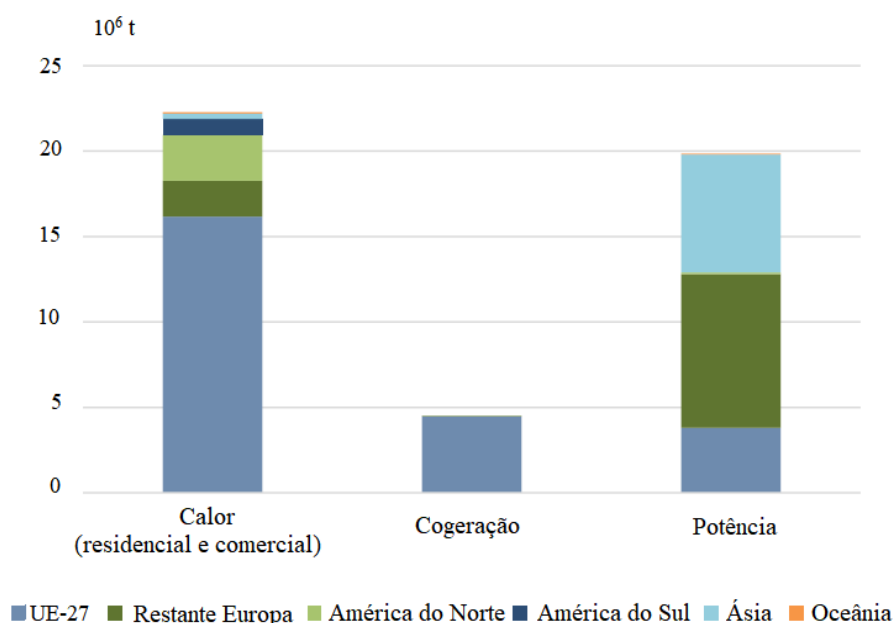


Figura 2.19 - Consumo de péletes no mundo por tipo de aplicação final. Adaptado de: BE (2022).

Ainda em 2021, o consumo residencial e comercial de péletes foi liderado pela Itália; já o Reino Unido foi o principal consumidor de péletes a nível industrial. Dentro da Europa, também a Alemanha e a França são grandes consumidores de péletes no setor residencial e comercial (BE, 2022).

Em 2021, bem como nos últimos anos, o consumo de péletes na União Europeia foi superior à sua capacidade de produção, pelo que parte dos péletes consumidos são importados de outros países, como os Estados Unidos da América, o Canadá e a Rússia (BE, 2022). Porém, em 2022, devido às sanções impostas pela União Europeia à Rússia, as importações de péletes deste país estão a sofrer um impacto significativo.

Em Portugal, a indústria de produção de péletes começou a desenvolver-se com maior relevância em 2005 (Monteiro et al., 2012). Nessa altura, o consumo interno era praticamente nulo e a grande maioria dos péletes produzidos eram exportados para o centro e norte da Europa. Contudo, rapidamente se verificou um desenvolvimento e crescimento do mercado interno (Nunes et al., 2021).

De acordo com o relatório efetuado pela Associação Sistema Terrestre Sustentável (ZERO), Portugal produziu, em 2021, aproximadamente 815 000 toneladas de péletes, dos quais 63 % foram exportados para o Reino Unido, Espanha, Dinamarca e Holanda; 37 % da produção de péletes foi para consumo interno (ZERO, 2022). Para manter a produção foram necessários 1,5 milhões de toneladas de madeira (ZERO, 2022), sendo previsível que indústria de produção de péletes tenha gasto um quinto do consumo total de madeira de pinho em 2021 (ZERO, 2022).

A Figura 2.20 ilustra a evolução da produção de péletes em Portugal, nos últimos 6 anos, bem como os principais mercados de Portugal em 2021.

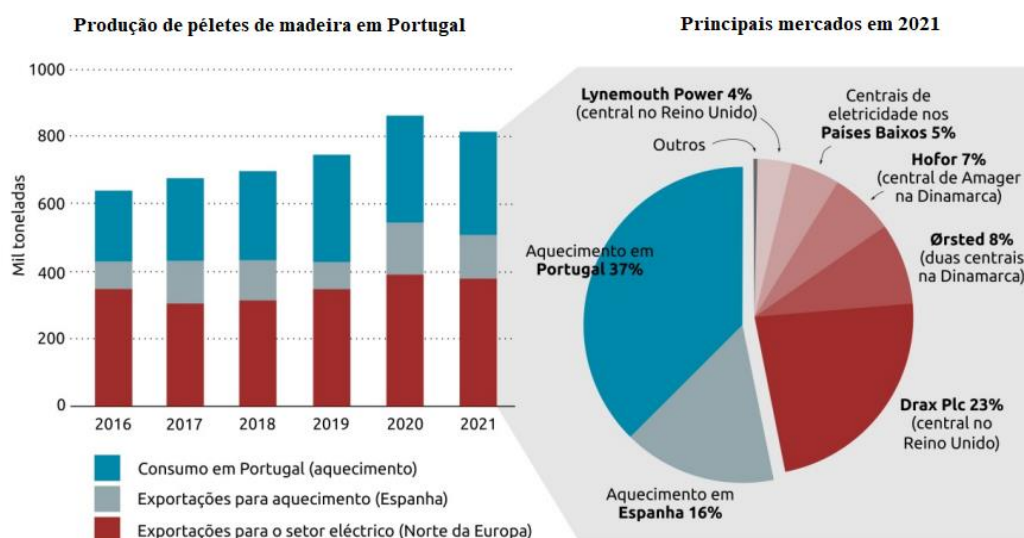


Figura 2.20 - Produção de péletes em Portugal e principais mercados em 2021 (ZERO, 2022).

No final de 2021 encontravam-se totalmente operacionais 26 fábricas de péletes, com uma capacidade instalada de 1,7 milhões de toneladas por ano, o que corresponde a uma necessidade de matéria-prima de 3 milhões de toneladas (ZERO, 2022). As previsões apontam para um aumento significativo da produção de péletes em Portugal, uma vez que se prevê a entrada em funcionamento de duas novas fábricas e a reativação de uma terceira; no total, a capacidade produção aumentará cerca de 50 % durante o presente ano (ZERO, 2022).

O pinheiro-bravo continua a ser a espécie predileta na produção de péletes em Portugal: 25 % do consumo total de pinho provém dos subprodutos de serração, sendo os restantes 75 % obtidos de rolaria de pinho extraída diretamente das florestas (ZERO, 2022).

Como referido precedentemente, a área de floresta ocupada pelo pinheiro-bravo tem sofrido um declínio acentuado ao longo dos últimos anos, o que leva a preocupações de disponibilidade desta matéria-prima, não só para a indústria de produção de péletes, mas também para as restantes indústrias ligadas ao setor florestal.

De acordo com o Centro PINUS (2022), a indústria de produção de péletes é a terceira maior consumidora de pinheiro-bravo do país, depois da serração e das indústrias de painéis e papel de embalagem. Estas indústrias têm efetivamente um défice de matéria-prima; estima-se que, em 2021, a madeira disponível na floresta para corte representou apenas 57 % do consumo industrial, sendo este desequilíbrio compensado com a importação de madeira.

2.5 Tecnologias de conversão da biomassa

A biomassa pode ser convertida em energia, térmica ou elétrica, ou utilizada para a produção de biocombustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. Esta conversão é realizada, sobretudo, através de tecnologias de conversão bioquímicas ou termoquímicas (Loo & Koppejan, 2008). A extração, uma conversão físico-química, é uma terceira tecnologia utilizada na produção de biodiesel (McKendry, 2002b). De acordo com Ferreira et al. (2009), a conversão termoquímica é mais adequada para biomassas herbáceas de baixa humidade; já a conversão bioquímica é apropriada quando as matérias-primas são materiais herbáceos de elevada humidade, culturas marinhas ou estrumes.

2.5.1 Conversão bioquímica

A conversão bioquímica da biomassa ocorre através de processos biológicos e químicos que permitem a sua transformação em outros biocombustíveis. Nas tecnologias de conversão bioquímica da biomassa estão incluídos os processos de fermentação, para produção de bioetanol, e o processo de digestão anaeróbia, utilizado na produção de biogás (Loo & Koppejan, 2008).

2.5.1.1 Fermentação

A fermentação é o processo mais utilizado na produção de combustíveis líquidos, nomeadamente de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (Almeida, 2020). O bioetanol é produzido pela fermentação de açúcares, amidos ou biomassa celulósica (Demirbas, 2005b), sendo a cana-de-açúcar umas das culturas mais utilizadas (Ferreira et al., 2009). O processo envolve micro-organismos, fungos, bactérias ou leveduras, que permitem a metabolização dos compostos orgânicos em álcoois, ácidos orgânicos, dióxido de carbono e um resíduo sólido (Almeida, 2020).

2.5.1.2 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia tem como principal produto um biogás, produzido por ação bacteriana num ambiente anaeróbio (McKendry, 2002b). O gás obtido no processo é uma mistura constituída por metano e dióxido de carbono e com pequenas quantidades de outros gases, nomeadamente ácido sulfídrico (H_2S) e hidrogénio (H_2) (McKendry, 2002b;

Almeida, 2020). O biogás obtido pode ser utilizado diretamente em motores e turbinas a gás (McKendry, 2002b).

Esta tecnologia de conversão encontra-se bem desenvolvida e são, atualmente, comercializados e utilizados diversos sistemas em larga escala (Ferreira et al., 2017).

2.5.2 Conversão físico-química

A conversão físico-química ou extração é um processo que permite a produção de um óleo vegetal, um biocombustível líquido, através da compressão e esmagamento de sementes de biomassas e diferentes matérias vegetais (McKendry, 2002b; Almeida, 2020). A extração mais conhecida é designada por transesterificação e permite a produção do biodiesel (Ferreira et al., 2009).

2.5.3 Conversão termoquímica

Relativamente à conversão termoquímica, estão disponíveis quatro tipos de tecnologias distintas: a pirólise, a gasificação, a liquefação e a combustão. Como se pode verificar pela Figura 2.21, com estas tecnologias de conversão obtém-se energia sob a forma de carvão, de combustíveis líquidos, gasosos e de calor.

Entre outros fatores, a escolha do processo de conversão a utilizar irá depender do tipo e da quantidade de biomassa disponível, do combustível final pretendido e das possibilidades económicas do mercado ou do consumidor (Saidur et al., 2011).

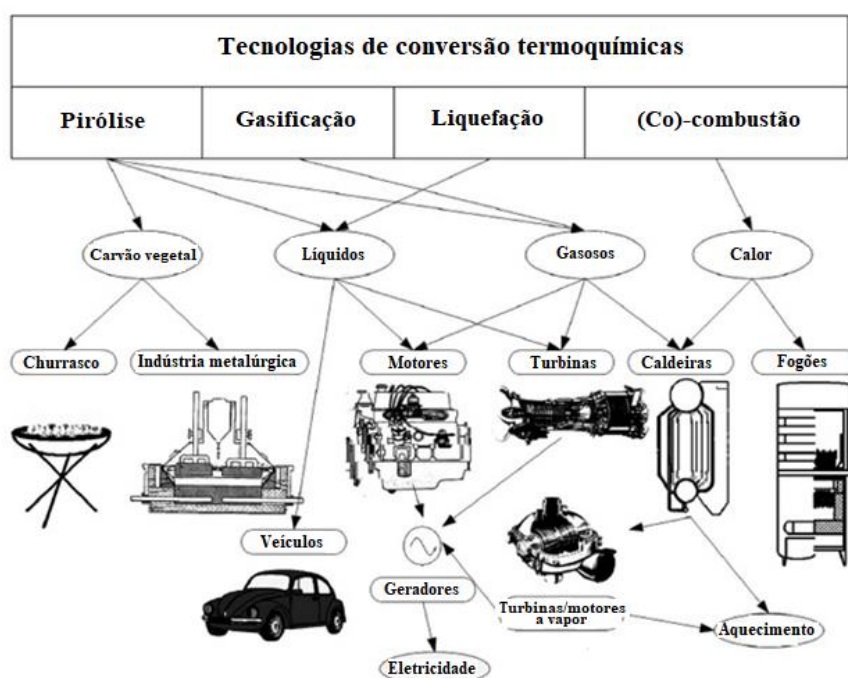


Figura 2.21 - Processos de conversão termoquímicos. Adaptado de: Loo & Koppejan (2008).

2.5.3.1 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que permite a conversão da biomassa em três compostos distintos, um sólido (biocarvão), um líquido (bio-óleo) e um gasoso (gás de produção). Este processo termoquímico é realizado em atmosfera inerte, sem a presença de oxigénio, a cerca de 500 °C (McKendry, 2002b; Faaij, 2006).

Dependendo da rampa de aquecimento e do tempo de residência da biomassa, a pirólise pode ser dividida em três tipos: a pirólise lenta (convencional), a pirólise rápida e a pirólise *flash* (Kan et al., 2016; Shen et al., 2016).

A pirólise lenta, também designada por carbonização, é o processo que permite a obtenção de carvão vegetal. Esta pirólise é efetuada a temperaturas relativamente baixas (300 a 700 °C), com altos tempos de residência, e permite a utilização de partículas com uma ampla gama de tamanhos (5 a 50 mm) (Kan et al., 2016).

A pirólise rápida, utilizada na produção de biocombustíveis líquidos, envolve taxas de aquecimento muito elevadas ($> 10\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) e baixos tempos de residência (0,5-10 s), habitualmente inferiores a 2 segundos (Kan et al., 2016). Este processo é tipicamente realizado a 500 °C e, devido à elevada taxa de aquecimento, a biomassa deve apresentar pequenas dimensões (Bridgwater et al., 1999).

Para condições de operação mais rígidas, isto é, taxas de aquecimento mais elevadas e tempos de residência mais curtos (inferiores a 0,5 segundos), a pirólise é designada por pirólise *flash* (Kan et al., 2016).

2.5.3.2 Gasificação

A gasificação é realizada a elevadas temperaturas, entre os 800 e os 900 °C, com oxidação parcial da biomassa (McKendry, 2002b), através de um agente oxidante exterior. Obtém-se deste processo termoquímico um combustível gasoso, de elevado potencial energético, designado por gás de produção (Almeida, 2020), que contém principalmente CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos (Loo & Koppejan, 2008).

2.5.3.3 Liquefação

A liquefação direta é uma tecnologia que permite, igualmente, a conversão da biomassa num combustível líquido; o processo é realizado a baixas temperaturas (250 a 350 °C) e elevadas pressões (100 a 200 bar) (Loo & Koppejan, 2008). As macromoléculas presentes na biomassa são decompostas em moléculas leves na presença de um catalisador adequado (Demirbas, 2000). Em comparação com a pirólise, a liquefação tem como produto final um bio-óleo com maior poder calorífico e menor teor de oxigénio (Loo & Koppejan, 2008).

2.5.3.4 Combustão

A combustão é o processo de conversão termoquímico da biomassa que será estudado neste trabalho e, por esse motivo, a sua caracterização é feita em maior detalhe, enquanto as restantes tecnologias de conversão foram apenas caracterizadas de forma sucinta.

Para Coelho e Costa (2012) a combustão é um fenómeno muito vulgar, mas paralelamente de difícil explicação em poucas palavras. Diversos autores definem combustão como sendo uma reação rápida que é acompanhada pela libertação de calor e luz (Chomiak, 1990; Turns, 2000). De acordo com Borman e Ragland (1998), a combustão provém da cinética da reação química, que permite a conversão de energia química em energia sensível. Os fenómenos presentes num processo de combustão são do domínio da Química, da Termodinâmica e da Aerodinâmica (Pinho, 2011).

Uma grande parcela da energia utilizada nos transportes e na produção de energia elétrica e térmica provém da queima dos diversos combustíveis disponíveis. Apesar das previsões, e diversos constrangimentos supervenientes, apontarem para uma diminuição da relevância deste fenómeno, estima-se que durante as próximas décadas a combustão continuará a ser o processo de conversão de energia mais utilizado (Coelho & Costa, 2012).

Relativamente à biomassa, a combustão é seguramente o processo mais direto e mais utilizado na sua conversão; contudo, este envolve uma elevada complexidade devido aos aspetos físicos e químicos envolvidos. A combustão depende tanto das propriedades do combustível, quanto da sua aplicação (Quaak et al., 1999; Ryu et al., 2006). Em comparação com os combustíveis fósseis, a combustão da biomassa torna-se mais complicada, uma vez que este combustível possui uma composição física e química mais complexa, resultando numa menor eficiência de queima (Tabarés et al., 2000). Grande parte das propriedades da biomassa descritas na secção 2.2.1 afetam o seu desempenho como combustível (McGowan et al., 2009). O processo de combustão da biomassa ocorre numa sequência de diversas fases distintas: ignição, secagem, pirólise e combustão do resíduo sólido carbonoso. A combustão pode ser efetuada de forma contínua, onde o combustível é alimentado continuamente, ou em cargas de partículas ou partículas isoladas (Loo & Koppejan, 2008). O primeiro caso utiliza-se sobretudo no estudo das emissões de poluentes; já o segundo é usado quando se pretende obter os parâmetros controladores das reações químicas (Pinho, 1984).

A Figura 2.22 ilustra qualitativamente a variação de volume de uma pequena partícula de biomassa ao longo do seu processo de combustão.

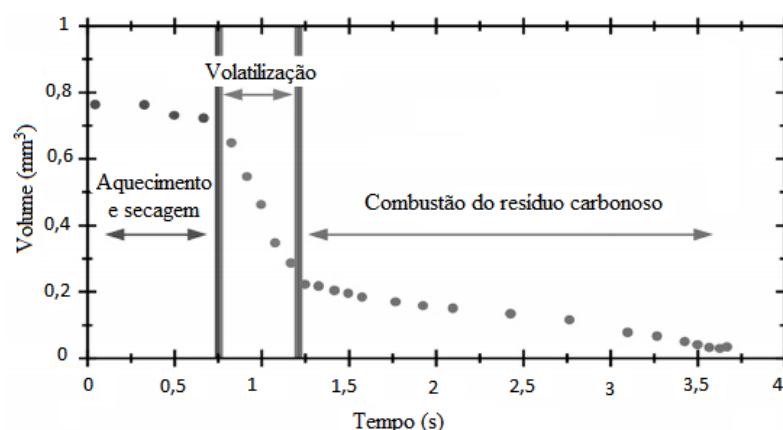


Figura 2.22 - Evolução do processo de combustão de uma partícula de biomassa. Adaptado de: Loo & Koppejan (2008).

O processo de combustão da biomassa é iniciado com a sua ignição. Logo de seguida, o calor produzido pelas reações de combustão permite que a água contida na biomassa evapore e, conseqüentemente, a sua temperatura aumenta; segue-se então a fase da volatilização, onde são libertadas as espécies voláteis contidas na biomassa. Estas duas etapas serão sempre dependentes do tipo de biomassa e do processo de combustão (Loo & Koppejan, 2008). A libertação de água, mas sobretudo de voláteis, leva a uma intensa perda de massa. Terminada a volatilização, inicia-se a combustão do resíduo sólido carbonoso. No tempo total de queima da partícula, a queima do resíduo sólido carbonoso é responsável pela maior parcela (Varunkumar et al., 2011). No final do processo de combustão restam as cinzas, que são a fração inorgânica da biomassa (Quaak et al., 1999; Loo & Koppejan, 2008).

De seguida serão caracterizadas detalhadamente as etapas do processo de combustão da biomassa referidas precedentemente.

Há duas formas distintas segundo as quais pode ter lugar a ignição duma mistura combustível/comburente: ou espontânea ou forçada. A ignição espontânea é um processo pouco habitual e ocorre sem a ação de qualquer agente exterior à mistura (Coelho & Costa, 2012). Normalmente, a combustão é iniciada por meio da aplicação de uma fonte calor externa. Assim, uma pequena parte da mistura, a que satisfaz as condições ideais de temperatura, pressão e proporção, entra em combustão e as reações de combustão podem então propagar-se por todo o volume da mistura (Pinho, 2011).

Quando uma dada quantidade de biomassa é colocada numa câmara onde a combustão está a decorrer, é primeiramente iniciada a fase de aquecimento. Este processo leva a um aumento da sua temperatura e permite a evaporação da água contida no material (Quaak et al., 1999). Sendo o aquecimento e a secagem processos endotérmicos, estes necessitarão da energia libertada na combustão, o que leva a uma redução da temperatura da câmara de combustão. A quantidade de energia necessária vai depender da sua humidade inicial, dimensões e propriedades do combustível. Quando a biomassa se

encontra demasiado húmida, a energia necessária para aquecer e, em seguida, vaporizar a água, é elevada e, como consequência, a temperatura da combustão torna-se inferior à necessária para assegurar a combustão (Loo & Koppejan, 2008; Coelho & Costa, 2012).

Após a secagem segue-se a volatilização e a combustão da matéria orgânica presente na biomassa. A evolução deste processo depende do tipo de biomassa, mas, em geral, a libertação da matéria volátil ocorre entre os 200 e os 500 °C (Loo & Koppejan, 2008). Devido ao elevado teor de matéria volátil que a biomassa apresenta, entre 80 e 85 %, a pirólise tem uma grande influência no processo de combustão (Nussbaumer, 2003). A quantidade e o tipo de produtos libertados dependem, entre outros fatores, do tipo de combustível, da temperatura, da pressão, da taxa de aquecimento e do tempo de reação (Loo & Koppejan, 2008). De um modo geral os produtos libertados são a água, o dióxido de carbono, o monóxido de carbono, hidrocarbonetos leves (sobretudo, metano), hidrogénio e alcatrões (Coelho & Costa, 2012).

Depois da libertação de todos os voláteis da biomassa obtém-se o resíduo sólido carbonoso. Este resíduo é constituído, essencialmente, por carbono e cinzas, com pequenas quantidades de azoto, oxigénio, hidrogénio e enxofre. No caso de partículas pequenas, o resíduo carbonoso tem normalmente uma forma esférica, podendo apresentar fissuras devido ao processo de pirólise. É também devido à pirólise que poderá ocorrer uma dilatação importante das partículas do resíduo carbonoso, resultando numa porosidade elevada (Coelho & Costa, 2012).

A queima de combustíveis tem como consequência direta, e inevitável, a emissão de poluentes para a atmosfera, o que contribui para a degradação ambiental. Muitas vezes, estas emissões são incrementadas devido a tecnologias de combustão obsoletas, a combustíveis de má qualidade e, também, à inadequada manutenção dos sistemas de combustão (Verma et al., 2013).

Os principais poluentes da biomassa podem ser agrupados em poluentes não queimados ou poluentes relativos a cada tipo de combustível (Khan et al., 2009); isto é, a formação dos poluentes pode ter como fonte a combustão incompleta (consequência do processo e equipamento de combustão), no primeiro caso, ou as propriedades do próprio combustível, no segundo (Werther et al., 2000).

Excluindo o dióxido de carbono (CO_2), os poluentes mais comuns são os hidrocarbonetos não queimados (HC), o monóxido de carbono (CO), os óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), os óxidos de azoto (NO, NO_2 e N_2O) e as partículas (fuligem e cenosferas) (Coelho & Costa, 2012). Os poluentes não queimados englobam o monóxido de carbono, os hidrocarbonetos e as partículas. Já os poluentes formados devido ao tipo de combustível, compreendem os óxidos de azoto, os óxidos de enxofre e as cinzas (Werther et al., 2000; Khan et al., 2009).

2.6 Tecnologias de queima de combustíveis sólidos

Os combustíveis podem ser convertidos em energia por meio de diferentes equipamentos de combustão, nomeadamente motores de combustão interna, câmaras de combustão de turbinas a gás, fornos, caldeiras e incineradoras (Coelho & Costa, 2012). O estado físico do combustível irá condicionar a escolha do equipamento utilizado na sua conversão (Lackner et al., 2013).

Num sistema de queima de combustíveis sólidos a fornalha é um dos componentes de maior importância. Atualmente, os sistemas de queima em grelha são a principal tecnologia usada na combustão de biocombustíveis sólidos de pequena escala (Thunman & Leckner, 2001; Johansson et al., 2007). A Figura 2.23 ilustra as diferentes tecnologias utilizadas na combustão de biomassa: combustão em leito fixo, em leito fluidizado borbulhante, em leito fluidizado circulante e combustão por pulverização.

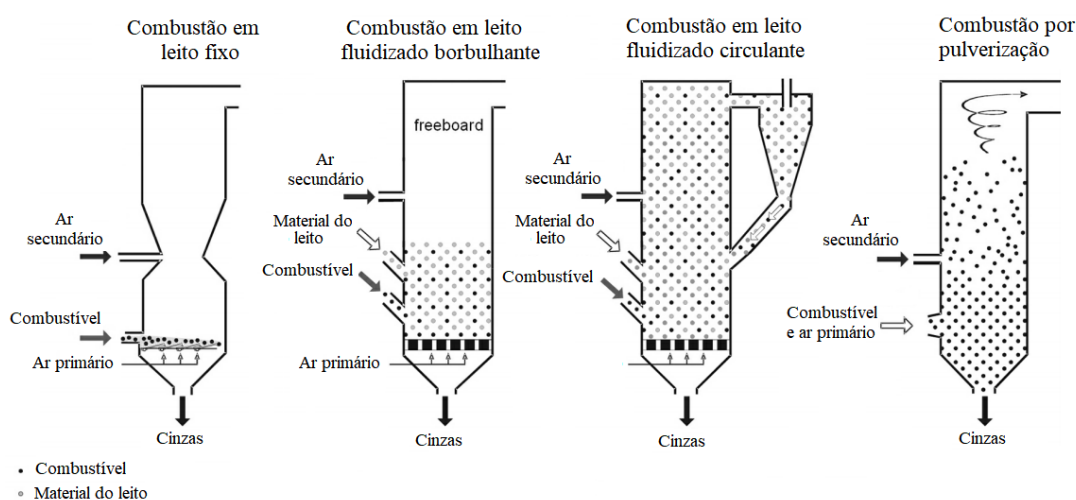


Figura 2.23 - Esquema de diferentes tecnologias de queima de biomassa. Adaptado de: Loo & Koppejan (2008).

Estes sistemas de combustão são igualmente apropriados para a queima de outros combustíveis sólidos, nomeadamente carvão.

Na queima em leito fixo, o ar primário é introduzido pela zona inferior da grelha, onde se encontra o combustível, e é aí que ocorre a secagem, a volatilização e a combustão do resíduo sólido carbonoso. Os voláteis são queimados acima do leito, após a injeção de ar secundário (Loo & Koppejan, 2008).

Na tecnologia em leito fluidizado o combustível é oxidado no seio de um leito constituído por um material inerte. Dependendo da velocidade de operação, o leito pode ser designado por leito fluidizado borbulhante ou leito fluidizado circulante (Oka, 2004; Loo & Koppejan, 2008).

Na queima em suspensão, o combustível, constituído por pequenas partículas, é pulverizado juntamente com o oxidante para a câmara de combustão. A queima do

combustível ocorre em suspensão, a velocidades elevadas, e não há nenhum material inerte no leito (Oka, 2004; Loo & Koppejan, 2008).

Neste trabalho utilizou-se especificamente a tecnologia de combustão em leito fixo e a tecnologia de leito fluidizado borbulhante; por esse motivo, estas duas tecnologias serão abordadas de seguida, com mais detalhe.

2.6.1 Combustão em leito fixo

De um modo geral, um leito fixo é constituído por um aglomerado de partículas empilhadas e distribuídas aleatoriamente (Delgado, 2002). Como já referido anteriormente, a combustão em leitos fixos, sobretudo a tipologia mais simples, é o sistema mais comum na conversão termoquímica da biomassa em aplicações de pequena escala, normalmente aplicada a salamandras, fogões a lenha ou caldeiras a péletes (Duffy, 2012).

A combustão em leito fixo apresenta algumas variantes, nomeadamente a tecnologia em grelha fixa, móvel, rotativa e vibratória; a seleção do tipo de grelha irá depender, de entre outros fatores, do tipo de combustível utilizado (Loo & Koppejan, 2008). O posicionamento da grelha pode, nas diversas configurações, ser horizontal ou inclinado.

O sistema de combustão em grelha permite queimar uma ampla gama de combustíveis, com diferentes propriedades e teores de humidade. Embora esta tecnologia seja utilizada há muitos anos, o seu estudo ainda é de elevada importância, uma vez que as informações disponíveis durante a queima de combustíveis sólidos são ainda insuficientes (Yin et al., 2008). A queima em grelha tem alguma flexibilidade relativamente às variações da qualidade do combustível, mas tem uma resposta lenta quanto às mudanças de carga e apresenta, como principal desvantagem, o difícil controlo da combustão (Broek et al., 1996). Estas tecnologias, particularmente a grelha fixa e móvel, não são apropriadas para queima de misturas de combustíveis, devido à dificuldade em garantir uma boa homogeneização dos mesmos ao longo da grelha; apenas as variantes em grelha vibratória e grelha rotativa possibilitarão uma melhor mistura dos combustíveis (Loo & Koppejan, 2008).

Nos sistemas industriais de combustão em grelha o combustível é transportado, desde o depósito de armazenamento até à fornalha, por correias ou tapetes transportadores. O combustível queima ao longo da grelha, particularmente o resíduo sólido carbonoso, sendo o comburente introduzido pela parte inferior da câmara de combustão; a matéria volátil é, posteriormente, queimada acima do leito fixo, sendo necessário a utilização de ar secundário (Coelho & Costa, 2012).

Esta tecnologia de combustão pode ainda ser classificada de acordo com as direções do fluxo de combustível e da corrente de gases de combustão. Se a chama evoluir na mesma direção que o fluxo de alimentação do combustível, o sistema é designado por co-corrente ou equicorrente; se a chama evoluir no sentido oposto, designa-se por combustão

em contracorrente; quando a tiragem dos gases de combustão ocorre no centro da fornalha, a combustão em grelha é denominada por fluxo cruzado (Loo & Koppejan, 2008).

A tecnologia em grelha fixa é geralmente utilizada em caldeiras de pequenas potências e o combustível é queimado num leito onde a grelha se encontra fixa no espaço (Williams et al., 2000). O combustível e o ar primário devem ser distribuídos uniformemente ao longo da grelha e o transporte do combustível deve ser o mais suave e homogêneo possível, para evitar a formação de cinzas volantes e partículas não queimadas (Loo & Koppejan, 2008). Apesar de comum, a combustão em leito fixo é complexa e de difícil controlo, sendo um processo de combustão influenciado por uma série significativa de parâmetros (Duffy, 2012).

Já na combustão em grelha móvel, o combustível é queimado ao longo de uma grelha que apresenta um movimento cíclico (Williams et al., 2000). As grelhas móveis são indicadas para a queima em contínuo, pois o combustível pode ser alimentado numa extremidade da grelha e as cinzas removidas na outra (Duffy, 2012). Esta tecnologia permite um melhor controlo do processo de combustão e eficiência da queima de carbono, possibilitando ainda a co-combustão, ou combustão combinada, e a utilização de combustíveis com humidade e teor de carbono variáveis (Yin et al., 2008; Lin et al., 2009).

A combustão em grelha móvel tem sido fortemente utilizada em instalações de incineração na China (Xia et al., 2020). Das mais de 570 000 caldeiras industriais aí existentes, mais de 60 % são sistemas que utilizam grelha móvel (Chen et al., 2017). Apesar da elevada aplicabilidade destes sistemas de queima, ainda existem problemas durante o processo de combustão, nomeadamente a eficácia da queima do combustível e da mistura (combustível/comburente) no leito (Lin et al., 2009).

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos diversos trabalhos relativos à conversão termoquímica de diferentes biomassas em leitos fixos, que pretendem, sobretudo, minimizar as emissões de poluentes resultante deste processo e aumentar a sua eficiência térmica.

Van der Lans et al. (2000) desenvolveram um modelo matemático para a combustão de palha em leito fixo ou móvel, por escoamento cruzado, sendo o objetivo a otimização das suas condições de operação. O modelo foi validado com ensaios laboratoriais realizados num queimador vertical em leito fixo; foram monitorizadas as temperaturas em várias posições do reator, analisados os gases de combustão e determinada a velocidade de propagação da frente de chama. Os autores verificaram que o comportamento do modelo foi razoável, mas que seria necessário um desenvolvimento adicional.

Thunman e Leckner (2001) estudaram a combustão de partículas de madeira em leito fixo, em co-corrente e contracorrente, e desenvolveram um modelo generalizado para a queima de combustíveis sólidos. Os autores compararam as diferentes fases da combustão (ignição, secagem, pirólise e combustão do resíduo sólido carbonoso) nos dois regimes e constataram que os resultados obtidos pelo modelo estão de acordo com os disponíveis na literatura.

Zhou et al. (2005) desenvolveram um modelo heterogêneo transiente 1D para combustão de palha num leito fixo; o modelo permite conhecer a estrutura da frente de chama e verificar, através de simulação, se alguns parâmetros de combustão estão de acordo com as medições realizadas.

Ryu et al. (2006) queimaram quatro combustíveis distintos, salgueiro, pinho, *miscanthus* e resíduos sólidos urbanos, em leito fixo, em condições de defeito de ar. Foram analisadas as curvas de temperatura, composição dos gases de combustão e perda de massa dos combustíveis, tendo sido variado o caudal mássico de oxidante. A composição elementar das cinzas foi também analisada, o que explicou os aglomerados de cinza formados durante a combustão do *miscanthus*.

Khor et al. (2007) trabalharam no estudo da combustão da palha. Os autores avaliaram as características da combustão de três culturas herbáceas em relação à velocidade de propagação da frente de chama, taxa de queima, perda de massa e razão de equivalência.

Liang et al. (2008) avaliaram a influência do teor de humidade de resíduos sólidos urbanos na sua combustão em leito fixo, num reator laboratorial, através da medição da temperatura de queima, da velocidade de frente de chama, da perda de massa e da análise dos gases de combustão. Um aumento do teor de humidade do combustível traduziu-se num atraso do processo de secagem e ignição e, consequentemente, numa diminuição da temperatura do leito, da velocidade de propagação da frente de chama e da taxa de queima. O comportamento das emissões de CO e CO₂ foi inversamente proporcional ao teor de humidade do combustível e as concentrações de metano foram superiores na zona mais alta do leito devido ao sentido de propagação da chama.

Porteiro et al. (2010) estudaram a queima de oito biomassas num reator cilíndrico em leito fixo, em regime de contracorrente, e determinaram experimentalmente a velocidade de propagação da frente de chama. Os autores verificaram que o caudal mássico de ar é o parâmetro que apresenta uma maior influência na velocidade de propagação da frente de chama. As maiores velocidades de propagação de frente de chama foram obtidas em condições de defeito de ar. Relativamente à composição dos combustíveis, o teor de humidade e teor de cinzas apresentaram um efeito significativo sobre a velocidade de propagação da frente de chama.

Collazo et al. (2012) apresentaram um modelo 3D para a simulação de sistemas de combustão de biomassa em leito fixo que considera duas zonas principais, o leito e a superfície livre. Os resultados obtidos com o modelo desenvolvido foram muito

semelhantes aos dados experimentais conseguidos. Contudo, as suposições feitas pelos autores limitam sua aplicação a outros estudos.

Mahmoudi et al. (2015) utilizaram um modelo numérico, o Método dos Elementos Discretos Estendidos, para prever o comportamento da combustão (secagem, pirólise e combustão do resíduo sólido carbonoso) de lascas de madeira em leito fixo. Paralelamente, foi também realizado um estudo experimental num reator em leito fixo, onde foram medidas as variações da temperatura ao longo do processo de combustão, bem como a perda de massa, que permitiram a validação do modelo utilizado. A comparação entre os resultados experimentais e os numéricos validou o modelo.

Okekunle et al. (2016) utilizaram a tecnologia de leito fixo para estudar a conversão da casca da mandioca em bio-óleo, gás e carvão. O trabalho concluiu que os produtos da pirólise obtidos dependem da temperatura de operação do leito fixo.

Caposciutti et al. (2017) também estudaram a combustão de biomassa numa caldeira de leito fixo, tendo concluído que as emissões de gases e o comportamento da temperatura são altamente influenciados pela relação entre o caudal de alimentação de ar primário e secundário.

Jancauskas e Buinevicius (2020) analisaram as emissões de poluentes (CO, NO, NO₂, SO₂, H₂S, O₂ e partículas) resultantes da queima em grelha de três biocombustíveis. Foram analisadas as emissões de poluentes numa caldeira laboratorial de 20 kW e em duas caldeiras industriais de 4 e 8 MW. Os resultados demonstraram elevadas oscilações nas emissões de poluentes durante os processos de combustão, que se relacionaram com o próprio movimento da grelha; durante o seu movimento, parte do leito de combustível é desagregado e, por vezes, até misturado com outras camadas de combustível, o que afeta as emissões de poluentes.

Tanui et al. (2020) analisaram a influência do empilhamento das partículas na oxidação de madeira em leito fixo. Através de um modelo computacional, os autores modelaram o processo de combustão que foi, posteriormente, validado através de ensaios experimentais realizados em leito fixo. Os ensaios foram realizados com diferentes madeiras, de diferentes formas e tamanhos, o que possibilitou a existência duma ampla gama de porosidades do leito de partículas. Os autores verificaram que a porosidade afeta as condições de queima e os limites de inflamabilidade; um aumento da porosidade do leito de partículas levou a um aumento da velocidade de propagação da frente de chama e da taxa de queima e a uma diminuição do tempo de ignição. A porosidade do leito indicada como ótima foi de 0,71.

Kipngetich et al. (2022) estudaram os efeitos do caudal mássico de ar, quantidade de aglutinantes e tamanho de partículas de briquetes carbonizados na sua combustão em leito fixo. Foram ainda obtidos modelos que permitiram prever a velocidade de propagação de chama, a taxa de queima, a espessura da zona de reação, a temperatura máxima de chama e o tempo de ignição. Os autores verificaram que o caudal mássico de ar influenciou todas

as propriedades da combustão estudadas. Também a quantidade de aglutinante, utilizada na produção dos briquetes, influenciou o processo de combustão. Um aumento da porção dessa substância traduziu-se numa diminuição da velocidade de propagação da chama, da temperatura de chama, da espessura da zona de reação e da taxa de queima; já o tempo de ignição foi afetado positivamente. Quanto ao tamanho das partículas, a sua influência na velocidade de propagação de chama e na taxa de queima foi insignificante.

As informações atuais relativas à combustão de carvão vegetal em leito fixo, sobretudo móvel, são ainda insuficientes e claramente precisam de continuar a ser desbravadas. Nos meados dos anos setenta, Kanury (1975) apresentou um modelo de combustão de carvão aplicado a reatores de leito fixo. O autor assumiu que a combustão do carbono ocorria apenas por difusão pura; contudo, esta teoria não é sustentada por trabalhos mais recentes. Baseado neste modelo, Pinho et al. (2014), numa primeira análise teórico-prática que desembocou no presente trabalho, desenvolveram um modelo matemático de combustão de carvão em leito fixo, onde os fenómenos cinéticos são considerados. Este é o modelo de queima em leito fixo utilizado no presente trabalho, que será desenvolvido com algum detalhe no Capítulo 3.

2.6.2 Combustão em leito fluidizado

Genericamente, um leito fluidizado é constituído por um reservatório com um fundo perfurado que permite a distribuição tendencialmente homogênea de um fluido, que pode ser um gás ou um líquido. O reservatório contém um leito de inertes que, ao ser atravessado pelo fluido, com uma determinada velocidade, fluidiza, isto é, o leito de partículas adquire propriedades semelhantes às de um fluido (Kunii & Levenspiel, 1991; Pereira, 2012). Esta velocidade, designada por velocidade mínima de fluidização, deverá ser suficiente para que a força de arrasto iguale o peso das partículas (Paiva, 2001). Dependendo da velocidade do fluido e do tipo de partículas, o leito apresentará diferentes regimes de fluidização, como se pode verificar na Figura 2.24.

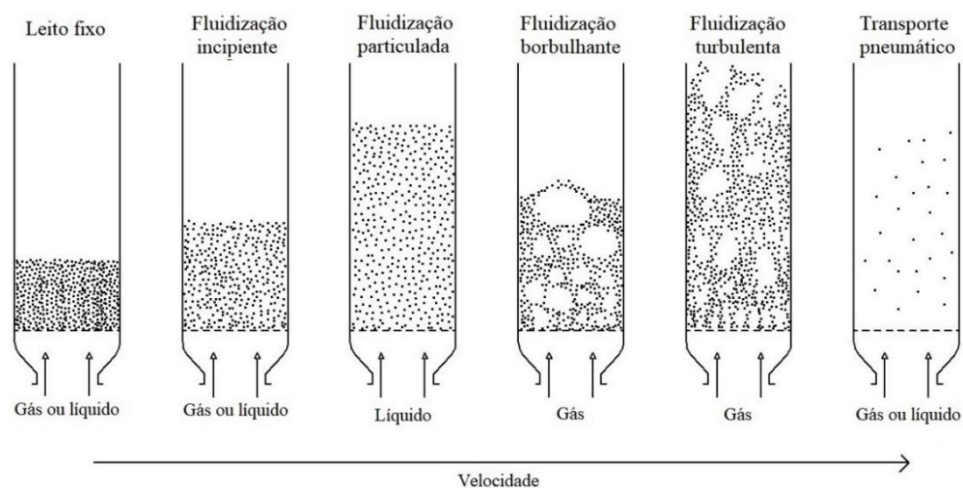


Figura 2.24 - Regimes de fluidização. Adaptado de: Kunii e Levenspiel (1991).

Quando um leito de partículas é atravessado por um fluido a uma velocidade baixa, o suficiente para que a força de arrasto não seja superior ao seu próprio peso, as partículas não sofrem qualquer movimentação e o fluido apenas escoar através dos espaços vazios existentes entre elas. Este regime é designado por leito fixo. Se a velocidade do fluido aumentar progressivamente, haverá um instante em que todas as partículas passarão a estar suspensas na corrente do fluido e o seu peso será suportado pela força de arrasto; neste ponto crítico atinge-se a velocidade mínima de fluidização e o regime denomina-se por fluidização incipiente (Kunii & Levenspiel, 1991; Paiva, 2001; Pereira, 2012). Quando a velocidade se torna superior à velocidade do estado de fluidização incipiente, o leito poderá ter comportamentos distintos, dependendo do fluido utilizado. Se o fluido for um líquido, haverá uma expansão suave e progressiva do leito, sem heterogeneidades; este regime é definido por leito fluidizado particulado (Kunii & Levenspiel, 1991). Se o fluido for um gás, o leito torna-se instável e agitado, havendo formação de bolhas de gás no seu interior; as bolhas coalescem e crescem à medida que sobem em direção à superfície livre do leito, onde acabam por rebentar. Neste regime de fluidização, designado por leito fluidizado borbulhante, não existe uma expansão significativa do leito (Kunii & Levenspiel, 1991; Paiva, 2001; Pereira, 2012). Um aumento da velocidade do fluido poderá levar a uma situação de fluidização turbulenta, onde se observa uma grande agitação do leito e, eventualmente, algum arrastamento. Um novo incremento na velocidade do fluido levará a um regime de transporte pneumático, onde as partículas são arrastadas para fora do leito (Kunii & Levenspiel, 1991).

Os leitos fluidizados são utilizados em diversas aplicações de engenharia, nomeadamente: gaseificação de carvão e resíduos sólidos, reações de síntese, secagem de sólidos, combustão e incineração, entre outros (Paiva, 2001).

A aplicação dos leitos fluidizados na combustão teve início na década de setenta na queima de resíduos (Koornneef et al., 2007). Esta tecnologia de combustão revelou-se apropriada para a queima de combustíveis de fraca qualidade, com alto teor de cinzas e baixo poder calorífico, nomeadamente biomassas e resíduos (Oka, 2004; Saidur et al., 2011; Coelho & Costa, 2012).

Num sistema de combustão em leito fluidizado, o combustível é queimado no interior de um leito, constituído por material inerte, que usualmente é areia. A câmara de combustão é ainda composta por um distribuidor de ar perfurado, que permite a repartição do ar de combustão por todo o leito. O ar é injetado a velocidades suficientes que permitam a fluidização do leito, ou seja, o movimento permanente do material inerte e do combustível, sem que estes sejam arrastados para fora do sistema de combustão (Borman & Ragland, 1998; Coelho & Costa, 2012).

A utilização de caldeiras em leito fluidizado permite ultrapassar algumas das grandes limitações dos sistemas de queima em leito fixo ou por pulverização, nomeadamente a redução das emissões de óxidos de azoto e óxidos de enxofre e a possibilidade de

utilização de combustíveis com teores de humidade e de cinzas muito variados (Borman & Ragland, 1998; Oka, 2004). Estes sistemas de combustão são mais flexíveis que os leitos fixos, permitindo uma distribuição de temperaturas mais uniforme e uma maior área de contacto gás/sólido, garantindo assim os baixos níveis de poluentes (Broek et al., 1996; Obernberger, 1998; Khan et al., 2009). Apesar da combustão em leito fluidizado apresentar uma eficiência térmica superior, os custos de investimento e manutenção são inferiores nos sistemas de combustão em leito fixo (Duffy, 2012).

O leito fluidizado tem sido apontado como um sistema de queima promissor, devido à elevada eficiência e baixo impacto ambiental (Scala et al., 2003). As principais desvantagens apontadas a este sistema de combustão são, em geral, a necessidade de um elevado excesso de ar e a grande probabilidade de elutriação de cinzas e areia, ou de outro material integrante do leito (Oka, 2004).

Com a evolução da tecnologia dos leitos fluidizados foram desenvolvidos dois tipos, primeiro o leito fluidizado borbulhante (LFB) e, posteriormente, devido à necessidade em se aumentarem as capacidades das instalações, o leito fluidizado circulante (LFC) (Koornneef et al., 2007).

Apesar de ambos os sistemas de combustão apresentarem o mesmo princípio de funcionamento, o design e os parâmetros da instalação são distintos: a temperatura de operação, a velocidade de fluidização, o tipo de combustível (tamanho e o teor de humidade) e o excesso de ar são alguns desses parâmetros que diferenciam estas duas tecnologias (Koornneef et al., 2007). O LFB trabalha com temperaturas de combustão inferiores, habitualmente entre 760 e 870 °C, sendo a velocidade de fluidização também inferior (até 3 m/s), quando comparada com o LFC. A tecnologia de LFB é mais flexível, pois permite a queima de partículas de maior tamanho (até 50 mm) e com maior teor de humidade; nos sistemas mais modernos esta vertente do leito fluidizado permite queimas com defeito de ar (Koornneef et al., 2007; Loo & Koppejan, 2008). O LFB é a tecnologia mais adequada para aplicações industriais de menor potência e que utilizem como combustíveis resíduos sólidos (Koornneef et al., 2007).

A tecnologia de combustão em LFC opera a temperaturas superiores, entre 800 e 900 °C, e apenas permite a queima de partículas de menor tamanho, até 25 mm (Koornneef et al., 2007). Relativamente à velocidade de fluidização, sendo o LFC um leito fluidizado rápido, a velocidade de fluidização utilizada pode ser bastante elevada (entre 3 e 10 m/s) (Kunii & Levenspiel, 1991). A combustão em leito fluidizado circulante supera a eficiência e as emissões de enxofre obtidas pela combustão em leito fluidizado borbulhante (Koornneef et al., 2007).

Os leitos fluidizados podem ainda ser classificados como atmosféricos ou pressurizados, dependendo da pressão a que operam (Basu, 2006).

Os leitos fluidizados atmosféricos, como a própria denominação sugere, operam à pressão atmosférica e são utilizados na produção de vapor ou calor, de combustíveis

líquidos e gasosos e na carbonização de carvão (Pinho, 1984). Os leitos fluidizados pressurizados trabalham a pressões absolutas entre 6 e 10 bar e, comparativamente aos leitos atmosféricos, permitem maiores taxas de transferência de calor (Pinho, 1984), e menores emissões de poluentes (Wang et al., 2022), nomeadamente de óxidos de azoto; as elevadas pressões de funcionamento aceleram a oxidação do monóxido de carbono, possibilitando o funcionamento do leito a temperaturas inferiores (Pinho, 1984). As elevadas pressões permitem ainda a obtenção de energia suficiente para alimentar uma turbina a gás (Williams et al., 2000).

Um dos primeiros estudos, teórico e experimental, que modelou a combustão de partículas de carvão em leito fluidizado, foi publicado em 1973 (Avedesian & Davidson, 1973). Os autores consideraram que a queima de partículas de carvão é apenas controlada pela difusão e os efeitos cinéticos são ignorados. Muitos autores, como Basu et al. (1975), Campbell e Davidson (1975), Chakraborty e Howard (1978), Ross (1979), Tomeczek (1979), Jung e Stanmore (1980), Roscoe et al. (1980) e Ross et al. (1981), estudaram, desde então, os processos físicos e químicos que ocorrem durante a combustão em leito fluidizado de partículas de carbono (Pinho, 1984; Pereira, 2012).

Algumas questões e incertezas a respeito do modelo de Avedesian e Davidson (1973) foram posteriormente discutidas, tendo surgido evoluções em relação ao modelo original. Ross e Davidson (1982) propuseram três modelos para queima de partículas de carvão em leito fluidizado. O primeiro modelo foi uma alteração do modelo de Avedesian e Davidson (1973) e considera que a concentração de CO_2 é finita junto à superfície da partícula (Modelo I). Relativamente aos outros dois modelos, um considera que o CO produzido é queimado imediatamente a CO_2 , à superfície da partícula (Modelo II), e o outro considera que o CO produzido é oxidado longe da partícula, já na fase densa (Modelo III). Os autores concluíram que para partículas pequenas, até 1 mm, a queima de CO ocorre longe das suas partículas, na fase densa, e a reação é controlada essencialmente pela cinética. Já para partículas com tamanhos superiores a 1 mm, a queima do CO ocorre junto à superfície e o controlo da reação é difusivo.

Jung e La Nauze (1983) queimaram partículas de coque de petróleo, com diâmetros compreendidos entre 3 e 13 mm, num leito fluidizado a 900 °C e verificaram que a taxa de queima era controlada pela difusão do oxigénio desde a fase densa até à superfície da partícula. Os autores assumiram que a oxidação do CO ocorria próximo da superfície da partícula de coque e, para esse pressuposto, os números de Sherwood foram determinados.

La Nauze et al. (1984) apresentaram uma teoria para prever a transferência de massa através de um leito fluidizado de pequenas partículas para uma partícula maior. Os números de Sherwood obtidos pela correlação estavam de acordo com os obtidos por

Jung e La Nauze (1983) em ensaios experimentais de queima de coque de petróleo em leito fluidizado.

Pinho e Guedes de Carvalho (1984) estudaram a queima de cargas de coque num leito fluidizado a 900 °C e utilizaram como gás de fluidização ar e misturas de ar e azoto, previamente aquecido. Os autores determinaram as taxas instantâneas de combustão e os tempos de queima das cargas de coque e compararam os resultados obtidos com a teoria disponível, tendo detetado algumas anomalias que entenderam ser resultado da fragmentação das partículas.

Durão et al. (1990) determinaram o tempo de queima de carvões, com elevado teor de cinzas, num leito fluidizado entre os 700 e os 900 °C, com velocidades de fluidização entre 3,7 e 6,2 U_{mf} . A combustão dos carvões foi influenciada pela temperatura do leito e pelo tamanho das partículas; a 900 °C a reação de combustão foi controlada sobretudo pela difusão e a influência da cinética aumentou significativamente com a diminuição da temperatura do leito.

Guedes de Carvalho et al. (1991) queimaram partículas de coque e carvão em leito fluidizado a 950 °C. Para as condições testadas, o controlo da combustão foi difusivo e os dados obtidos suportaram a teoria da oxidação de CO na fase densa. Os autores compararam ainda os resultados experimentais obtidos com duas teorias sobre a transferência de massa: La Nauze et al. (1984) e Coelho e Guedes de Carvalho (1988). A teoria de Coelho e Guedes de Carvalho (1988), adaptada a leitos fluidizados, revelou estar em concordância com os valores experimentais obtidos neste estudo.

Adánez et al. (1994), baseados na medição do tempo de queima de cargas de carvão em leito fluidizado, propuseram um procedimento para a obtenção da taxa de combustão de sete carvões distintos. Os valores obtidos para o fator pré-exponencial e energia de ativação encontraram-se de acordo com o previsto.

Mota e Campos (1995) propuseram uma teoria para descrever a combustão de coque, com elevado teor de cinzas, em leito fluidizado de areia a 950 °C. Os ensaios foram realizados com partículas com diâmetro inicial de 5 mm. Os autores consideraram as partículas de coque como sendo um núcleo rodeado de uma camada de cinzas aglutinadas e determinaram os parâmetros que caracterizavam a transferência de massa de O₂ da fase densa para a superfície das cinzas e desta para o núcleo da partícula.

Hayhurst e Parmar (1998) queimaram esferas de grafite não porosa em leito fluidizado com temperaturas compreendidas entre os 727 e os 1127 °C. A temperatura das partículas foi medida continuamente através de um termopar introduzido nas partículas de grafite. Os autores constataram que o CO queimava a CO₂ próximo da partícula nos ensaios realizados à temperatura do leito mais elevada, isto é, a 1127 °C; a temperaturas mais baixas, 727 °C, o CO difundia-se e queimava a CO₂ nas bolhas.

Adánez et al. (2001) analisaram a reatividade de cinco tipos de carvões vegetais em leito fluidizado a quatro temperaturas distintas, entre 750 e 900 °C, utilizando um método

que combinou a medição dos tempos de queima completa e a análise termogravimétrica. Os carvões apresentaram energias de ativação em torno dos 70 kJ/mol, que se encontram de acordo com a literatura.

Scala e Salatino (2002) apresentaram um modelo para caracterização da queima em leito fluidizado borbulhante de combustíveis com elevado teor de voláteis, através da avaliação dos perfis de queima e de temperatura ao longo do leito. Os autores dividiram o leito em três seções distintas: a fase densa, a região de rebentamento de bolhas e a superfície livre. O modelo contabilizou os fenómenos de fragmentação e desgaste de partículas durante o processo de combustão.

Dennis et al. (2005) estudaram a queima de carvões obtidos de lamas de esgoto em leito fluidizado; o leito era constituído por areia de sílica (355-425 μm) e o reator era um tubo de quartzo. Os autores verificaram que o controlo da reação foi difusivo e o número de Sherwood aumentou com o diâmetro das partículas de carvão.

Santos e Junior (2008) estudaram a distribuição da biomassa num leito fluidizado borbulhante. Os ensaios foram realizados a frio num leito com paredes transparentes de secção retangular, o que permitiu o estudo da distribuição da biomassa durante o processo. Os autores constataram que as partículas maiores estavam distribuídas pelas bolhas, na zona de rebentamento e na fase de emulsão; já as partículas menores, apresentaram uma melhor distribuição no leito. O aumento da velocidade superficial do gás também permitiu uma melhor distribuição das partículas pelo leito. Foram, ainda, realizados ensaios de combustão para a determinação da taxa de queima e do regime de controlo da reação.

Rangel e Pinho (2011), através de um modelo de combustão baseado na teoria de fluidização em duas fases, determinaram os parâmetros cinéticos e difusivos da queima de cargas de partículas de carvões de pinheiro manso e sobreiro, comerciais e recarbonizados, em leito fluidizado borbulhante. Os autores utilizaram temperaturas do leito de 600, 700 e 750 $^{\circ}\text{C}$ e as partículas de carvão apresentavam tamanhos compreendidos entre 1,8 e 3,6 mm. Neste estudo foram propostas correlações para a determinação da constante da taxa de reação em função da temperatura, baseadas na correlação de Arrhenius.

Ramos et al. (2012) determinaram os dados cinéticos e difusivos que caracterizavam a queima em leito fluidizado borbulhante de oito carvões vegetais de origem brasileira. Os ensaios foram realizados a 750 e 850 $^{\circ}\text{C}$ com dois gases de fluidização distintos: ar e uma mistura de oxigénio e azoto 10:90 % (v/v). O facto de terem utilizado espécies arbustivas com elevada quantidade de casca incrementou o teor de matérias inorgânicas nos carvões, o que impossibilitou a sua queima a temperaturas superiores devido à aglomeração do leito.

Tomé et al. (2012) analisaram a temperatura de queima de partículas de vários carvões vegetais de origem africana em leito fluidizado borbulhante para temperaturas do leito de

750, 820 e 900 °C. Os autores verificaram que a temperatura das partículas aumentava ao longo do processo de combustão e, quando comparada com a temperatura calculada, os valores eram semelhantes.

Pereira e Pinho (2013) estudaram a queima em leito fluidizado de cargas de quatro carvões vegetais: azinho, eucalipto, pinho e sobreiro. Os autores determinaram os parâmetros controladores da reação dos carvões vegetais a 750, 850 e 900 °C e verificaram que o carvão mais reativo foi o de pinho, seguido dos de azinho, sobreiro e eucalipto.

Salinero et al. (2017) avaliaram a influência do uso de termopares na medição da temperatura de partículas de carvão durante a sua queima em leito fluidizado e verificaram que a temperatura e o consumo da superfície das partículas de carvão são afetados com a acoplação de termopares às partículas. Os autores sugerem outros métodos, nomeadamente a pirometria com câmara digital, sempre que sejam necessárias medições mais precisas.

Morin et al. (2018) estudaram a cinética da combustão de carvão de faia em leito fluidizado a baixas temperaturas, 603, 623 e 643 K, e verificaram que o carvão reage com o oxigénio para formar CO que é oxidado junto à partícula.

Salinero et al. (2018) analisaram experimentalmente a variação da temperatura de combustão com o movimento de uma partícula de carvão durante a sua queima em leito fluidizado e verificaram que as oscilações na temperatura do leito ocorrem centésimos de segundo depois da partícula alterar a sua posição. Foi ainda proposto pelos autores um modelo que permite descrever a variação de temperatura esperada durante um processo de combustão, bem como o tempo de queima.

Li et al. (2019) estudaram a combustão de carvão de lenhina em leito fluidizado, utilizando três gases de fluidização diferentes: ar, uma mistura de O₂ e H₂O e uma mistura de O₂ e CO₂. Como esperado, com o aumento da temperatura do leito e da concentração de oxigénio, verificou-se uma diminuição do tempo de queima e um aumento da taxa de reação. A energia de ativação obtida para os carvões de lenhina foi inferior nos ensaios realizados com o ar como gás de fluidização e superior nas experiências que utilizaram a mistura de oxigénio e dióxido de carbono.

Marques et al. (2019) determinaram os dados cinéticos e difusivos da queima de cargas de carvão obtidos pela carbonização de péletes constituídos por misturas lenhosas; os ensaios foram realizados num leito fluidizado borbulhante entre 700 e 900 °C. Os autores depararam-se com alguns comportamentos anormais na variação da resistência global da reação em função da temperatura, que foram clarificados com análises SEM. Estas análises efetuadas às cinzas dos carvões revelaram a perda de alguns componentes inorgânicos dos carvões, que atuariam como catalisadores das reações.

Moreira et al. (2020) queimaram cargas de carvões vegetais, obtidos a partir de resíduos de videira e kiwi, em leito fluidizado borbulhante a 750 e 900 °C, tendo

verificado que a combustão era cineticamente controlada. O fator pré-exponencial e a energia de ativação obtidos foram análogos aos obtidos em estudos similares.

Também Mateus et al. (2021) utilizaram carvões vegetais obtidos de resíduos de videira e kiwi, juntamente com carvões de tojo, na combustão em leito fluidizado borbulhante. Os ensaios de cargas foram realizados a 4 temperaturas de leito distintas: 750, 820, 850 e 920 °C. Da análise da resistência global à combustão, os autores obtiveram informações relativas ao controlo da reação; os carvões de resíduos de kiwi e videira apresentaram um controlo misto; já a combustão dos carvões de tojo foi puramente difusiva.

Xu et al. (2021) carbonizaram, a 800 °C e numa atmosfera de azoto, resíduos de amido e de bambu. Os carvões foram, posteriormente, queimados entre 600 e 800 °C, num leito microfluidizado, tendo sido igualmente realizadas análises termogravimétricas. Os resultados indicaram que o carvão de resíduos de bambu é duas vezes mais reativo do que o carvão de resíduos de amido. Relativamente ao controlo da reação, o processo de combustão passou do controlo cinético para o controlo difusivo aos 700 °C, para os carvões de resíduos de amido, e aos 650 °C para os carvões de resíduos de bambu.

É do conhecimento geral que a elutriação de finos não queimados, que ocorre durante a queima de partículas em leito fluidizado, tem uma grande influência na eficiência da combustão. Grande parte dessa elutriação poderá ser estimulada por fenómenos de fragmentação que ocorrem, quer no momento da introdução das partículas combustíveis no leito fluidizado, quer ao longo do processo de combustão.

A fragmentação das partículas depende das propriedades físicas e químicas do próprio carvão, mas também da temperatura do leito e do tempo de residência (Gajewski & Kosowska, 2005).

Os primeiros estudos de fragmentação em leitos fluidizados realizaram-se sobretudo na queima de carvões minerais ou de coques produzidos a partir deste tipo de carvões e, em alguns casos, surgiram durante a análise destas queimas ou na tentativa de se explicarem anomalias, face aos modelos postulados, que ocorriam nesses processos (Pinho & Guedes de Carvalho, 1984). Durante a fragmentação, as partículas dividem-se em partículas de menor tamanho, o que se traduz num aumento da área superficial disponível para a reação de combustão (Pinho, 2006). Este fenómeno leva a interpretações erradas quanto à análise da variação da resistência global à combustão.

Durante um processo de combustão em leito fluidizado, para além do aumento do número de partículas na carga, ocorre igualmente elutriação de finos, não só pela fragmentação, mas, sobretudo, devido à abrasão, que resulta das colisões das partículas de combustível entre si, entre o material inerte do leito e entre ambos e as paredes do reator (Arena et al., 1984; Chirone et al., 1985). De acordo com Arena et al. (1984), a

abrasão, quando comparada com a fragmentação, leva à obtenção de fragmentos menores que, facilmente, são elutriados.

Chirone et al. (1989) avaliaram a fragmentação secundária na queima de carvões em leito fluidizado. Os ensaios foram realizados com dois carvões distintos, com diferentes tamanhos de partículas e com diferentes concentrações de oxigénio no gás de fluidização. Os autores verificaram que a fragmentação secundária apenas tem uma influência significativa na queima em leito fluidizado se ocorrer na fase inicial do processo.

Mota et al. (1994) estudaram a influência da distribuição de partículas na combustão de cargas de carvão em leito fluidizado. Esta condição pode ser consequência do processo de fragmentação sofrido por uma carga de tamanho uniforme. Os autores verificaram que o tempo de queima das cargas depende da distribuição de tamanho das partículas, sendo independente do caudal de ar de fluidização e da massa total da carga, para controlos difusivos; em situações de cargas constituídas por partículas pequenas, em que o controlo é cinético, o tempo de queima não depende da distribuição de tamanho das partículas. Num caso de fragmentação, a massa total da carga irá permanecer constante, mas as perdas por elutriação serão fomentadas devido à existência de menores partículas na carga (Pinho, 2006), o que se traduzirá num aumento da taxa de reação e uma falsa diminuição da resistência global à combustão.

Scala et al. (2000) analisaram a combinação dos fenómenos de fragmentação, primária e secundária, e do desgaste por abrasão na combustão em leito fluidizado de um carvão vegetal, através da determinação das taxas de conversão e de elutriação de carbono. Comparativamente ao desgaste por abrasão, o processo de fragmentação levou a uma maior produção de finos de carbono.

De acordo com Zhang et al. (2002), foram desenvolvidos e analisados, ao longo dos últimos anos, vários estudos sobre a fragmentação, o que levou à classificação deste fenómeno físico em dois tipos: fragmentação primária e fragmentação secundária. A fragmentação primária é devida aos choques térmicos que ocorrem no momento em que as partículas são introduzidas no leito fluidizado e, também, a tensões térmicas causadas por um aumento de pressão da matéria volátil contida nas partículas. Já a fragmentação secundária é o resultado da estrutura interna das próprias partículas. Assim, este segundo tipo de fragmentação é causado principalmente pelos choques físicos que ocorrem entre partículas de carvão durante o seu processo de combustão (Zhang et al., 2002; Rangel & Pinho, 2010).

Scala e Chirone (2004) avaliaram a fragmentação, primária e secundária, e a abrasão sofrida durante a queima de onze tipos de combustíveis sólidos em leito fluidizado; também Gajewski e Kosowska (2005) estudaram o grau de fragmentação de nove carvões distintos. Ambos os estudos verificaram que nos combustíveis com maior teor de matéria volátil e porosidade a fragmentação era mais intensa, sobretudo a fragmentação

secundária. Este aspeto estará relacionado com a estrutura mais frágil, obtida após a volatilização das partículas.

Scala et al. (2006) caracterizaram a relevância da fragmentação na combustão em leito fluidizado de três biomassas distintas: casca de pinhão, caroço de azeitona e lasca de madeira. Os autores constataram que a fragmentação primária e secundária é muito dependente do tipo de carvão, nomeadamente da sua porosidade e propriedades mecânicas.

Pinho (2006) estudou a influência da fragmentação na taxa de reação de cargas de partículas em leito fluidizado e desenvolveu um modelo que possibilita a contabilização da fragmentação primária na determinação da resistência global da reação. A fragmentação primária sofrida pela queima em leito fluidizado de péletes oriundos de três biomassas distintas (lama de esgoto, madeira e palha) foi, também, analisada por Chirone et al. (2008). A avaliação consistiu na recolha das cargas de péletes, depois da sua volatilização num leito fluidizado com azoto, e sua observação, relativamente ao número, peso, tamanho e forma das partículas constituintes das cargas.

Rangel e Pinho (2010) estudaram a importância do fenómeno da fragmentação na combustão de carvão vegetal em leito fluidizado, através do método de combustão interrompida. Este método apresenta algumas desvantagens, particularmente o tempo necessário para sua realização e a sua elevada complexidade, como aliás se explica mais à frente. Os autores avaliaram o grau de fragmentação primária na queima de carvão de pinheiro-manso entre 600 e 750 °C e obtiveram uma razão de fragmentação média de 1,5.

Urciuolo et al. (2012) caracterizaram a volatilização e a combustão de pedaços de lamas provenientes de esgotos, tendo observado que a fragmentação de partículas ocorre, principalmente, durante a sua secagem e a volatilização, e não na fase da queima do resíduo carbonoso. Os autores constataram ainda que, para partículas menores, a fragmentação é insignificante.

Pereira e Pinho (2014) avaliaram a fragmentação de partículas de carvão vegetal durante a sua queima em leito fluidizado borbulhante a 850 °C. Os autores também utilizaram o método de combustão interrompida para a determinação da razão de fragmentação das partículas, que foi avaliada em duas situações distintas: interrupção da combustão imediatamente a seguir à introdução das partículas no leito e após 30 segundos da sua introdução. O grau de fragmentação obtido variou entre 1,11 e 1,24.

Litoun et al. (2019), no estudo da fragmentação primária na queima de biomassa lenhosa, concluíram que o aumento da temperatura de queima, entre os 800 e os 950 °C, e do tamanho inicial das partículas, intensifica a fragmentação durante o processo de volatilização da biomassa. Quanto à forma das partículas, os autores verificaram que as partículas mais alongadas favorecem a fragmentação, quando comparadas com partículas esféricas com o mesmo diâmetro equivalente.

Precedentemente foram mencionados alguns dos trabalhos de investigação desenvolvidos no âmbito das tecnologias de combustão da biomassa em leito fixo e leito fluidizado. Ainda que em menor quantidade, e utilizando outros processos de conversão da biomassa, também foram realizados estudos comparativos entre os diferentes sistemas de combustão, que seguidamente se apresentam.

Warnecke (2000) comparou a utilização de reatores de leito fluidizado (borbulhante e circulante) e de leito fixo na gaseificação de biomassa. O autor concluiu que cada tipo de reator tem as suas vantagens e inconvenientes e não há benefício significativo na utilização do leito fluidizado ou do reator em leito fixo neste processo termoquímico.

Jing et al. (2006) utilizaram reatores de leito fluidizado e de leito fixo na obtenção de gás de produção. Os autores realizaram um estudo comparativo entre os dois reatores na reformulação do metano com CO_2 e O_2 utilizando um catalisador $\text{Ni} / \text{MgO} - \text{SiO}_2$. A atividade e estabilidade do catalisador foram superiores no reator de leito fluidizado; também foi verificado que a fluidização possibilitou uma maior homogeneidade térmica do reator e inibiu a deposição de carbono.

Khajeh et al. (2014) utilizaram um reator tri-reformador de leito fluidizado para a obtenção de um gás de produção, que foi comparado com um reator tri-reformador de leito fixo. Durante o trabalho verificou-se que o reator de leito fluidizado permitiu uma maior conversão de metano, um maior consumo de dióxido de carbono e uma maior economia de energia, quando comparado com o reator de leito fixo.

A comparação entre o leito fluidizado e o leito fixo também foi realizada num processo de combustão de *looping* químico alimentado a carvão pressurizado num reator laboratorial (Zhang et al., 2014). Os autores concluíram que o leito fluidizado é provavelmente a melhor solução neste tipo de combustão, devido ao seu funcionamento estável a longo prazo; porém, o leito fixo apresentou algumas vantagens, nomeadamente o aumento da concentração de CO_2 e a conversão de carbono.

Zang et al. (2019) utilizaram dois gaseificadores diferentes, um com leito fluidizado e o outro com leito fixo, para produção de gás de produção através de resíduos de pneus. O estudo demonstrou que nesta situação a tecnologia de leito fluidizado tem um melhor desempenho comparativamente ao leito fixo. No entanto, a gaseificação de pneus utilizando o leito fixo foi economicamente mais atraente.

2.6.3 Influência dos componentes inorgânicos da biomassa

Diversos trabalhos de investigação têm sido realizados no estudo dos efeitos dos compostos inorgânicos na degradação térmica da biomassa (Safar et al., 2019). Distintos elementos, onde se incluem o silício (Si), o potássio (K), o sódio (Na), o enxofre (S), o cloro (Cl), o fósforo (P), o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) e o ferro (Fe), estão envolvidos em reações que levam à incrustação de cinzas e à formação de escórias (Jenkins et al., 1998; Jones et al., 2007). Para além disso, está demonstrado que alguns destes metais

inorgânicos podem atuar como catalisadores das reações térmicas da biomassa (Safar et al., 2019).

Dos metais alcalinos, o potássio é sem dúvida o elemento mais importante na biomassa, pois tem um papel importante no seu crescimento, tem uma influência significativa no comportamento das cinzas e atua como um catalisador nos processos de conversão termoquímicos (Jones et al., 2007; Safar et al., 2019). Também o cálcio é apontado por alguns autores (Carvalho et al., 2017) como tendo efeitos catalíticos nesses processos.

Fuentes et al. (2008) investigaram a influência de K, Ca, Mg, Fe e P na pirólise e combustão do salgueiro. Estes autores constataram que tanto o K como o P apresentavam um forte efeito catalisador na pirólise; já na combustão do carvão, todos os metais estudados atuaram como catalisadores, mas, em contrapartida, o P revelou ser um forte inibidor da combustão do carvão. Também Jones et al. (2007) realizaram estudos de combustão de salgueiro em chamas de metano-ar e verificaram que o K tem um efeito catalítico significativo.

Pereira e Pinho (2015), durante a combustão de carvão de azinho em leito fluidizado, detectaram anomalias na variação da resistência global da reação em função da temperatura. Face a este comportamento, realizaram análises termogravimétricas ao carvão e às respectivas cinzas, através da microscopia eletrônica de varrimento SEM/EDS. Os autores verificaram que se libertavam do carvão grandes quantidades de compostos inorgânicos, nomeadamente o potássio e o fósforo, que apresentam uma influência significativa na combustão.

Carvalho et al. (2017) avaliaram os efeitos do K e do Ca nas fases iniciais da combustão de uma partícula de biomassa isolada, concretamente de bagaço de uva. Os autores efetuaram a desmineralização das amostras de bagaço de uva e impregnaram-nas com K e Ca, verificando que o aumento das suas concentrações levou a uma diminuição do tempo de combustão dos voláteis. A impregnação de K proporcionou uma diminuição do tempo de atraso à ignição.

Zhang et al. (2018) estudaram o efeito do K, Na, Ca e Mg na combustão de serrim de pinho e de carvão betuminoso. Os autores verificaram que as amostras impregnadas apresentaram sempre um menor tempo de atraso à ignição, menor tempo de queima de voláteis e de resíduo carbonoso, mas uma temperatura de combustão mais elevada. Dos elementos químicos estudados, o K foi o que revelou um efeito catalítico superior.

Yi et al. (2018) estudaram os efeitos dos metais alcalinos e alcalinoterrosos na combustão de esterco de gado, tendo apurado que o potássio e o sódio potenciaram a fase de libertação de voláteis e, juntamente com o cálcio e o magnésio, também catalisaram a queima completa.

Como já se tinha referido atrás, Marques et al. (2019), em estudos da queima de cargas de carvões vegetais em leito fluidizado entre 700 e 900 °C, depararam-se com alguns

comportamentos anormais na variação da resistência global da reação em função da temperatura. Através de análises SEM, efetuadas às cinzas desses carvões, constataram a perda de alguns componentes inorgânicos que atuariam com catalisadores das reações de combustão.

Safar et al. (2019) constataram que o potássio pode facilitar os processos de conversão termoquímicos da biomassa, concretamente a pirólise e a torrefação, aumentando assim a eficiência na produção de carvão vegetal.

2.6.4 Inflamação da matéria volátil libertada na combustão de péletes

Como já referido no Capítulo 1, realizou-se durante este trabalho um estudo preliminar sobre a ignição dos voláteis libertados de seis tipos de péletes lenhosos, num queimador em grelha móvel.

O conhecimento do comportamento de ignição de biocombustíveis durante o seu manuseio, transporte e armazenamento é de elevada importância, a fim de se evitarem incidentes graves (Torrent et al., 2012). Ainda que a literatura relativa à caracterização da inflamação de péletes lenhosos seja inexistente, foram encontrados alguns estudos experimentais relativos à ignição de outros combustíveis, que seguidamente se referenciam.

Tognotti et al. (1989) determinaram experimentalmente a temperatura de ignição de um carvão sul-africano utilizando dois leitos cilíndricos distintos. Os dados obtidos foram comparados com modelos de ignição térmica.

Também Grokjaer et al. (2003) determinaram experimentalmente a temperatura de ignição de biomassas, concretamente de palha de trigo, a 21 % de oxigénio.

Ferrero et al. (2009) desenvolveram um modelo matemático que prevê o aquecimento de empilhamento de lascas de madeira a céu aberto, de modo a evitar a autoignição destes materiais durante o seu armazenamento. Os autores constataram que os processos microbiológicos são responsáveis pela maior libertação de calor na fase inicial do armazenamento.

Jones et al. (2015) avaliaram o risco de ignição de sete biomassas e classificaram-nas de acordo com o risco de ignição, através de parâmetros cinéticos. Estes autores constataram que tinha lugar uma combustão lenta e que apenas ocorria inflamação no resíduo carbonoso, não sendo observada a combustão dos voláteis libertados.

3 MODELOS DE QUEIMA

3.1 Modelo de queima em leito fluidizado

O modelo utilizado na análise da combustão em leito fluidizado considera que o oxigénio se difunde na fase densa do leito alcançando a superfície da partícula em combustão, onde reage de acordo com $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$. O monóxido de carbono é posteriormente convertido em dióxido de carbono, de acordo com $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ longe da partícula, já na fase densa. Este modelo baseia-se no trabalho pioneiro de Avedesian e Davidson (1973), alterado posteriormente por Ross (1979), Pinho (1984), e aplicado em diversos estudos por Moreira (2007), Pereira (2012) e Marques (2019), entre outros.

Para este modelo a taxa de consumo de oxigénio à superfície da partícula é metade da taxa de consumo de carbono e a reação heterogénea que ocorre à superfície da partícula é uma reação de primeira ordem,

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{1}{2}R_0 = \pi d Sh D_g (c_p - c_s) = \frac{1}{2}k_c \pi d^2 c_s \quad (3.1)$$

onde $\dot{N}_{O_2}$ é o caudal molar de oxigénio que alcança a superfície da partícula num determinado instante, R_0 é a taxa de consumo molar de carbono, d é o diâmetro da partícula, Sh é o número de Sherwood, D_g é a difusividade do oxigénio no ar, c_p e c_s são, respetivamente, a concentração molar de oxigénio na fase densa do leito e à superfície da partícula e k_c é a constante da taxa de reação na fase heterogénea.

Trabalhando a equação anterior é possível escrever a Equação 3.2,

$$R_0 = 2\pi K d^2 c_p \quad (3.2)$$

onde K é a constante global da taxa de reação, determinada pela Equação 3.3.

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k_c} + \frac{d}{Sh D_g} \quad (3.3)$$

Da análise da equação anterior é perceptível que a relação entre a resistência global da reação de uma partícula, $1/K$, e o diâmetro d , é linear, em que o declive da reta depende do número de Sherwood, Sh , e da difusividade do oxigénio, D_g , enquanto a ordenada na origem depende da constante da taxa de reação em fase heterogénea, k_c . A representação gráfica de $1/K$ em função de d permitirá a determinação dos parâmetros que caracterizam a reação, nomeadamente o Sh e o k_c . Este procedimento foi utilizado nos trabalhos de Rangel e Pinho (2011), Ramos et al. (2012) e Pereira e Pinho (2013).

Para se obter a informação necessária à determinação experimental da resistência global da reação de uma partícula, é necessário analisar a combustão de cargas de partículas através da evolução da composição dos gases de exaustão, nomeadamente a concentração de CO_2 .

O modelo utilizado na determinação experimental da resistência global da reação é baseado no modelo de fluidização em duas fases (Davidson & Harrison, 1963) e considera que as partículas são esféricas e queimam a massa volúmica contante. Considera-se ainda que a temperatura das partículas T_p é constante ao longo do processo de combustão e que o oxigénio é consumido na fase densa por uma reação de primeira ordem (Pinho, 1984) e que

$$R_{O_2} = k c_p \quad (3.4)$$

onde R_{O_2} é a taxa de consumo molar de oxigénio por unidade de volume da fase densa, k é a constante da taxa de consumo de O_2 na fase densa do leito e c_p é a concentração molar de oxigénio nessa fase. Considerando que o número de partículas N_c , que constitui a carga de massa de carbono m_c é dado por

$$N_c = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (3.5)$$

onde ρ_c é a massa de carbono por unidade de volume da partícula e d_i é o diâmetro inicial das partículas. Sendo a taxa instantânea de reação para uma carga de partículas $N_c R_o$ e considerando $H_{mf} A_t$ o volume da fase densa,

$$N_c R_o = k c_p H_{mf} A_t \quad (3.6)$$

onde H_{mf} é altura do leito no regime de fluidização incipiente e A_t é a área de secção transversal do leito.

Considerando $k' = k H_{mf}/U$, onde U é a velocidade superficial do gás (Davidson & Harrison, 1963), obtém-se:

$$k' = \frac{12d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U} \quad (3.7)$$

Modificando a Equação 3.7, a resistência global da reação $1/K$ pode ser determinada através de

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2 m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U k'} \quad (3.8)$$

onde, de acordo com os mesmos autores, o valor de k' pode ser obtido através da expressão

$$\frac{c_H}{c_O} = \beta e^{-X} + \frac{[1 - \beta e^{-X}]^2}{k' + 1 - \beta e^{-X}} \quad (3.9)$$

onde $c_H = c_O - c_{CO_2}$ é a concentração molar de oxigénio à saída do leito, c_O é a concentração molar de oxigénio à entrada e c_{CO_2} é concentração molar de dióxido de carbono (Davidson & Harrison, 1963). $\beta = 1 - U_{mf}/U$ é a razão entre o caudal de gás que se escoia nas bolhas e o caudal total e X é o número de vezes que uma bolha troca o seu volume com a fase densa durante a sua subida no leito (Hovmand et al., 1971):

$$X = \frac{10H_{mf}}{d_{eb}(g d_{eb})^{1/2}} \left[U_{mf} + \frac{0,61\varepsilon_{mf}}{1+\varepsilon_{mf}} D_g \left(\frac{g}{d_{eb}} \right)^{1/4} \right] \quad (3.10)$$

onde g é a constante gravitacional, ε_{mf} é a porosidade do leito nas condições de fluidização incipiente e d_{eb} é o diâmetro equivalente das bolhas, dado pela seguinte expressão (Darton et al., 1977):

$$d_{eb} = 0,54(U - U_{mf})^{0,4} (h + 4\sqrt{A_o})^{0,8} / g^{0,2} \quad (3.11)$$

em que U é a velocidade superficial do gás, U_{mf} é a velocidade mínima de fluidização, h é a altura do leito e A_o é a razão entre a área do distribuidor e o número de furos. Considera-se que as bolhas têm diâmetro constante e igual ao que possuem a meia altura do leito $h = H_{mf}/2$.

Depois de conhecido o valor de k' é possível determinar, através da Equação 3.7, o diâmetro d das partículas num instante t_f da queima, que é obtido através do conhecimento da massa de carbono convertida em CO_2 até esse instante m_{cf} . A massa de carbono consumida nesse intervalo de tempo, m_{cf} , é obtida integrando a curva de concentração de CO_2 à saída do leito, desde o início da queima até ao instante t_f ,

$$m_{cf} = M_C \dot{V}_{ar} \tilde{n} \int_0^{t_f} v_{CO_2} dt \quad (3.12)$$

onde M_C é a massa molar do carbono, $\dot{V}_{ar}$ é o caudal volúmico de ar à pressão e temperatura de referência (101,325 kPa e 20 °C), $\tilde{n}$ é o número de kmoles de CO_2 por unidade de volume e v_{CO_2} é a fração molar de CO_2 nos gases de combustão.

Considerando que o número de partículas de carvão se mantém constante ao longo da queima, o diâmetro das partículas no instante t_f pode ser determinado por

$$d = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi \rho_c N_c}} \quad (3.13)$$

sendo f a fração mássica queimada,

$$f = \frac{m_{cf}}{m_c} \quad (3.14)$$

e substituindo N_c , definido pela Equação 3.5, na Equação 3.13, o diâmetro das partículas é obtido em função da fração mássica queimada (Moreira, 2007):

$$d = d_i(1 - f)^{1/3} \quad (3.15)$$

O tempo de queima de uma carga de partículas de carvão, total ou em parte, pode ser calculado através de um balanço ao oxigénio presente no leito ou medido experimentalmente através da contagem do tempo total do ensaio.

Partindo da teoria de fluidização em duas fases (Davidson & Harrison, 1963) pode determinar-se o tempo parcial de queima (t_f), de uma dada fração queimada, através de um balanço ao oxigénio presente no leito, de onde resulta uma equação cuja integração fornece informação sobre o tempo decorrido:

$$t_f = \frac{\rho_c d_i^2 [1 - (1-f)^{2/3}]}{96 c_0 Sh D_g} + \frac{2 \rho_c d_i [1 - (1-f)^{1/3}]}{48 k_c c_0} + \frac{m_c f}{12 c_0 A_t [U - (U - U_{mf}) e^{-X}]} \quad (3.16)$$

onde o primeiro termo do segundo membro da equação representa a importância da difusão do oxigénio através da fase densa, o segundo representa a contribuição da cinética da reação e o terceiro a influência da fluidodinâmica do escoamento, isto é, da resistência à transferência de oxigénio das bolhas para a fase densa.

Como já referido anteriormente, este modelo teve como ponto de partida o modelo de queima em leito fluidizado desenvolvido por Avedesian e Davidson (1973) e, por razões históricas, manteve-se na formulação da resistência global da reação o valor constante 2, Equação 3.3. Esta deliberação em nada afeta os valores da constante da taxa de reação em fase heterogénea, k_c , e do número de Sherwood, Sh ; afetará sim o valor da resistência global da queima, quando comparado, por exemplo, com o valor que se obtém para a resistência global da queima no modelo de queima em leito fixo, onde o valor 2 foi removido, como se verá na secção 3.2.1. No entanto, a constante da taxa de reação em fase heterogénea e o número de Sherwood tanto num caso, como no outro, são perfeitamente compatíveis. Igualmente os pesos relativos da difusão, da cinética e da fluidodinâmica do leito são comparáveis entre modelos.

3.2 Modelos de queima em leito fixo

3.2.1 Leito fixo estacionário

O modelo utilizado na análise dos resultados obtidos na combustão dos péletes carbonizados em leito fixo foi desenvolvido por Pinho et al. (2014). Este modelo é baseado no modelo inicialmente apresentado por Kanury (1975), mas onde agora a importância dos fenómenos cinéticos e difusivos é simultaneamente tida em conta.

Este modelo considera que a fornalha e as partículas de carbono estão a uma temperatura média e uniforme T_p e que a concentração molar de oxigénio, C_∞ , é conhecida e uniforme em toda a fornalha. Considera ainda que as condições do ar à entrada da fornalha são conhecidas e, sendo a fornalha um reator em que a fase gasosa se encontra uniformemente misturada, a composição dos gases de exaustão à saída da fornalha é idêntica à composição encontrada no interior desta.

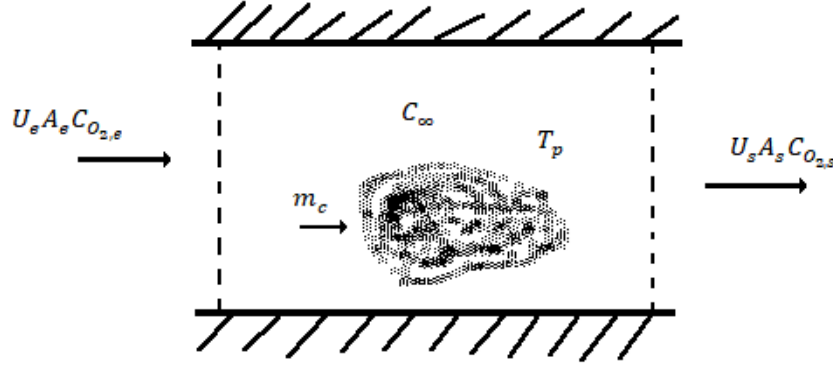


Figura 3.1 - Esquema de uma fornalha onde se considera que a fase gasosa se encontra uniformemente misturada.

Através do conhecimento da massa de carbono convertida em CO_2 e utilizando a curva de integração da sua concentração à saída do leito, desde o início da queima até ao instante t_f , é possível determinar a massa de carbono consumida, m_{cf} , assim como a taxa total de carbono consumida, $\dot{m}_{tc}$,

$$\dot{m}_{tc} = \frac{m_{cf\,i+1} - m_{cf\,i}}{t_{f\,i+1} - t_{f\,i}} \quad (3.17)$$

onde t_f é o tempo de queima para uma dada fração de massa de carbono consumida f .

Considerando que o número de partículas N_c , que constitui uma carga de massa de carbono m_c , é dado por

$$N_c = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (3.18)$$

onde ρ_c é a massa volúmica das partículas de carbono e d_i é o seu diâmetro inicial; a taxa de consumo de uma partícula de carbono, $\dot{m}_c$, pode ser facilmente determinada pela Equação 3.19,

$$\dot{m}_c = \frac{\dot{m}_{tc}}{N_c} \quad (3.19)$$

e relacionada com a concentração molar de oxigénio na fornalha e com o diâmetro da partícula, através da seguinte equação (Pinho et al., 2014):

$$\dot{m}_c = \pi d^2 M_c K C_{O_2} \quad (3.20)$$

onde M_c é a massa molar do carbono, C_{O_2} é a concentração molar de oxigénio e $1/K$ é a resistência global da reação de uma partícula, definida por,

$$\frac{1}{K} = \frac{d}{2D_{O_2}} + \frac{1}{k_c} \quad (3.21)$$

sendo D_{O_2} uma difusividade aparente, e não a difusividade do O_2 nos gases de combustão, pois a partícula a queimar faz parte de um empilhamento de partículas, ou seja:

$$D_{O_2} = \frac{ShD_g}{2} \quad (3.22)$$

Sabendo que em difusão pura $Sh = 2$, vem $D_{O_2} = D_g$. O que leva a que,

$$\frac{1}{K} = \frac{d}{ShD_g} + \frac{1}{k_c} \quad (3.23)$$

onde D_g é a difusividade real do oxigénio no seio dos gases de combustão, que se assume por razões práticas como sendo igual à difusividade do O_2 no ar.

Considerando que o número de partículas de carvão se mantém constante ao longo da queima, o diâmetro das partículas no instante t_f pode ser determinado através de

$$d = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi\rho_c N_c}} \quad (3.24)$$

sendo f a fração mássica queimada,

$$f = \frac{m_{cf}}{m_c} \quad (3.25)$$

onde m_{cf} é a massa de carbono consumida e m_c é a massa de carbono inicial numa carga. Substituindo N_c definido pela Equação 3.18 na Equação 3.24, o diâmetro das partículas é obtido em função da fração queimada:

$$d = d_i(1 - f)^{1/3} \quad (3.26)$$

De uma forma geral, o modelo considera duas possibilidades da queima de carbono: a queima a CO , e este imediatamente queima a CO_2 ainda junto ou muito perto da superfície da partícula, ou a queima apenas a CO à superfície, e a queima deste a CO_2 longe da partícula (Pinho et al., 2014). Então, a resistência global à queima virá dada por,

$$\frac{1}{K} = \frac{d}{iShD_g} + \frac{1}{k_c} \quad (3.27)$$

onde, $i = 1$ para a combustão a CO_2 e $i = 2$ para a combustão a CO .

Para determinar o tempo de queima, t_f , de uma carga de partículas, é necessário realizar-se um balanço ao oxigénio consumido no processo. O consumo de carbono de

uma partícula que compõe o leito está diretamente relacionado com a sua perda de massa, em kmol/s de C, o que obviamente é igual ao consumo de O₂ em kmol/s,

$$-\frac{\rho_c}{M_c} \frac{\pi d^2}{2} \frac{d}{dt}(d) = \pi d^2 K \eta C_\infty \quad (3.28)$$

em que ρ_c é a massa volúmica do carbono e $1/K$ é a resistência global que é dada pela Equação 3.27.

Nesta equação foi introduzido um fator de correção η , para levar em consideração a redução da taxa de queima de uma carga quando comparada a uma partícula isolada. De facto, o empilhamento do leito e a competição entre as partículas pelo oxigénio disponível levam a uma redução da taxa de reação.

Associado ao caudal de ar de combustão entram na fornalha $U_e A_e C_{O_{2,e}}$ kmol/s de O₂, sendo U_e a velocidade média do ar à entrada da zona de reação, que tem uma secção com área A_e e $C_{O_{2,e}}$ a concentração molar de oxigénio nesta corrente. Pelos gases de combustão sairão $U_s A_s C_{O_{2,s}}$ kmol/s de O₂, onde U_s é a velocidade média dos produtos gasosos da combustão na zona de exaustão e $C_{O_{2,s}}$ a concentração molar de O₂ nessa corrente gasosa. Genericamente, pode dizer-se que $C_{O_{2,s}} = C_\infty$ atendendo a que se considera que a fornalha é um reator em que a fase gasosa se encontra uniformemente (ou perfeitamente) misturada. A diferença entre estes dois caudais molares de oxigénio é o número de kmol de oxigénio consumidos na unidade de tempo, na reação de combustão da carga m_c , isto é,

$$U_e A_e C_{O_{2,e}} - U_s A_s C_\infty = N_c \left(-\frac{\rho_c}{2 M_c} \pi d^2 \frac{d(d)}{dt} \right) \quad (3.29)$$

onde N_c é o número de partículas constituintes da carga,

$$N_c = \frac{6 m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (3.30)$$

e m_c é a massa de carbono da carga de partículas que têm um diâmetro inicial d_i .

Entrando com esta expressão para N_c na Equação 3.29, obtém-se:

$$U_e A_e C_{O_{2,e}} - U_s A_s C_\infty = \frac{6 m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \left(-\frac{\rho_c}{2 M_c} \pi d^2 \frac{d(d)}{dt} \right) \quad (3.31)$$

ficando três equações, (3.27), (3.28) e (3.31). Eliminando K e C_∞ entre elas, obtém-se a seguinte equação diferencial,

$$-\frac{3 m_c}{M_c d_i^3} d^2 d(d) - \frac{U_s A_s \rho_c}{2 M_c \eta i Sh D_g} d d(d) - \frac{U_s A_s \rho_c}{2 M_c \eta k_c} d(d) = U_e A_e C_{O_{2,e}} d_t \quad (3.32)$$

que sendo integrada entre os seguintes limites,

$$t = 0 \quad d = d_i$$

$$t = t_f \quad d = (1 - f)^{1/3} d_i$$

leva à seguinte expressão para o tempo de queima da fração f de uma carga m_c de partículas com diâmetro inicial d_i .

$$t_f = \frac{\rho_c [1 - (1 - f)^{2/3}] d_i^2}{4 M_c S h \eta_i D_g C_{O_{2,e}}} + \frac{\rho_c [1 - (1 - f)^{1/3}] d_i}{2 M_c \eta k_c C_{O_{2,e}}} + \frac{f m_c}{M_c U_f A_f C_{O_{2,e}}} \quad (3.33)$$

Para $f=1$ obtém-se o tempo de queima completa da carga de partículas.

A primeira parcela, proporcional ao quadrado do diâmetro inicial das partículas, quantifica o peso da transferência de massa no processo de combustão, enquanto a segunda parcela, proporcional ao diâmetro inicial das partículas, leva em conta a cinética da reação química. A terceira parcela, que não é diretamente dependente do diâmetro inicial das partículas, embora o seja indiretamente por força do conhecimento requerido da massa total da carga, é essencialmente função das condições de escoamento existentes na fornalha. Como nesta análise se considerou que a fornalha era um reator que continha a fase gasosa uniformemente misturada, esta terceira parcela aparece com uma formulação muito simples. Para o reator com a fase gasosa uniformemente misturada admitiu-se que $U_e A_e \approx U_s A_s = U_f A_f$.

O parâmetro η foi definido como sendo o fator de competição interpartículas pelo oxigénio disponível, tendo, contudo, um significado mais amplo. Quando a biomassa é enviada para a câmara de combustão, esta passa por um processo de pirólise com a subsequente libertação de matéria volátil. Esses voláteis, no seu processo de evolução, consumirão predominantemente o oxigénio disponível que está a ser introduzido no escoamento de alimentação de ar da fornalha. Somente o oxigénio restante estará disponível para a combustão de partículas de carvão e, conseqüentemente, essa redução da disponibilidade de oxigénio deve ser levada em consideração. Obviamente, ao queimar partículas de carvão, esse primeiro processo de pirólise inicial não ocorre de modo tão intenso, podendo até dizer-se que será inexistente em algumas situações. No entanto, na combustão em leito fixo, as partículas sólidas em combustão constituem um leito com contacto físico próximo entre elas, e a sua área superficial não está totalmente disponível para a reação de combustão. Além disso, devido à tortuosidade do empilhamento das partículas no leito fixo, o caminho do oxigénio em direção à superfície das partículas onde ocorre a reação heterogénea será mais atribulado. Para se considerarem estes efeitos de uma forma simples, foi aplicado um fator multiplicativo à concentração de oxigénio longe das partículas.

Seguindo uma analogia com os fenómenos de transferência de massa em partículas porosas (Fogler, 2006), este parâmetro η pode ser definido como:

$$\eta = \frac{\varepsilon_l \delta}{\tau_l} \sigma_c \quad (3.34)$$

onde ε_l é a porosidade do leito, δ é o fator de redução da concentração de oxigénio, devido ao seu consumo anterior pelos voláteis libertados, τ_l é a tortuosidade do leito e σ_c é o fator de constrição. A tortuosidade, τ_l , é a razão da distância real que uma molécula percorre entre dois pontos e a menor distância entre os mesmos dois pontos, enquanto o fator de constrição, σ_c , tem em consideração a variação na área da seção transversal que é normal à difusão.

Para o cálculo da tortuosidade do leito, a fórmula de Lanfrey et al. (2010), válida para partículas de qualquer forma em leitos fixos, pode ser utilizada:

$$\tau_l = \frac{1,23 (1-\varepsilon_l)^{4/3}}{\varepsilon_l \phi_p} \quad (3.35)$$

onde ϕ_p é a esfericidade das partículas a queimar que compõem o leito (Wadell, 1993), que é definida como a razão entre a área da superfície de uma esfera com igual volume e área da superfície da partícula, o que resulta em,

$$\phi_p = \frac{\pi^{1/3} (6 V_p)^{2/3}}{A_p} \quad (3.36)$$

sendo V_p o volume da partícula e A_p a área da superfície.

A porosidade do leito de partículas pode ser determinada pela equação desenvolvida por Benyahia e O'Neill (2005):

$$\varepsilon_l = \left(0,1504 + \frac{0,2024}{\phi_p} \right) + \frac{1,0814}{\left(\frac{d_l}{d_{sf}} + 0,1226 \right)^2} \quad (3.37)$$

onde d_l é o diâmetro do leito de partículas e d_{sf} é o diâmetro de uma esfera de igual volume. Esta equação é válida para $1,5 < d_l/d_{sf} < 50$ e $0,42 < \phi_p < 1$.

3.2.2 Leito fixo translacional

Em complemento à situação da fornalha onde a fase gasosa se encontra uniformemente misturada, anteriormente tratada, a queima em leito fixo translacional será tratada como sendo uma fornalha onde a fase gasosa é bem misturada, em que a alimentação sofre um curto-circuito à entrada da fornalha, sendo dividida em duas correntes distintas, uma alimentada por $\chi C_{O_{2,e}}$ de oxigénio, que passará diretamente à saída, e outra alimentada por $(1-\chi)C_{O_{2,e}}$ de oxigénio, que alimentará de facto a zona de reação. Isto é, há um *bypass* do ar de combustão devido à deficiente mistura na zona de reação.

Um tratamento matemático em tudo análogo ao anterior, mas em que $C_{O_{2,e}}$ virá agora substituído por $(1-\chi)C_{O_{2,e}}$, permitirá chegar ao tempo de queima, Equação 3.38, para esta situação.

$$t_f = \frac{\rho_c [1 - (1-f)^{2/3}] d_i^2}{4M_c Sh \eta D_g (1-\chi) C_{O_{2,e}}} + \frac{\rho_c [1 - (1-f)^{1/3}] d_i}{2M_c \eta k_c (1-\chi) C_{O_{2,e}}} + \frac{f m_c}{M_c U_f A_f (1-\chi) C_{O_{2,e}}} \quad (3.38)$$

O parâmetro de *bypass*, χ , irá variar entre 0 e 1, indicando a fração de curto-circuito verificada no ar de alimentação da fornalha. O tempo de queima de uma carga será mínimo quando χ for nulo, indicando uma boa utilização do oxigénio contido no ar de alimentação. À medida que o parâmetro de *bypass* sobe, o tempo de queima da carga aumenta e, no limite, quando $\chi \rightarrow 1$, $t_\varphi \rightarrow \infty$.

Este modelo de queima poderá ser usado para projeto ou para a recolha de dados experimentais da queima de pequenas cargas de partículas de carbono, nomeadamente de péletes carbonizados.

Como, em princípio, quando se queimam péletes carbonizados, os respetivos diâmetros iniciais estão acima de 1 mm e a temperatura é elevada, a queima será a CO_2 logo à superfície da partícula, ou seja $i = 1$.

Os ensaios não necessitam de garantir a queima completa, bastando que se atinja 70 ou 75 % de fração mássica queimada. Não será conveniente que os ensaios de combustão se efetivem muito além dos 75 % da fração queimada, uma vez que na fase final da combustão o diâmetro das partículas reduzir-se-á e poderá haver queima apenas a CO , à superfície das partículas, o que será de evitar. No entanto, o peso desta parte final no cômputo total da queima eventualmente não será significativo e como tal, mesmo que em algumas circunstâncias se continue a considerar $i = 1$, por exemplo, para efeitos de projeto destes sistemas de queima de sólidos, o erro que daí advirá não será relevante. Isto será tanto mais verdade quanto o diâmetro inicial das partículas seja acima de 1 mm.

O tempo de queima, t_f , pode obter-se experimentalmente através do conhecimento do tempo necessário que uma determinada carga de massa, m_c , demorará a atingir a fração queimada, f . Utilizando a queima de cargas em leito fluidizado borbulhante, poder-se-ão obter dados cinéticos que, ao serem utilizados na análise em leito fixo translacional, permitirão obter o parâmetro de *bypass* χ , caraterístico de uma fornalha em que a fase gasosa se encontra bem misturada.

3.3 Trabalhos publicados

O presente capítulo deu origem à seguinte publicação: Pinho, C., Ferreira, T., Marques, E., Almeida, D., Pereira, C. & Paiva, J. (2014). Steady state fixed bed combustion of wood pellets. A simple theoretical model. *Thermal Engineering*. 13, 59-66. <http://dx.doi.org/10.5380/reterm.v13i2.62097>

4 PREPARAÇÃO DOS CARVÕES VEGETAIS

Para os ensaios de combustão em leito fluidizado, leito fixo estacionário e leito fixo translacional utilizaram-se três tipos de carvões vegetais, obtidos pelo processo de pirólise efetuado a péletes de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*. Os péletes de *Pinus pinaster* foram adquiridos a uma empresa portuguesa e são atualmente comercializados a nível doméstico em Portugal. Relativamente aos péletes de *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, foram produzidos especificamente para este trabalho.

4.1 Pré-tratamento das espécies *Acacia* e *Cytisus*

O pré-tratamento da matéria-prima utilizada na produção dos péletes das espécies *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* incluiu a sua recolha, secagem e destroçamento.

4.1.1 Recolha das espécies

Inicialmente, efetuou-se a recolha das espécies *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* na região de Viseu, numa área privada com alguma abundância das mesmas. Depois de capturadas, as espécies foram transportadas para a Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu (ESTGV), onde foram trabalhadas.



Figura 4.1 - Recolha e transporte das espécies *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*.

4.1.2 Secagem

Devido ao elevado teor de humidade que a matéria-prima apresentava, foi necessário efetuar a sua secagem. A biomassa de maior tamanho foi seca utilizando uma estufa solar que se encontrava localizada na cobertura das instalações da ESTGV (Paiva, 2009), Figura 4.2; já os ramos e folhas foram deixados no Laboratório de Termodinâmica e Transferência de Calor ao ar ambiente, para uma secagem natural. Durante os processos de secagem foi monitorizado o teor de humidade das espécies, segundo a norma FprEN 14774-2:2009.



Figura 4.2 - Secagem da espécie *Cytisus scoparius* em estufa solar.

4.1.3 Destroçamento

A etapa que se seguiu no pré-tratamento da matéria-prima foi o destroçamento. Este processo realizou-se num moinho de navalhas laboratorial, *Retsch SM 100*, utilizando um crivo com diâmetro médio de 7 mm, Figura 4.3. Previamente, foi necessário cortar parte da madeira em tamanhos menores, recorrendo a uma serra de fita vertical.



Figura 4.3 - Destroçamento das espécies.

4.2 Caraterização das espécies

Depois de realizadas as etapas do pré-tratamento das espécies vegetais, procedeu-se à caraterização do material obtido, que incluiu a determinação do teor de humidade e a análise granulométrica.

4.2.1 Teor de humidade

O teor de humidade das espécies foi determinado de acordo com a norma EN 14774-2:2010. Como tal, amostras de ambas as espécies foram colocadas numa estufa laboratorial *Venticell*, modelo *LSIS-B2V*, Figura 4.4, e secas à temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ até que a sua massa se mantivesse constante, de modo a garantir que toda a água contida nas mesmas era eliminada. Após as amostras se encontrarem completamente secas, estas eram colocadas num exsicador com sais de sílica, com o objetivo de estabilizarem a sua temperatura até à temperatura ambiente, sem absorverem a humidade presente no ar envolvente.

As pesagens foram efetuadas recorrendo a uma balança digital da marca *Sartorius*, modelo *BP 310P*.

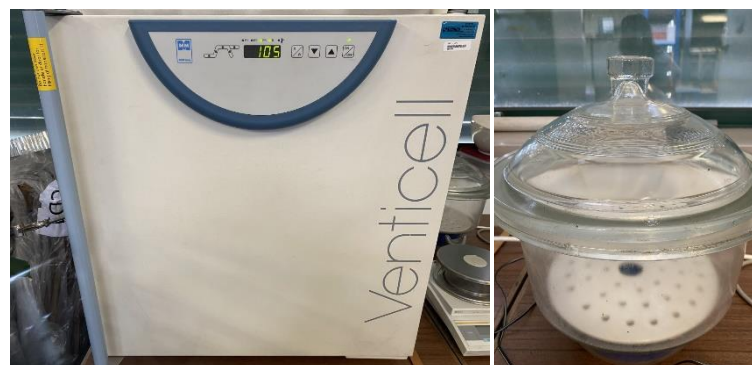


Figura 4.4 - Estufa laboratorial e exsicador.

A fração de humidade das amostras, na base húmida, foi calculada através da seguinte equação:

$$H_{bh} = \frac{m_h - m_s}{m_h} \quad (4.1)$$

onde m_h representa a massa húmida (a massa inicial da amostra) e m_s a massa seca (a massa final após a secagem).

O teor de humidade das espécies, antes da sua compactação, encontrava-se compreendido entre os 10 e os 16 %, na base húmida.

4.2.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica da matéria-prima foi realizada através da peneiração mecânica, recorrendo a uma peneiradora vibratória *Retsch*, modelo AS 200, em que se utilizaram peneiros com malhas calibradas de acordo com a norma ASTM, Figura 4.5. Cada teste de peneiração teve uma duração de 10 minutos e uma amplitude de vibração de 1,50 mm.



Figura 4.5 - Agitador de peneiros.

Após esse tempo os peneiros eram despejados, escovados e era pesada a respetiva massa de partículas retida. A pesagem foi efetuada numa balança da marca *Precisa*, modelo 6200 D.

Posteriormente, foi efetuado o tratamento estatístico das amostras e calculado o diâmetro médio das partículas. Este pode ser efetuado de diversas formas. Para as situações que envolvem combustão de partículas o valor mais adequado é o diâmetro médio volume/superfície (Klinzing, 1981). Assim, o diâmetro médio foi calculado recorrendo à seguinte equação (Kunii & Levenspiel, 1991):

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (4.2)$$

onde x_i é a fração mássica das partículas retidas no intervalo i e d_{pi} é a média aritmética do espaçamento das malhas de dois peneiros sucessivos.

Os diâmetros médios de partícula obtidos para as espécies *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* foram, respetivamente, 888 e 738 μm .

4.3 Peletização

Depois da matéria-prima se encontrar caracterizada em relação ao teor de humidade e distribuição granulométrica, foram produzidos péletes de *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* com 6 mm de diâmetro utilizando uma peletizadora industrial, da marca *Tojaltec*, Figura 4.6.



Figura 4.6 - Peletizadora industrial.

Após a compactação, os péletes foram colocados sobre uma superfície plana, ao ar livre, onde permaneceram durante 3 horas, para um arrefecimento natural.

Antes do embalamento dos péletes, foi necessário proceder à sua separação dos finos resultantes da produção. Este processo foi efetuado com recurso a um crivo de 3,35 mm, através da peneiração manual.

A Figura 4.7 ilustra os péletes de *Acacia dealbata* e de *Cytisus scoparius*, bem como os péletes comerciais de pinho utilizados neste trabalho.



Figura 4.7 - Péletes de *Acacia dealbata*, *Cytisus scoparius* e *Pinus pinaster*.

4.4 Carbonização

Os péletes referidos anteriormente foram sujeitos a um processo de carbonização, por forma a obter-se o carvão vegetal pretendido para a realização dos ensaios de combustão. Assim, cargas sucessivas de 300 gramas, dos três tipos de péletes, *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, foram carbonizadas num reator a 800 °C com uma atmosfera de azoto, durante cerca de 30 minutos. As cargas de péletes, tapadas com lâmina mineral, eram colocadas em copos cilíndricos de aço que continham um sistema que permitia suspendê-los no interior do reator, Figura 4.8.



Figura 4.8 - Copo cilíndrico utilizado na carbonização.

Quando o processo de carbonização de cada carga se encontrava terminado, o copo cilíndrico era retirado do reator e colocado numa câmara de arrefecimento, onde também era injetado azoto. Depois de frios os carvões eram devidamente armazenados.

4.5 Preparação das amostras de carvão

Após os carvões serem obtidos, eram cortados e lixados manualmente em partículas cilíndricas menores e uniformes com três comprimentos médios diferentes: entre 4 e 5, entre 7 e 8 e entre 11 e 12 mm, Figura 4.9. Durante este processo, o comprimento dos carvões foi medido recorrendo a um paquímetro digital com uma resolução de 0,1 mm.



Figura 4.9 - Preparação e armazenamento dos carvões.

A Figura 4.10 ilustra carvões de *Acacia dealbata* já finalizados, com tamanhos médios compreendidos entre os 4-5, 7-8 e 11-12 mm.



Figura 4.10 - Carvões de *Acacia dealbata* cortados.

Depois de apresentarem as dimensões pretendidas, os carvões eram acondicionados em caixas herméticas, para evitar o contacto com o ar atmosférico, devidamente identificadas.

4.6 Análises aos carvões

Os carvões obtidos foram analisados de modo a conhecerem-se as suas principais propriedades, nomeadamente a massa volúmica, o teor de matéria volátil, de carbono fixo e de cinzas, propriedades de elevada relevância para o estudo de combustão que se realizou.

A análise imediata foi realizada pelo Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) e a massa volúmica foi obtida pelo método do porosímetro de mercúrio na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Os resultados encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Análise imediata e massa volúmica dos carvões.

	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Acacia dealbata</i>	<i>Cytisus scoparius</i>
Massa volúmica (kg/m ³)	910,0	660,0	730,0
Matéria volátil (%) ⁽¹⁾	3,6	4,9	4,3
Carbono fixo (%) ⁽¹⁾	93,5	88,8	89,8
Cinzas (%) ⁽¹⁾	3,6	6,3	5,9

⁽¹⁾ Em base mássica seca.

Relativamente às dimensões exatas dos carvões, estas foram determinadas a partir de fotografias usando o software de processamento de imagem *ImageJ*. Para isso, cada carga era previamente pesada, recorrendo a uma balança digital da marca *Sartorius*, modelo *BP 310P*, e identificada, antes de ser obtida a fotografia da carga pretendida.

O diâmetro equivalente dos péletes, definido pela esfericidade e pelo diâmetro médio de Sauter, foi determinado para todas as cargas de carvões.

Na Figura 4.11 é possível observar-se a fotografia de uma carga de péletes de carvão de *Pinus pinaster* com diâmetro médio entre 11 e 12 mm, à esquerda, e a imagem binária depois de tratada, à direita. A carga de péletes representada foi utilizada num ensaio de combustão em leito fluidizado.

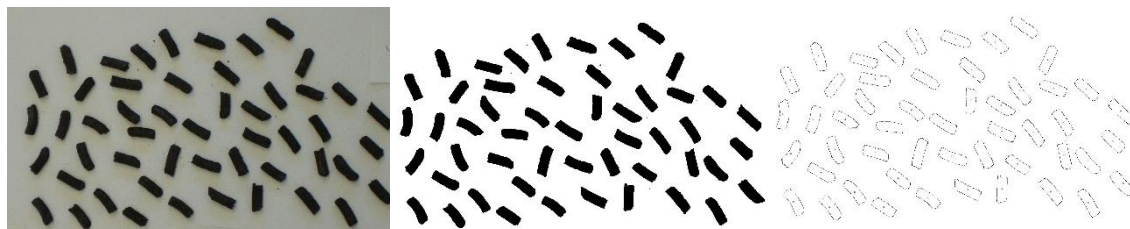


Figura 4.11 - Sequência de tratamento de imagem de uma carga de carvão de *Pinus pinaster*.

Tendo em conta que o modelo matemático sobre a combustão de partículas sólidas de carbono utilizado neste trabalho considera que as partículas, os péletes, são esféricas, quando na verdade são cilíndricas, foi necessário modelar o seu formato e corrigir o diâmetro equivalente determinado pela análise de imagem. Determinou-se assim, para cada carga, o diâmetro de uma esfera que melhor caracterizava a área da superfície e o volume das partículas constituintes desse lote. O diâmetro equivalente foi calculado como sendo o produto do diâmetro de uma esfera com igual volume, d_{sf} , pela sua esfericidade ϕ_p ,

$$d_{eq} = d_{sf} \phi_p \quad (4.3)$$

sendo a esfericidade determinada recorrendo à Equação 4.4 (Wadell, 1993), onde as dimensões médias das partículas, comprimento e diâmetro, foram obtidas pelas fotografias digitais dos péletes através do já referido software *ImageJ*.

$$\phi_p = \frac{\text{área superficial de uma esfera com o mesmo volume da partícula}}{\text{área superficial da partícula}} \quad (4.4)$$

5 INSTALAÇÕES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 Instalação experimental - leito fluidizado e leito fixo estacionário

Os ensaios de queima em leito fluidizado e em leito fixo estacionário foram realizados utilizando uma instalação experimental existente no Laboratório de Termodinâmica e Transferência de Calor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu, do Instituto Politécnico de Viseu. Esta instalação foi construída e utilizada por Pereira (2012) e posteriormente por Marques (2019). A Figura 5.1 representa o esquema e uma fotografia da referida instalação.

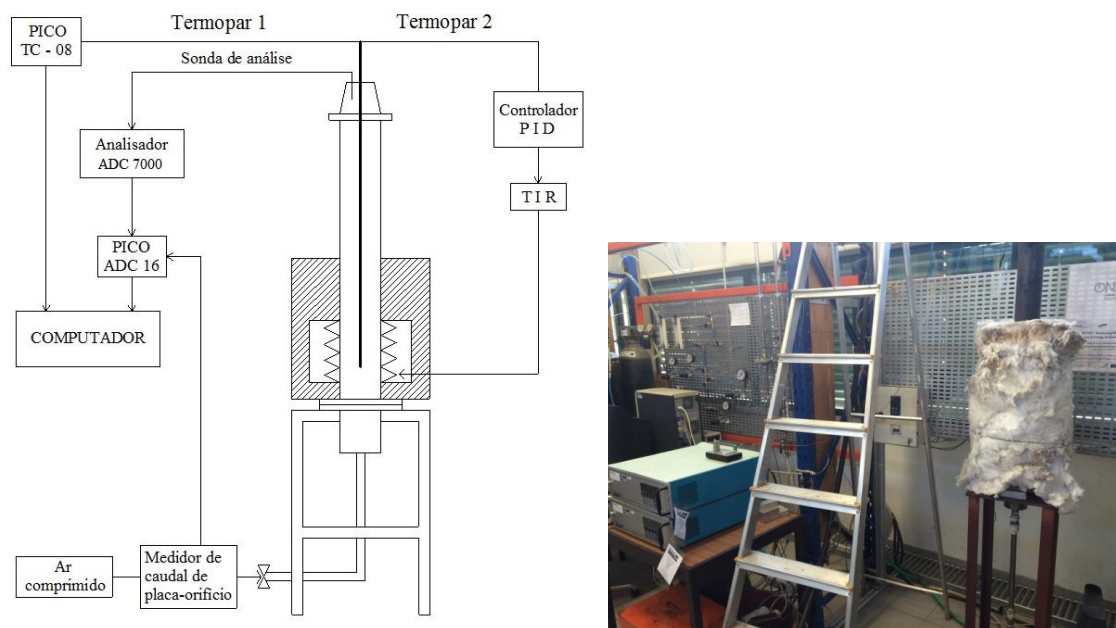


Figura 5.1 - Instalação experimental utilizada na queima em leito fluidizado e leito fixo estacionário.

A instalação experimental era constituída por um reator, uma câmara de combustão cilíndrica em aço refratário, com 80 mm de diâmetro interno e 1000 mm de altura. O gás de fluidização era alimentado pela base através de um distribuidor em aço inox AISI 316 com 4 mm de espessura, constituído por 101 furos de 0,3 mm de diâmetro.

Relativamente ao sistema de aquecimento do reator, este era constituído por uma resistência elétrica de 3,5 kW, fabricada com fio de *Kanthal* com 1,2 mm de diâmetro, enrolado em espiral. A resistência elétrica estava colocada dentro de um conjunto de 4 tijolos refratários, perfurados para o efeito, que revestiam o reator na zona inferior. O

sistema de aquecimento encontrava-se isolado termicamente, através de uma manta de fibra cerâmica *Kaowool*.

A temperatura do leito era controlada por um controlador proporcional, integral e diferencial (PID) da *Honeywell*, modelo *UDC 1500*, que, através de um tiristor *Electro Controls* modelo *EY1-7*, comandava a resistência elétrica.

A medição da temperatura do leito era efetuada recorrendo a dois termopares tipo K, equipados com uma bainha em aço inoxidável de 3 mm de diâmetro externo, e com 1500 mm de comprimento. No caso do leito fluidizado, os termopares encontravam-se posicionados a meio do reator; já nos ensaios em leito fixo estacionário, os termopares estavam localizados cerca de 10 mm acima do distribuidor. Um dos termopares estava ligado ao controlador PID e o outro a um sistema de aquisição, *Pico TC-08*, que permitia o registo da temperatura do leito ao longo dos ensaios efetuados.

A fluidização do leito era conseguida com ar, proveniente da rede de ar comprimido, devidamente filtrado e desumidificado, sendo o seu caudal medido por um medidor de placa-orifício. O diferencial de pressões neste dispositivo era medido por um transdutor diferencial de pressão *Ómega*, modelo *PX143-2,5BD5V*, e ainda por um manómetro de coluna de água; o transdutor de pressão era alimentado por uma fonte de alimentação *Matrix MPS-3005D*, a 8 V em corrente contínua. Este transdutor encontrava-se conectado a um sistema de aquisição de dados *Pico ADC-16*.

Relativamente à amostragem dos gases de exaustão, esta foi efetuada através de uma sonda em aço inoxidável, com 4 mm de diâmetro interno, que se encontrava localizada na zona convergente do reator, à saída deste, conforme o esquema da Figura 5.1. O sistema de captação de gases continha dois filtros para evitar a chegada de pequenas partículas ao analisador. O analisador de gases utilizado foi o analisador de CO₂ da marca *ADC*, modelo *7000*. Este equipamento também se encontrava conectado ao sistema de aquisição *Pico ADC-16*.

Durante todos os ensaios de combustão, a taxa de amostragem utilizada para as medições de temperatura, caudal mássico de ar e concentração de CO₂ nos gases de combustão foi de 1 Hz.

Verificou-se em trabalhos similares anteriores da mesma equipa (Rangel & Pinho, 2009; Rangel & Pinho, 2011; Pereira, 2012; Ramos et al., 2012; Tomé et al., 2013) que, para as mesmas condições operacionais do leito, apenas seria necessário a monitorização da concentração de CO₂ nos gases de combustão. Por este motivo, apenas foi medido este produto da combustão durante os ensaios realizados.

5.1.1 Caraterização do leito de inertes

A instalação experimental referida anteriormente foi utilizada de igual forma na combustão em leito fluidizado e em leito fixo; contudo, quando utilizada em leito fluidizado, o reator era composto por um leito de inertes, concretamente por areia de

sílica. Esta areia foi previamente peneirada, utilizando peneiros respeitando a norma ASTM, com malhas entre 300 e 355 μm , montados num dispositivo vibratório da marca *Retsch*, modelo AS 200.

A massa volúmica das partículas constituintes da areia foi determinada experimentalmente pelo método referido por Pereira (2012), tendo resultado desta análise uma massa volúmica das partículas de 2550 kg/m^3 .

Relativamente à massa de areia a colocar no leito, esta foi obtida com recurso à determinação experimental da massa específica de empilhamento. Para isso, utilizou-se um copo graduado que se enchia com areia até um determinado volume conhecido, sendo de seguida pesada a respetiva areia. A massa volúmica obtida para a areia seca e estacionária foi de aproximadamente 1460 kg/m^3 . Como era pretendida uma altura estática de leito de 200 mm, foi necessário utilizar-se cerca de 1,46 kg de areia peneirada.

As pesagens referidas foram efetuadas com recurso a uma balança da marca *Precisa*, modelo 6200 D.

5.1.2 Velocidade mínima de fluidização

As velocidades mínimas de fluidização consideradas neste trabalho foram determinadas experimentalmente por Pereira (2012) e, posteriormente, comparadas com as obtidas pela expressão de Kunii e Levenspiel (1991). Os valores obtidos experimentalmente, para a pressão atmosférica local e à temperatura do leito, encontram-se representados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Velocidades mínimas de fluidização (U_{mf}) para as diferentes temperaturas do leito.

	700 °C	800 °C	900 °C
U_{mf} (mm/s)	77,4	75,1	68,0

5.2 Procedimento experimental - leito fluidizado e fixo estacionário

Inicialmente, efetuaram-se os ensaios de combustão em leito fluidizado, sendo o principal objetivo, já referido anteriormente, a determinação dos parâmetros cinéticos e difusivos para a combustão de cargas dos carvões estudados neste trabalho. Para isso, efetuou-se o registo da evolução da concentração de dióxido de carbono nos gases de combustão resultantes da queima das respetivas cargas de carvão; esta análise foi utilizada por Pereira (2012), bem como por outros autores (Moreira, 2007; Rangel & Pinho, 2009; Costa, 2020; Mateus et al., 2021).

Assim, foi possível o conhecimento dos valores instantâneos das concentrações de dióxido de carbono e de oxigénio (por cálculo), da taxa instantânea de reação de uma partícula e dos tempos de queima das diferentes frações da carga inicial, que permitiram a determinação dos parâmetros controladores da reação de combustão, isto é, os

parâmetros cinéticos e difusivos. Posteriormente, os parâmetros cinéticos, particularmente a constante da taxa de reação, obtidos para cada espécie, foram utilizados no estudo de combustão de cargas em leito fixo estacionário, permitindo a consequente determinação dos parâmetros de transferência de massa para essa combustão em leito fixo.

Deste modo, realizaram-se ensaios de combustão em leito fluidizado para as três espécies estudadas, *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, a três temperaturas do leito diferentes, T_L , a saber, 700, 800 e 900 °C, utilizando três diâmetros médios equivalentes de partículas. Em todos os ensaios a massa de carvão em cada carga foi de 6 gramas e a velocidade de fluidização foi de $2 \times U_{mf}$. O caudal mássico de ar fornecido nos ensaios de combustão em leito fluidizado a 700, 800 e 900 °C foi, respetivamente, 16,0, 14,1 e 11,7 g/min.

Em relação à combustão em leito fixo estacionário, também foram queimadas cargas das três espécies referidas, para as mesmas três diferentes temperaturas de leito, utilizando os mesmos diâmetros equivalentes. Contudo, utilizaram-se cargas de carvão com 20 gramas. O caudal mássico de ar fornecido nestes ensaios de combustão de cargas em leito fixo foi de 19,2 g/min.

O procedimento efetuado em cada ensaio de queima de cargas em leito fluidizado e leito fixo, consistia, primeiramente, na ligação do analisador de dióxido de carbono, bem como o tiristor e o controlador PID que atuavam sobre a resistência de aquecimento do leito, sendo de seguida escolhida e ajustada a temperatura pretendida. Durante o período de aquecimento do analisador e do tempo necessário para o aquecimento do leito, eram ligados o transdutor de pressão e o respetivo sistema de aquisição para a afinação do caudal de ar de fluidização, correspondente à temperatura do leito pretendida. Depois de terminado o período de aquecimento do analisador, este era calibrado com recurso a uma mistura de dióxido de carbono e azoto, de composição conhecida. Após atingida a temperatura do leito pretendida estavam criadas as condições necessárias para o início de um ensaio; a bomba de aspiração do analisador era ligada, iniciava-se o sistema de aquisição de dados e a carga de partículas de carvão, previamente pesada e caracterizada, era lançada para o interior do reator, pela parte superior do mesmo.

Durante os ensaios, a evolução da concentração molar de dióxido de carbono nos gases de combustão era acompanhada no monitor do computador utilizado na aquisição de dados. Considerava-se que o ensaio estava terminado quando a concentração molar de dióxido de carbono medida pelo analisador era constante e próxima do valor correspondente à sua concentração atmosférica. Sempre que se procedia a um novo ensaio era necessária a verificação ou ajuste da temperatura do leito e do caudal de ar de fluidização correspondente, no caso do leito fluidizado. Nos ensaios em leito fixo, apenas era necessário o ajuste da temperatura de queima, uma vez que o caudal de ar de alimentação se mantinha constante. Quando verificada alguma anomalia durante um

ensaio de combustão, por exemplo na temperatura do leito, no caudal de ar ou na medição da concentração de CO_2 , os respetivos resultados eram rejeitados e o ensaio repetido.

Periodicamente o leito era aspirado e limpo, de modo a eliminar as cinzas resultantes do processo de combustão.

5.3 Instalação experimental - leito fixo translacional

Para a realização dos ensaios de combustão em leito fixo translacional foi necessário projetar, construir e montar uma instalação experimental de raiz, sendo o queimador em grelha móvel o componente principal. O queimador foi construído por uma empresa especializada na produção de equipamentos de movimentação de cargas, sediada no norte do país. Salienta-se que a experiência desta empresa em sistemas de queima era nula, mas que apesar disso se prontificou a desenvolver, em conjunto com a equipa do Instituto Politécnico de Viseu e da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, este queimador à escala laboratorial.

A instalação era ainda constituída por um conjunto de instrumentos que permitiam a medição e controlo da temperatura no interior do queimador, do caudal de ar de alimentação e da concentração dos produtos da combustão, Figura 5.2.

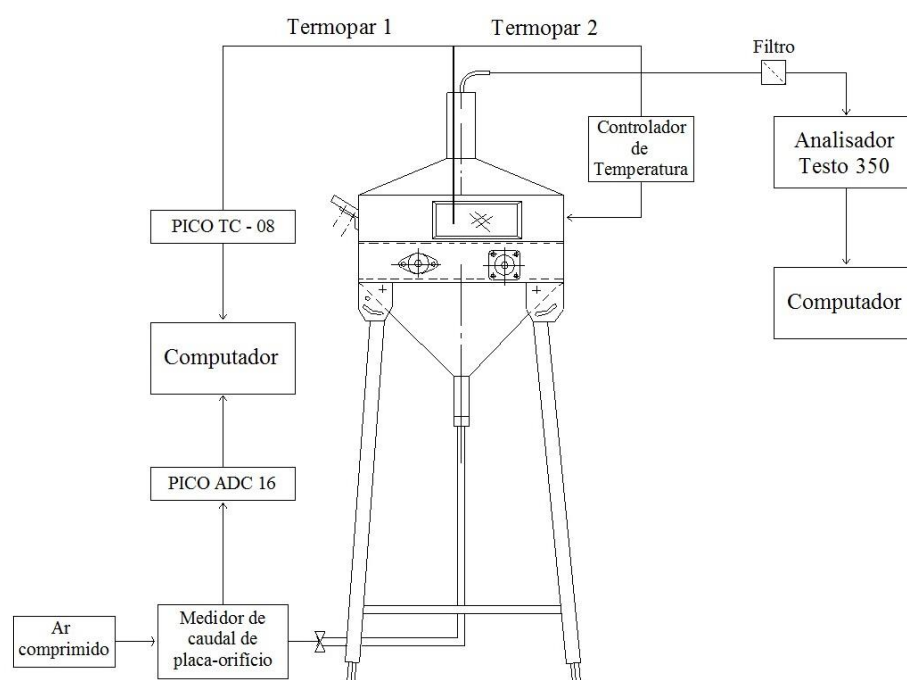


Figura 5.2 - Instalação experimental utiliza na queima em leito fixo translacional.

5.3.1 Queimador em leito fixo translacional

O corpo do queimador foi construído em aço carbono ST37 e tinha 610 mm de comprimento, 320 mm de largura (dimensões interiores) e 4 mm de espessura. O

queimador encontrava-se apoiado numa construção tubular soldada com 4 rodízios de movimentação. A parte frontal continha uma porta em vidro, capaz de suportar alta temperatura, com 23 mm de comprimento e 9 mm de largura, que permitia o acesso ao interior do queimador, Figura 5.3. A parte superior do queimador encontrava-se ligada à restante estrutura por meio de parafusos.



Figura 5.3 - Queimador em leito móvel.

A zona de alimentação do combustível era efetuada pela lateral esquerda, através de uma calha, também em aço carbono ST37; a calha de saída das cinzas encontrava-se no lado oposto, sendo também construída no mesmo material. À saída do queimador foi colocado um coletor que permitia a recolha do combustível não queimado e das cinzas resultantes do processo de combustão, Figura 5.4.



Figura 5.4 - Zona de entrada e saída das cargas de carvão.

5.3.2 Grelha transportadora

A grelha transportadora, que se encontrava no interior do queimador, era constituída por aço inoxidável refratário, com 300 mm de comprimento, entre eixos, e 90 mm de largura, Figura 5.5. O seu acionamento era efetuado por um motoredutor de dois estágios, com ventilação forçada, montado no exterior da estrutura.

A velocidade da grelha transportadora era ajustada por um potenciômetro, tendo-se utilizado nos ensaios de combustão uma velocidade constante de aproximadamente 18 mm/min.



Figura 5.5 - Grelha transportadora (vista frontal e vista superior).

5.3.3 Sistema de aquecimento

Relativamente ao sistema de aquecimento do queimador, este era constituído por uma resistência elétrica feita a partir de fio de *Kanthal*, com 1,14 mm de diâmetro, enrolado em espiral, com uma potência de 4,5 kW. A resistência elétrica encontrava-se posicionada dentro de tijolos refratários que revestiam o queimador na zona da tela transportadora.

O queimador encontrava-se isolado termicamente por manta de fibra cerâmica e internamente foi revestido por placas refratárias em cordierite prensada, de modo a melhorar a sua resistência à abrasão, Figura 5.6.



Figura 5.6 - Isolamento, externo e interno, do queimador.

5.3.4 Sistema de medição e controlo de temperatura

A temperatura no interior do queimador era controlada por um controlador de temperatura da marca *Omron*, modelo *ESCSV*, sendo medida por dois termopares tipo K, cuja gama de leitura vai desde os -200 aos 1500 °C. Os termopares encontravam-se revestidos por bainhas de aço inoxidável de 3 mm de diâmetro e 1500 mm de comprimento, e foram posicionados no meio da tela transportadora a uma altura de aproximadamente 10 mm da mesma. Um dos termopares estava ligado ao controlador de temperatura e o outro encontrava-se conectado a um sistema de aquisição, *Pico TC-08*, com compensação da junção fria, que permitia o registo da temperatura durante os ensaios de combustão, Figura 5.7. As leituras de temperatura eram registadas a cada segundo.



Figura 5.7 - Sistema de controlo e medição da temperatura no interior do queimador.

5.3.5 Ar de alimentação

O ar de alimentação, proveniente da rede de ar comprimido, filtrado e desumidificado, chegava ao queimador pela zona inferior do mesmo, sendo o seu caudal medido por um medidor de placa-orifício. Como anteriormente referido na instalação experimental do leito fluidizado, o diferencial de pressões era medido por um transdutor diferencial de pressão *Ómega*, modelo *PX143-2,5BD5V*, e ainda por um manómetro de coluna de água; o transdutor de pressão era alimentado por uma fonte de alimentação *Matrix MPS-3005D*, a 8 V em corrente contínua, ligado a um sistema de aquisição de dados *Pico ADC-16*. Os sistemas de aquisição encontravam-se conectados a um computador por portas RS232, sendo utilizado o software *PicoLog* da *Pico Technology Ltd* para visualizar e armazenar os dados adquiridos. A taxa de amostragem utilizada foi de 1 Hz.

A Figura 5.8 ilustra o medidor de placa-orifício utilizado na medição do caudal mássico de ar, bem como o sistema de aquisição.

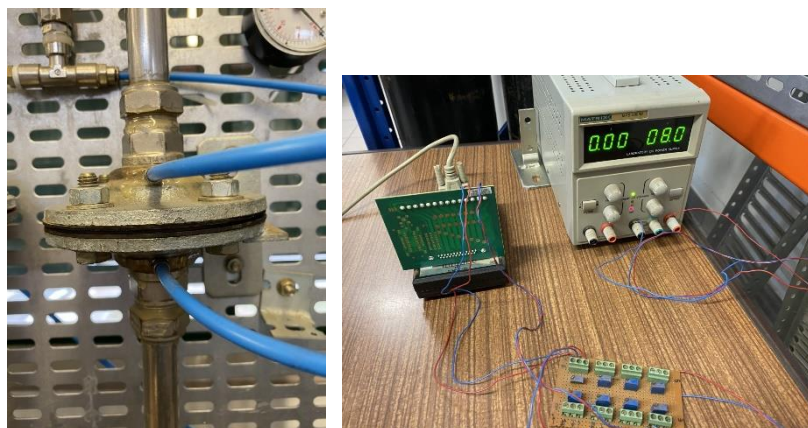


Figura 5.8 - Sistema de medição e registo do caudal de ar de alimentação.

A montante do medidor de placa-orifício a pressão era mantida a 1 bar relativo e o caudal de ar de alimentação era regulado por uma válvula de agulha da marca *SMC*, modelo *AS2000*. A placa-orifício foi calibrada pelo método do gás traçador, conforme o descrito no Apêndice A.

5.3.6 Captação e análise dos gases de combustão

Para a recolha dos gases de combustão foi utilizado um coletor em aço inoxidável composto por uma câmara de 4 tubos, com diâmetro externo de 10 mm, com 6 furos de 1 mm de diâmetro e 1 tubo de aspiração central com as mesmas dimensões, Figura 5.9. O coletor foi colocado na coifa de aspiração do queimador a uma altura do leito de 350 mm.



Figura 5.9 - Coletor de aspiração dos gases de combustão.

Os gases recolhidos pelo coletor eram filtrados e encaminhados para um analisador de gases da marca *Testo*, modelo 350, Figura 5.10. O analisador permitia a medição das concentrações molares de oxigénio, de monóxido de carbono, de dióxido de carbono e de óxidos de azoto. O registo da composição dos gases de combustão era efetuado

recorrendo ao software *EasyEmission* que acompanhava o analisador, sendo as concentrações registradas a cada 5 segundos.



Figura 5.10 - Sistema de filtragem dos gases de combustão e analisador.

5.4 Procedimento experimental - leito fixo translacional

Nos ensaios de combustão em leito fixo translacional, o procedimento experimental adotado teve em vista a determinação da fração queimada de uma determinada carga e do respetivo tempo de queima. Desse modo, a carga era recolhida no final do seu percurso pela grelha transportadora e era registado o tempo de queima.

O arranque da instalação experimental iniciava-se com a ligação da resistência de aquecimento do queimador e do controlador de temperatura, que era regulado de acordo com o ponto de ajuste de temperatura pretendido. Era ajustado o nível de água no manómetro diferencial e ligado o transdutor de pressão, destinados à medição da queda de pressão do ar a enviar ao queimador, através da respetiva placa-orifício. Posteriormente, eram ligados os sistemas de aquisição de dados a serem usados.

Quando a temperatura do queimador se encontrava estabilizada, e no valor pretendido, era ligado o analisador de gases e eram iniciados os ensaios de combustão. Cada carga de carvão, de 4 gramas, previamente pesada e caracterizada, era colocada no alimentador, Figura 5.11, e introduzida pela zona de alimentação.



Figura 5.11 - Procedimento de ensaio: colocação da carga no alimentar e sua inserção no queimador.

Para isso, a tampa, de manta cerâmica, que vedava a entrada do queimador, era retirada e rapidamente era introduzido o alimentador no queimador, sendo este aberto de forma a depositar a carga de carvões no início da grelha transportadora. Assim que os carvões caíam era ativado um cronómetro e, de seguida, retirado o alimentador do interior do queimador, sendo também tapado novamente. No instante em que a carga de carvões caía completamente para o coletor de recolha, o cronómetro era parado e o coletor era retirado do queimador e colocado num recipiente metálico, que continha azoto e funcionava como câmara de arrefecimento, Figura 5.12. Depois de fria, a carga era pesada, embalada e identificada. As pesagens foram efetuadas recorrendo a uma balança digital da marca *Sartorius*, modelo *BP 310P*, que se mostra igualmente na Figura 5.12.



Figura 5.12 - Câmara de arrefecimento, balança utilizada nas pesagens e embalagem de uma carga coletada.

6 QUEIMA DE CARGAS DE CARVÃO EM LEITO FLUIDIZADO

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados experimentais dos ensaios de queima em leito fluidizado borbulhante realizados com os carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*.

Como referido anteriormente, os ensaios em leito fluidizado, para cada espécie, foram efetuados a três temperaturas diferentes, utilizando três tamanhos de péletes diferentes, com cargas de 6 gramas de massa.

Os diferentes ensaios foram realizados, no mínimo, três vezes para as mesmas condições de temperatura e tamanho de partículas.

6.1 Fração volúmica de CO₂ nos gases de combustão

Durante os ensaios realizados foi medida e registada a fração volúmica de dióxido de carbono nos gases de combustão resultantes da queima de cargas de péletes de carvão vegetal. As figuras seguintes, Figuras 6.1 a 6.3, representam graficamente, e a título de exemplo, algumas das curvas da evolução da fração volúmica de dióxido de carbono, obtidas nos ensaios realizados com as três espécies vegetais estudadas, para as três temperaturas utilizadas. Para uma melhor visualização das curvas são apresentados apenas 50 % dos pontos registados em cada ensaio.

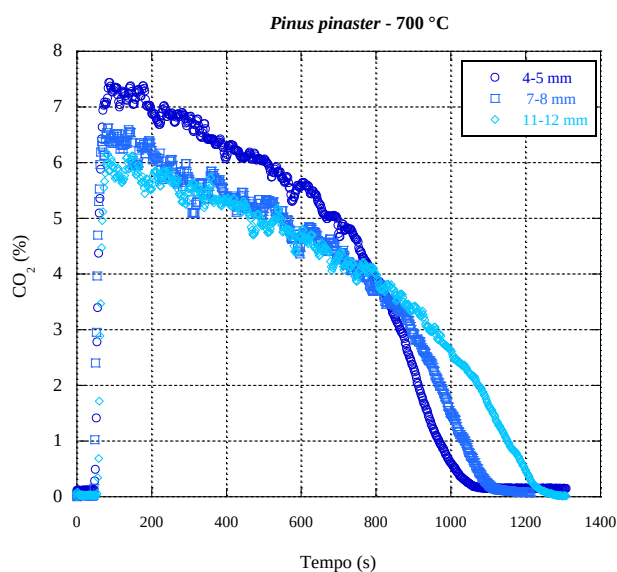


Figura 6.1 - Evolução da fração volúmica de CO₂ nos ensaios de *Pinus pinaster* a 700 °C.

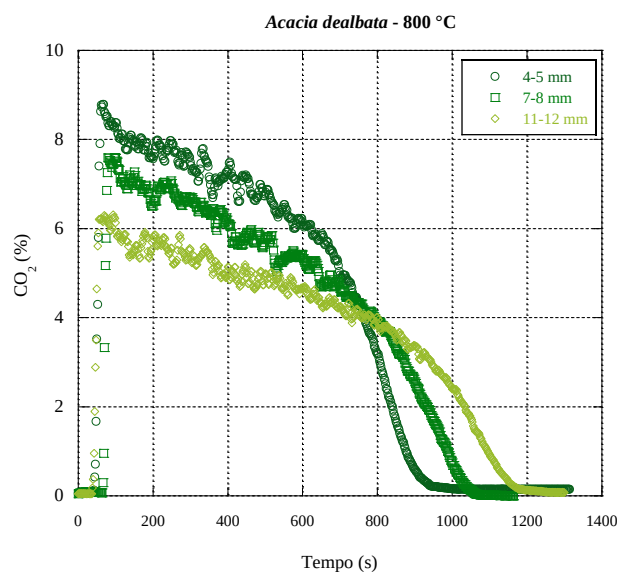


Figura 6.2 - Evolução da fração volúmica de CO₂ nos ensaios de *Acacia dealbata* a 800 °C.

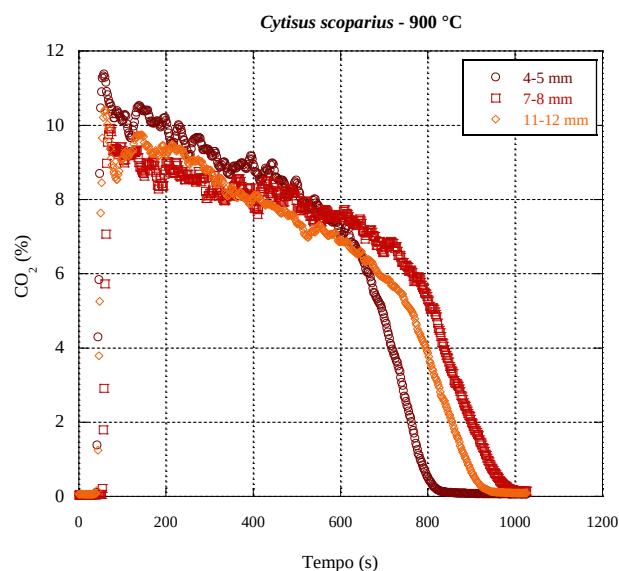


Figura 6.3 - Evolução da fração volúmica de CO₂ nos ensaios de *Cytisus scoparius* a 900 °C.

Da observação das figuras anteriores pode concluir-se que a evolução da fração volúmica de CO₂ depende essencialmente da temperatura do leito e do tamanho de partículas. É evidente que o tamanho, ou massa, das cargas também afeta a evolução temporal da concentração de CO₂, mas, no caso presente, como todos os ensaios se realizaram para a mesma massa de carga, tal efeito não é preponderante na avaliação de tendências ou resultados. Verifica-se que, quanto maior a temperatura do leito, maior é o valor máximo atingido da concentração de CO₂. Relativamente ao tamanho de partículas, em geral, quanto menor é o seu tamanho, maior é o valor máximo de CO₂ atingido. Como seria de esperar, as partículas de tamanho inferior demoram menos tempo a queimar, visto

que, para a mesma massa da carga, um maior número de partículas menores significa uma maior área superficial total, o que aumenta de sobremaneira a taxa da reação.

6.2 Taxa de recuperação de carbono

A taxa de recuperação de carbono foi avaliada de acordo com a fração de carbono presente na carga de carvão que foi queimada e que foi, posteriormente, captada nos gases resultantes do processo de combustão. Assim, esta taxa foi determinada pela razão entre a massa de carbono medida nos gases de combustão e a massa de carbono fixo que o carvão continha inicialmente. Teoricamente, a taxa de recuperação de carbono deverá ser próxima de cem por cento, significando assim que o carbono fixo presente na carga de carvão queima a CO_2 . Os resultados obtidos nos ensaios encontram-se representados nas Tabelas 6.1 a 6.3.

Tabela 6.1 - Taxas de recuperação de carbono obtidas nos ensaios de *Pinus pinaster*.

	700 °C			800 °C			900 °C		
d_i (mm)	4-5	7-8	11-12	4-5	7-8	11-12	4-5	7-8	11-12
Carbono recuperado (%)	92,9	90,6	92,9	99,2	99,6	99,1	97,2	94,4	97,1

Tabela 6.2 - Taxas de recuperação de carbono obtidas nos ensaios de *Acacia dealbata*.

	700 °C			800 °C			900 °C		
d_i (mm)	4-5	7-8	11-12	4-5	7-8	11-12	4-5	7-8	11-12
Carbono recuperado (%)	90,7	92,4	90,7	97,2	85,3	84,3	99,6	98,1	98,4

Tabela 6.3 - Taxas de recuperação de carbono obtidas nos ensaios de *Cytisus scoparius*.

	700 °C			800 °C			900 °C		
d_i (mm)	4-5	7-8	11-12	4-5	7-8	11-12	4-5	7-8	11-12
Carbono recuperado (%)	90,8	93,9	89,8	95,9	96,9	97,5	89,2	89,2	89,7

Verificou-se que em todos os ensaios a taxa de recuperação de carbono foi superior a 84 % e, como seria expectável, inferior a 100 %. Na análise da taxa de recuperação de carbono não foi considerada a presença de monóxido de carbono nos gases de combustão uma vez que se constatou em estudos anteriores, que utilizaram configurações experimentais idênticas à agora usada, que a recuperação via CO era negligenciável (Mota & Campos, 1995; Moreira, 2007; Pereira & Pinho, 2013).

6.3 Resistência global da reação

Utilizando o modelo matemático referido na secção 3.1 e os resultados experimentais obtidos nos ensaios de queima em leito fluidizado dos carvões vegetais, foi possível determinar a evolução da resistência global da combustão $1/K$ em função do diâmetro das partículas d a cada instante. Como seria de esperar, de acordo com a referida formulação teórica, essa evolução segue uma tendência linear, onde o declive depende do número de Sherwood Sh e a ordenada na origem depende da constante da taxa de reação em fase heterogénea k_c (Davidson & Harrison, 1963; Pinho, 1984).

Os resultados obtidos encontram-se representados nas Figuras 6.4 a 6.6, para as três espécies, nas três temperaturas utilizadas. Devido ao elevado número de pontos de cada ensaio, optou-se, para simplificar a visualização dos gráficos, por representar apenas 20 % dos pontos de cada ensaio e apenas um ensaio de cada tamanho. Para possibilitar a visualização do formato das curvas, são ainda ignoradas as partes iniciais e finais dos ensaios com valores de $1/K$ superiores a 70 s/m.

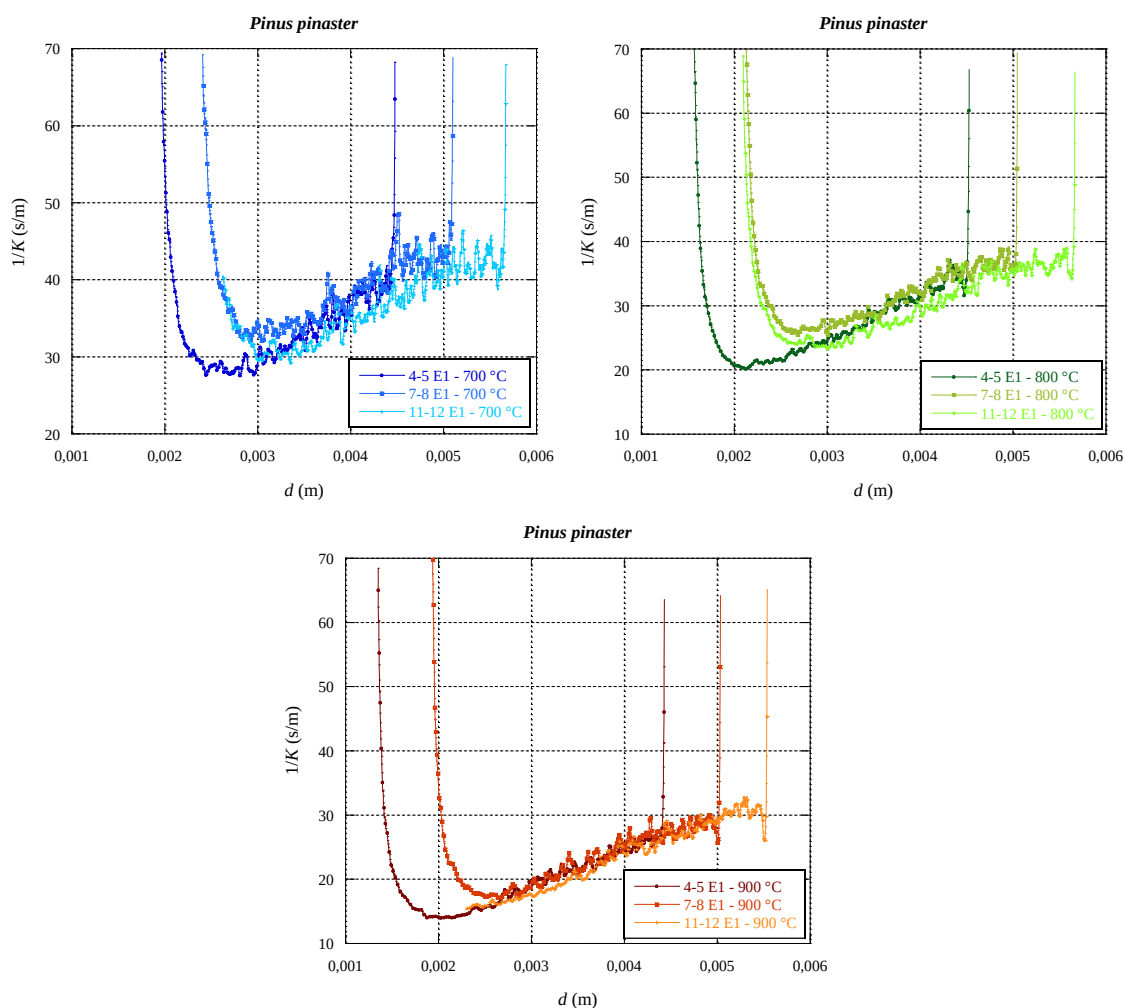


Figura 6.4 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Pinus pinaster* a 700, 800 e 900 °C.

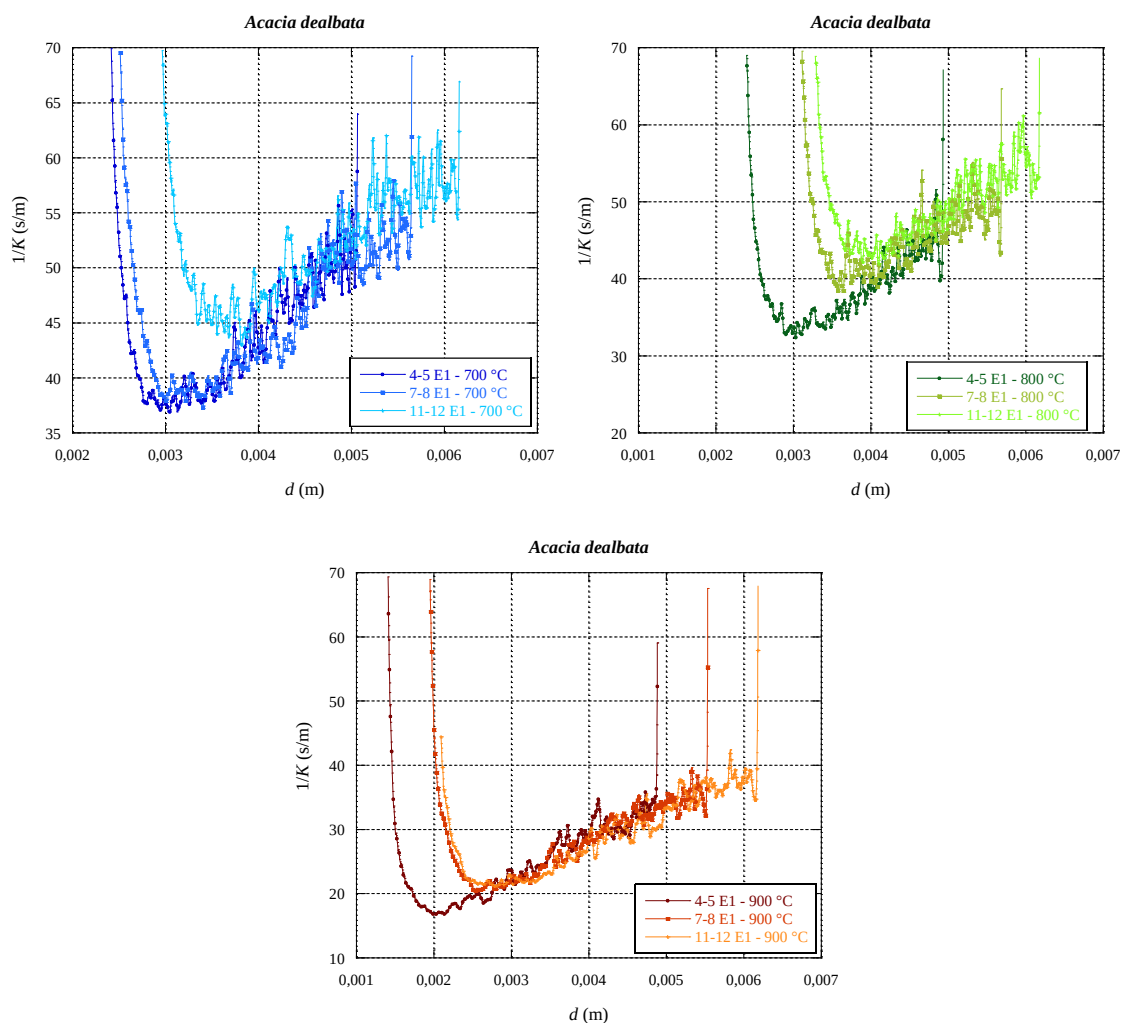


Figura 6.5 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Acacia dealbata* a 700, 800 e 900 °C.

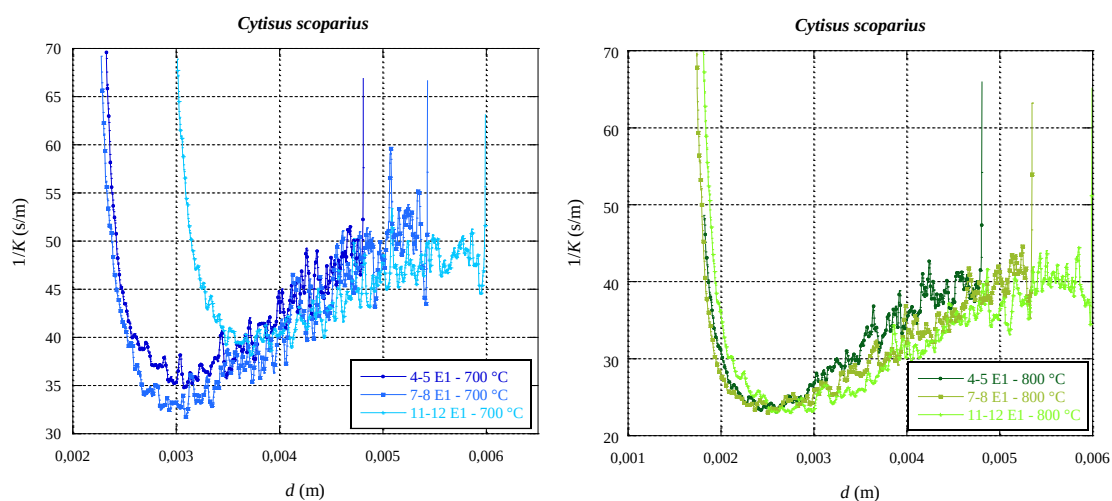


Figura 6.6 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 800 e 900 °C.

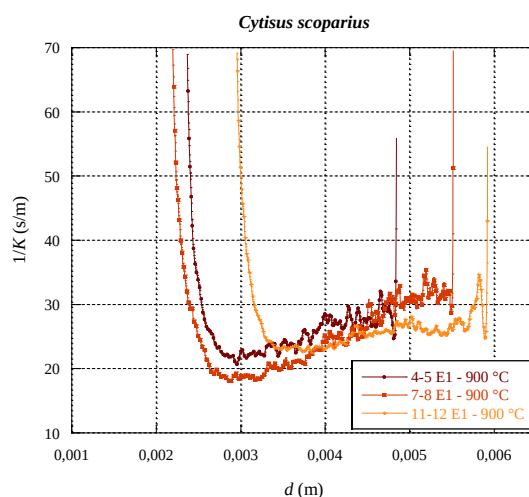


Figura 6.6 (cont.) - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 800 e 900 °C.

Como esperado, e também verificado pelos trabalhos de Ross e Davidson (1982), Pinho (1984), Moreira (2007), Pereira (2012) e Marques (2019), a evolução de $1/K$ com o diâmetro das partículas apresenta uma curva em forma de “U” para as três espécies de carvão, em todas as temperaturas e em todos os tamanhos de partículas. Da observação das figuras anteriores, para as três espécies de carvão, pode ainda concluir-se que as curvas se deslocam para os valores de menor resistência global à medida que a temperatura do leito aumenta. O carvão de *Pinus pinaster* é o que apresenta valores de $1/K$ mais baixos e o carvão de *Acacia dealbata* é o que apresenta valores mais elevados, sobretudo a 700 e 800 °C.

Analisando a evolução da resistência global à reação no sentido em que a reação de combustão se desenvolve, isto é, no sentido da diminuição do diâmetro das partículas, da direita para a esquerda, verifica-se que a resistência global à reação começa por diminuir, até apresentar um desenvolvimento aproximadamente linear e, no final da reação, volta a subir intensamente. O decréscimo inicial, mais intenso, deve-se ao regime transitório de aquecimento das partículas e também à fragmentação inicial que, inevitavelmente, algumas partículas sofrem (Pinho & Guedes de Carvalho, 1984; Oka, 2004). Assim, o aumento do número de partículas leva a um aumento da área de queima, contribuindo para a diminuição da resistência global à combustão. Já o aparente aumento da resistência à combustão na etapa final da queima, é devido à não contabilização da diminuição do número de partículas nesta fase, uma vez que as partículas não apresentam todas o mesmo tamanho; as mais pequenas são consumidas primeiro e, conseqüentemente, o número de partículas no leito vai diminuindo, tendo como consequência a diminuição da área superficial da reação, o que resulta num aparente aumento da resistência global à combustão (Pinho, 2006).

6.4 Determinação dos parâmetros cinéticos e difusivos

Para a determinação dos parâmetros cinéticos e difusivos das reações de combustão dos ensaios efetuados foi necessário descartar os períodos de combustão transitória, isto é, da parte inicial e da parte final da queima, conforme explicado em trabalhos anteriores (Rangel & Pinho, 2011; Pereira & Pinho, 2013). Assim, apenas foram selecionados e analisados os dados instantâneos de $1/K$ e d , entre a faixa de 25 e 75 % de fração mássica queimada.

As Figuras 6.7, 6.8 e 6.9 ilustram o desenvolvimento da resistência global à reação e a respetiva reta de ajuste para os carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* nas três temperaturas de leito estudadas, utilizando respetivamente os três tamanhos de partículas diferentes. Para uma melhor visualização e interpretação dos gráficos, estes representam apenas 10 % dos pontos de dados experimentais, embora as retas de ajuste tenham sido obtidas utilizando o número total de pontos experimentais.

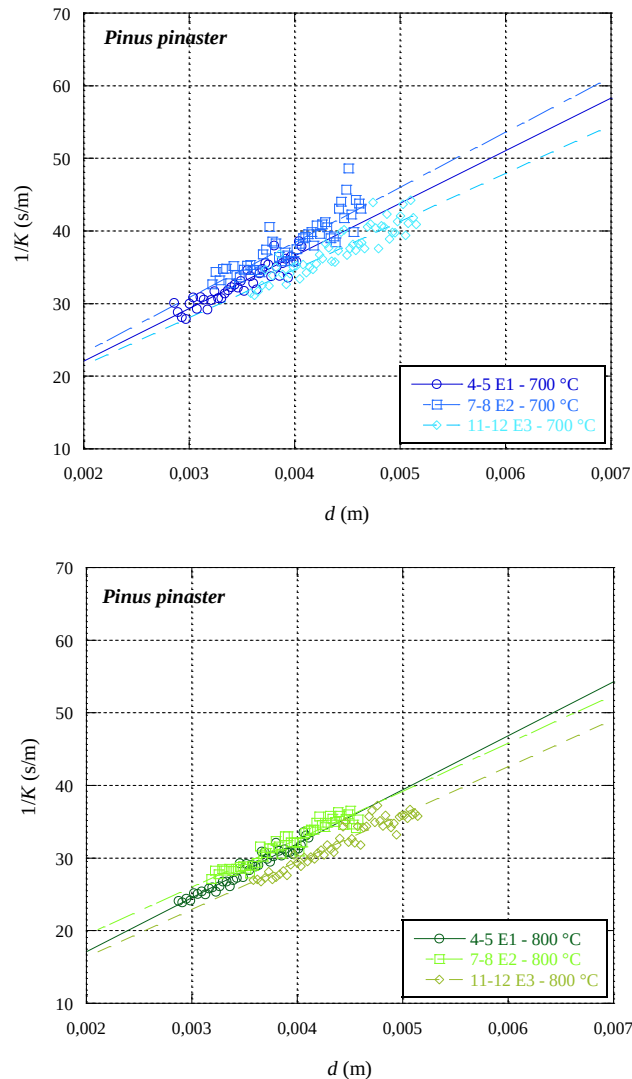


Figura 6.7 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Pinus pinaster* a 700, 800 e 900 °C.

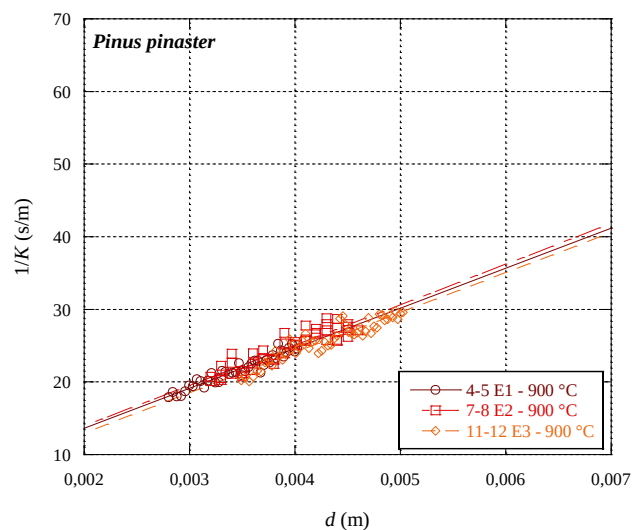


Figura 6.7 (cont.) - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Pinus pinaster* a 700, 800 e 900 °C.

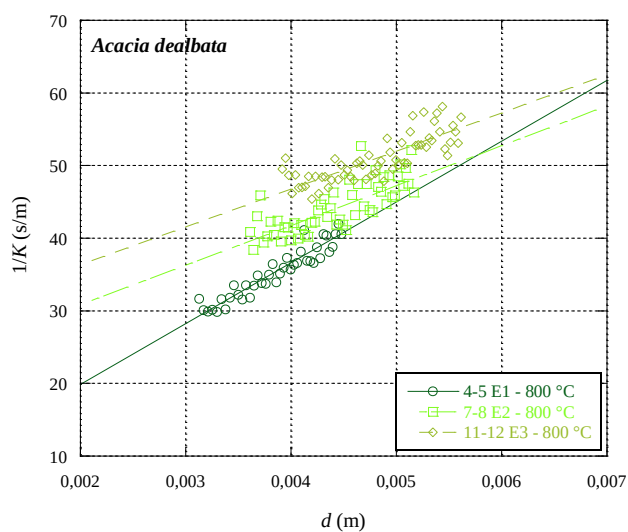
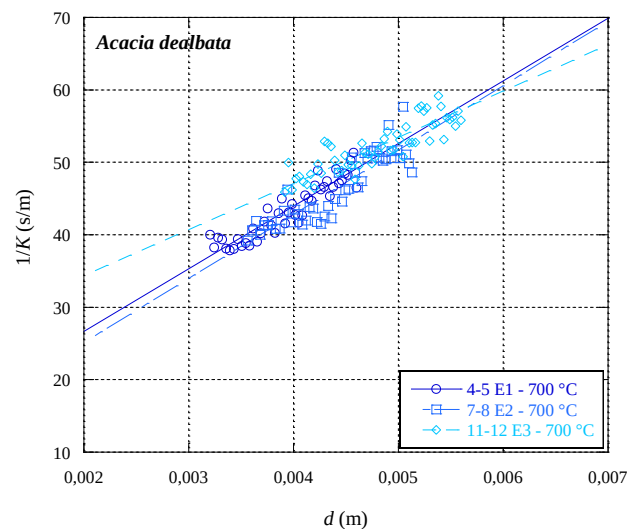


Figura 6.8 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Acacia dealbata* a 700, 800 e 900 °C.

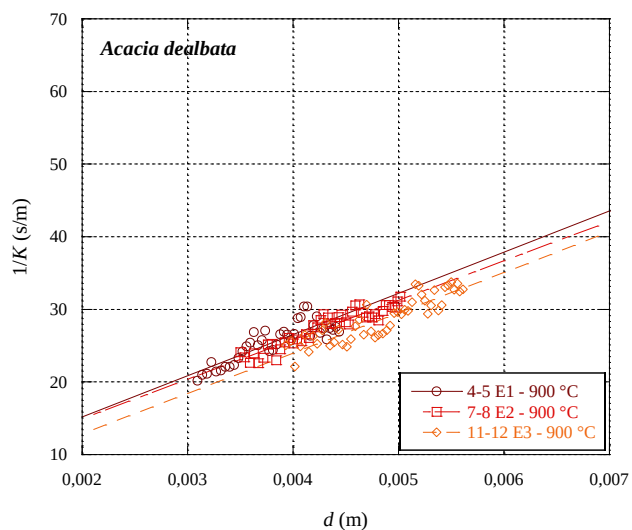


Figura 6.8 (cont.) - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Acacia dealbata* a 700, 800 e 900 °C.

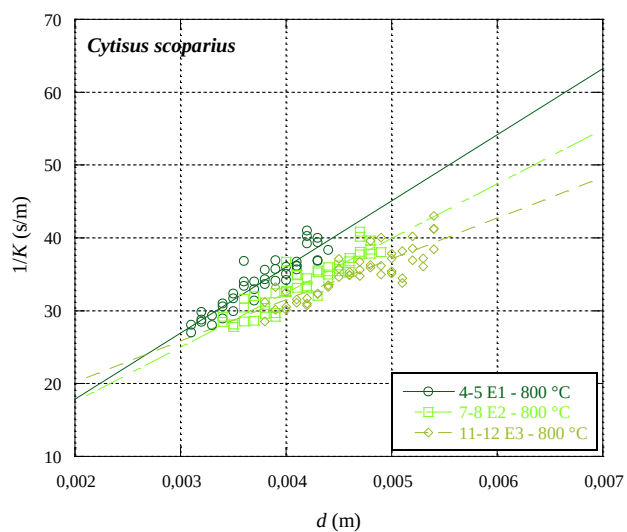
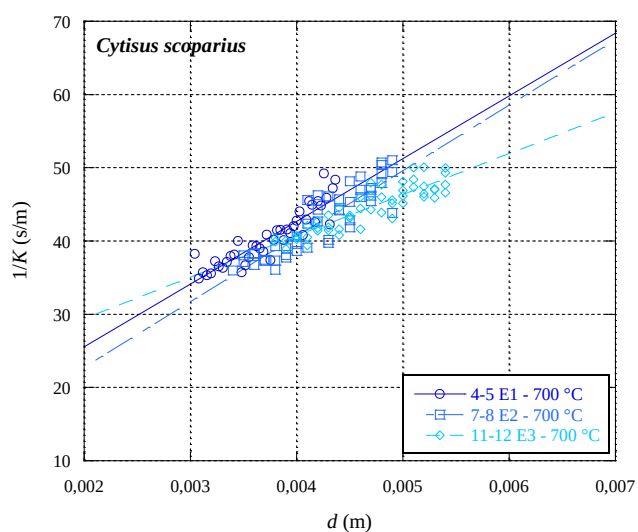


Figura 6.9 - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 800 e 900 °C.

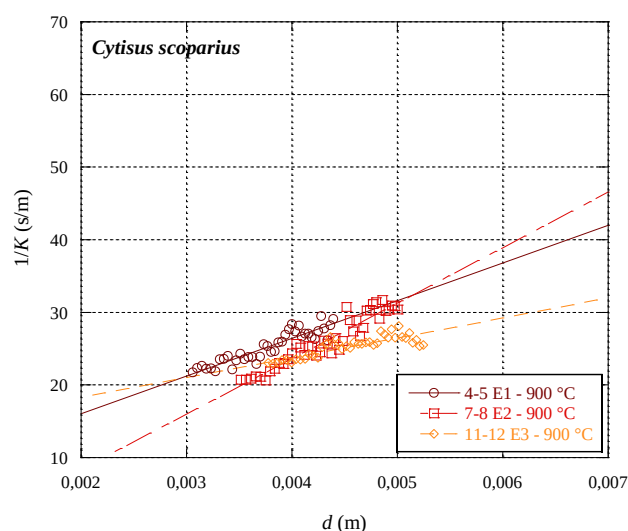


Figura 6.9 (cont.) - Evolução da resistência global à combustão para os carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 800 e 900 °C.

É visível o desenvolvimento linear da evolução da resistência global à combustão nos ensaios realizados. Da análise das figuras verifica-se ainda que a tendência linear tem um declive positivo, o que indica a importância dos mecanismos difusivos nas reações.

Estes resultados são coerentes com os obtidos em trabalhos anteriores, quer pela mesma equipa (Pereira & Pinho, 2013; Marques et al., 2019), quer por outras (Guedes de Carvalho et al., 1991; Mota et al., 1994).

A partir das inclinações e ordenadas na origem das linhas de tendência dos gráficos anteriores, os valores do número de Sherwood e da constante da taxa de reação em fase heterogénea, k_c , foram determinados para os ensaios realizados e são mostrados nas Tabelas 6.4, 6.5 e 6.6, para as temperaturas do leito de 700, 800 e 900 °C.

Tabela 6.4 - Parâmetros difusivos e cinéticos, Sh e k_c , obtidos a partir da linha de tendência de $1/K$ vs d para os carvões de *Pinus pinaster*.

	Ensaio	d_{eq} (mm)	Sh (-)	k_c (m/s)
<i>Pinus pinaster</i>	700 °C	4-5 E1	4,49	1,116
		7-8 E2	5,11	1,063
		11-12 E3	5,68	1,219
	800 °C	4-5 E1	4,54	0,939
		7-8 E2	5,05	1,056
		11-12 E3	5,38	1,141
	900 °C	4-5 E1	4,45	1,108
		7-8 E2	5,04	1,088
		11-12 E3	5,54	1,106

Tabela 6.5 - Parâmetros difusivos e cinéticos, Sh e k_c , obtidos a partir da linha de tendência de $1/K$ vs d para os carvões de *Acacia dealbata*.

	Ensaio	d_{eq} (mm)	Sh (-)	k_c (m/s)
<i>Acacia dealbata</i>	700 °C	4-5 E1	5,08	0,933
		7-8 E2	5,66	0,909
		11-12 E3	6,17	1,266
	800 °C	4-5 E1	4,94	0,831
		7-8 E2	5,70	1,273
		11-12 E3	6,19	1,357
	900 °C	4-5 E1	4,90	1,068
		7-8 E2	5,54	1,125
		11-12 E3	6,19	1,098

Tabela 6.6 - Parâmetros difusivos e cinéticos, Sh e k_c , obtidos a partir da linha de tendência de $1/K$ vs d para os carvões de *Cytisus scoparius*.

	Ensaio	d_{eq} (mm)	Sh (-)	k_c (m/s)
<i>Cytisus scoparius</i>	700 °C	4-5 E1	4,82	0,943
		7-8 E2	5,44	0,902
		11-12 E3	6,00	1,437
	800 °C	4-5 E1	4,82	0,806
		7-8 E2	5,36	0,930
		11-12 E3	5,99	1,240
	900 °C	4-5 E1	4,85	1,175
		7-8 E2	5,52	1,264
		11-12 E3	5,93	2,484

Na literatura encontram-se disponíveis correções que permitem avaliar a transferência de massa à superfície de partículas de carvão na queima em leito fluidizado e fixo, através da determinação do número de Sherwood. Assim, com o intuito de se aferirem os números de Sherwood determinados pelo método experimental, utilizaram-se três expressões sugeridas por Coelho e Guedes de Carvalho (1988), Guedes de Carvalho et al. (1991) e Guedes de Carvalho e Alves (1999).

As três correlações, bastante semelhantes, evoluíram da correlação apresentada por La Nauze et al. (1984) que, por sua vez, tinha sido adaptada da expressão proposta por Frössling (1938).

Coelho e Guedes de Carvalho (1988) apresentaram uma teoria para a transferência de massa em torno de esferas imersas em leitos fixos, que pode ser aplicada em leitos fluidizados ao substituir-se a velocidade superficial e a porosidade do leito fixo pela velocidade superficial, U_{mf} , e a porosidade da fase densa, ε_{mf} . Esta correlação, Equação 6.1, foi utilizada anteriormente por Neves (2007) e Pereira (2012), tendo revelado bons resultados.

$$\frac{Sh'_{6.1}}{\varepsilon_{mf}} = \left[4 + 0,576 \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m} \right)^{0,78} + 1,28 \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m} \right) + 0,141 \left(\frac{d_p}{d} \right) \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6.1)$$

Nesta expressão, d é o diâmetro das partículas em combustão, D'_m é a difusividade efetiva na fase densa, que considera a tortuosidade dos canais para a difusão presentes na fase densa, τ , e d_p é o diâmetro das partículas inertes.

Guedes de Carvalho et al. (1991), baseados na teoria de Coelho e Guedes de Carvalho (1988), propuseram a Equação 6.2 para a determinação do número de Sherwood na queima de carvão em leito fluidizado.

$$\frac{Sh'_{6.2}}{\varepsilon_{mf}} = \left[4 + 0,576 \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m \varepsilon_{mf}} \right)^{0,78} + 1,28 \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m \varepsilon_{mf}} \right) + 0,141 \left(\frac{d_p}{d} \right) \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m \varepsilon_{mf}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6.2)$$

Os autores testaram a correlação através da comparação dos números de Sherwood com os obtidos experimentalmente na análise da queima de cargas de coque e carvão em leito fluidizado; do mesmo modo, Moreira (2007) e Ramos et al. (2012) utilizaram a correlação anterior e obtiveram resultados favoráveis.

Também Guedes de Carvalho e Alves (1999) apresentaram uma correlação para a transferência de massa em torno de esferas imersas em leitos de partículas inertes e verificaram uma elevada concordância com dados obtidos experimentalmente. A Equação 6.3 corresponde à correlação adaptada à transferência de massa em leitos fluidizados.

$$\frac{Sh'_{6.3}}{\varepsilon_{mf}} = \left[4 + \frac{4}{5} \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m} \right)^{2/3} + \frac{4}{\pi} \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m} \right) \right]^{1/2} \left[1 + \frac{1}{9} \left(\frac{d_p}{d} \right) \left(\frac{U_{mf} d}{D'_m} \right) \right]^{1/2} \quad (6.3)$$

Neste trabalho, na aplicação das correlações anteriores, considerou-se que o diâmetro das partículas em combustão, d , era igual à média dos diâmetros das partículas de carvão no período correspondente à fração mássica queimada de 25 a 75 %. As difusividades do oxigênio no ar foram avaliadas à temperatura média do leito. Quanto à tortuosidade, considerou-se como sendo igual a um, uma vez que o leito fluidizado não se encontra tão compactado quanto um leito fixo. O mesmo pressuposto foi também considerado por Pereira (2012).

Para os três carvões vegetais, apresenta-se nas Tabelas 6.7, 6.8 e 6.9 a comparação entre os números de Sherwood obtidos a partir dos dados experimentais, Sh_{exp} , e os calculados pelas correlações 6.1, 6.2 e 6.3. A análise foi efetuada, individualmente, para cada ensaio e os valores são apresentados em função da temperatura nominal do leito fluidizado.

Tabela 6.7 - Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 6.1, 6.2 e 6.3 para os carvões de *Pinus pinaster*.

		Ensaio	Sh_{exp}	$Sh'_{6.1}$	$Sh'_{6.2}$	$Sh'_{6.3}$
<i>Pinus pinaster</i>	700 °C	4-5 E1	1,116	1,159	1,223	1,184
		7-8 E2	1,063	1,179	1,252	1,205
		11-12 E3	1,219	1,197	1,277	1,223
	800 °C	4-5 E1	0,939	1,126	1,175	1,148
		7-8 E2	1,056	1,138	1,193	1,161
		11-12 E3	1,165	1,145	1,203	1,168
	900 °C	4-5 E1	1,108	1,098	1,135	1,118
		7-8 E2	1,088	1,109	1,151	1,130
		11-12 E3	1,106	1,120	1,166	1,141

Tabela 6.8 - Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 6.1, 6.2 e 6.3 para os carvões de *Acacia dealbata*.

		Ensaio	Sh_{exp}	$Sh'_{6.1}$	$Sh'_{6.2}$	$Sh'_{6.3}$
<i>Acacia dealbata</i>	700 °C	4-5 E1	0,933	1,178	1,251	1,204
		7-8 E2	0,909	1,198	1,279	1,224
		11-12 E3	1,266	1,210	1,298	1,237
	800 °C	4-5 E1	0,831	1,136	1,189	1,159
		7-8 E2	1,273	1,153	1,214	1,176
		11-12 E3	1,357	1,164	1,230	1,188
	900 °C	4-5 E1	1,068	1,107	1,147	1,127
		7-8 E2	1,125	1,120	1,166	1,141
		11-12 E3	1,098	1,131	1,183	1,153

Tabela 6.9 - Comparação entre os números de Sherwood determinados experimentalmente e os calculados pelas correlações 6.1, 6.2 e 6.3 para os carvões de *Cytisus scoparius*.

		Ensaio	Sh_{exp}	$Sh'_{6.1}$	$Sh'_{6.2}$	$Sh'_{6.3}$
<i>Cytisus scoparius</i>	700 °C	4-5 E1	0,943	1,169	1,238	1,194
		7-8 E2	0,902	1,188	1,266	1,215
		11-12 E3	1,437	1,206	1,291	1,232
	800 °C	4-5 E1	0,806	1,132	1,184	1,155
		7-8 E2	0,93	1,144	1,201	1,167
		11-12 E3	1,24	1,159	1,224	1,183
	900 °C	4-5 E1	1,175	1,106	1,146	1,126
		7-8 E2	1,264	1,117	1,162	1,138
		11-12 E3	2,484	1,125	1,174	1,146

Da análise das tabelas anteriores pode verificar-se que os resultados obtidos experimentalmente para o número de Sherwood são próximos dos valores calculados pelas três correlações. Verifica-se assim uma boa concordância entre os valores obtidos nestes ensaios laboratoriais e os calculados pelas correlações, salvo no caso do ensaio a 900 °C para os carvões de *Cytisus scoparius*.

Para uma análise global e, conseqüentemente, para a determinação da resistência global à reação de cada espécie, os testes realizados para os três diferentes tamanhos foram agrupados por tipo de carvão e temperatura do leito. Os resultados obtidos com esta análise global são apresentados nas Figuras 6.10, 6.11 e 6.12.

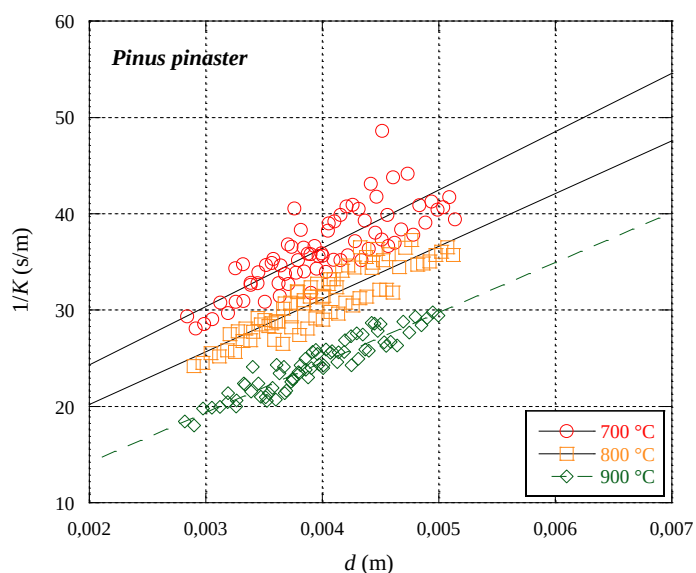


Figura 6.10 - Evolução linear da resistência global à combustão entre 25 e 75 % da fração queimada dos carvões de *Pinus pinaster*.

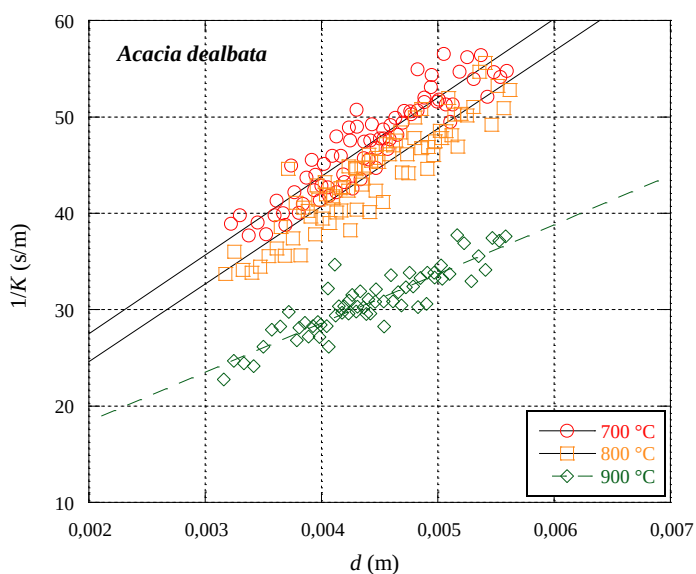


Figura 6.11 - Evolução linear da resistência global à combustão entre 25 e 75 % da fração queimada dos carvões de *Acacia dealbata*.

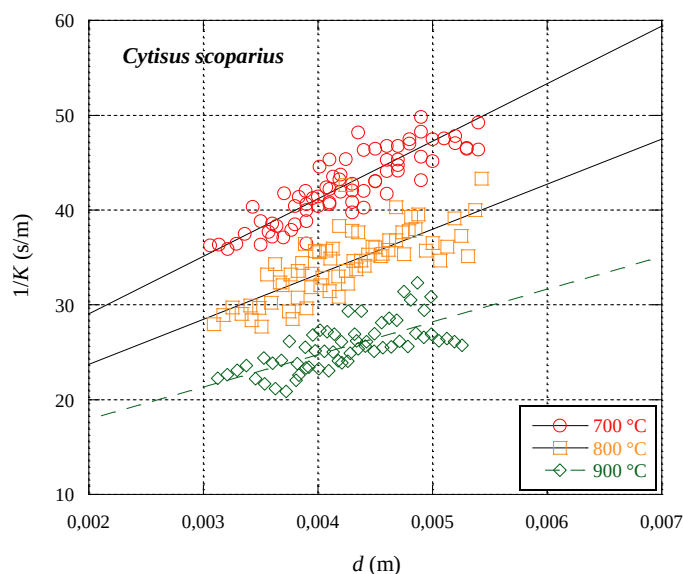


Figura 6.12 - Evolução linear da resistência global à combustão entre 25 e 75 % da fração queimada dos carvões de *Cytisus scoparius*.

Da análise das figuras anteriores, pode verificar-se que, para os três tipos de carvão, a resistência global à combustão diminui com o aumento da temperatura do leito, o que permite concluir que a cinética apresenta alguma dependência com a temperatura, embora o maior peso diga respeito à transferência de massa. Para os carvões de *Pinus pinaster* e *Cytisus scoparius*, é claramente perceptível essa distinção; no caso dos carvões de *Acacia dealbata*, quando a temperatura do leito varia de 700 para 800 °C, verifica-se que o salto na resistência global à combustão é muito pequeno, comparativamente aos outros dois carvões. Esse comportamento é explicado pela existência de componentes inorgânicos nas cinzas desse tipo de carvão, que atuam como catalisadores da reação heterogênea durante o processo de combustão. As mesmas evidências foram relatadas por alguns estudos anteriores (Wornat et al., 1995; Tsukada et al., 2003; Pereira & Pinho, 2015) que mostram exatamente essas situações e que são típicas em algumas biomassas portuguesas. Como pode ser visto na Tabela 4.1, os carvões de *Acacia* apresentam um teor de cinzas mais alto do que os restantes carvões, o que inevitavelmente afeta a cinética da combustão durante o processo. A influência dos compostos inorgânicos, presentes nas cinzas dos três carvões estudados será avaliada cuidadosamente mais à frente neste trabalho.

Os valores globais da constante da taxa de reação em fase heterogênea e do número de Sherwood, determinados através das linhas de tendência lineares da evolução $1/K$ versus d na combustão em leito fluidizado, são mostrados na Tabela 6.10. De um modo geral, a constante da taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura do leito, embora no caso do carvão de *Acacia* o aumento de 800 para 900 °C seja menor. Relativamente ao número de Sh , as variações são muito pequenas com uma tendência de descida no caso do carvão de *Pinus*. Nos restantes carvões, não se verifica uma tendência definida.

Tabela 6.10 - Valores de k_c e Sh obtidos na queima em leito fluidizado.

	Temperatura do leito (°C)	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Acacia dealbata</i>	<i>Cytisus scoparius</i>
k_c	700	0,163	0,179	0,118
	800	0,246	0,236	0,141
	900	0,529	0,244	0,180
Sh	700	1,335	0,988	1,331
	800	1,273	0,852	1,467
	900	1,174	1,193	1,779

De uma análise geral, verifica-se que o carvão de *Pinus pinaster* é o mais reativo e o carvão de *Cytisus scoparius* o menos reativo.

6.5 Determinação de outros parâmetros cinéticos

Para uma análise mais cuidadosa da cinética da combustão, foram determinados a energia de ativação e o fator pré-exponencial dos ensaios realizados. Estes parâmetros foram obtidos através de um gráfico de Arrhenius que relaciona a constante da taxa de reação química (constante cinética), k_c , com a temperatura das partículas, T_p . Para isso, foi necessária a determinação da verdadeira temperatura de queima das partículas de carvão.

6.5.1 Temperatura de queima das partículas

Por vezes, na análise dos resultados da combustão de cargas de partículas em leito fluidizado, assume-se que o reator é isotérmico e considera-se que as partículas queimam à mesma temperatura a que se encontra o leito. Contudo, esta aproximação poderá levar a resultados menos precisos, uma vez que a temperatura de queima das partículas em leito fluidizado é superior à temperatura do leito (Tomé, 2011; Tomé et al., 2012). Vários estudos confirmaram que as partículas de carvão queimam a temperaturas superiores à temperatura do leito. Experimentalmente, Roscoe et al. (1980) verificaram que na combustão de carvão em leito fluidizado as partículas poderiam estar 130 a 160 °C acima da temperatura do leito. Komatina et al. (2006) realizaram ensaios de queima de partículas de carvão em leito fluidizado e verificaram que, em média, a temperatura das partículas era aproximadamente 70 a 180 °C acima da temperatura do leito, dependendo dos carvões utilizados. Também Scala e Chirone (2010) estudaram a combustão de partículas de carvão e verificaram que, para concentrações de oxigénio superiores a 2 % (v/v), as partículas queimam a uma temperatura superior à temperatura do leito. Mais tarde, Pereira (2012), num estudo de carvões provenientes de biomassas portuguesas, também verificou que a temperatura de queima dos carvões é superior à temperatura do leito, em média 25 a 71 °C.

Embora existam alguns métodos experimentais usados na medição da temperatura das partículas, estes podem interferir com os movimentos livres das partículas em combustão (Chakraborty & Howard, 1980), ou apenas possibilitarem a obtenção da temperatura das partículas quando estas atingem a superfície do leito (Salinero et al., 2016; Salinero et al., 2018). No presente trabalho, a temperatura das partículas foi determinada através de um balanço energético superficial realizado à partícula. Esta metodologia tem sido utilizada por alguns autores, nomeadamente, Tomé (2011), Ramos et al. (2012) e Pereira e Pinho (2013).

Concisamente, esta análise advém, como já referido, do balanço energético a uma partícula de carbono e de algumas suposições necessárias para a sua realização. Deste modo, as transferências de energia que ocorrem à superfície da partícula de carbono durante o seu processo de combustão são ilustradas na Figura 6.13.

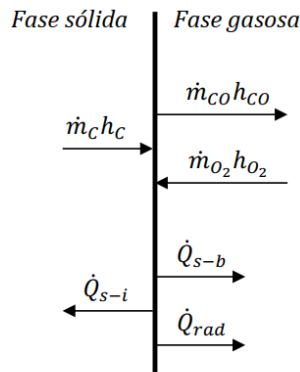


Figura 6.13 - Transferência de energia à superfície de uma partícula de carbono (Pereira, 2012).

O resultado do balanço energético efetuado à superfície de uma partícula é dado pela Equação 6.4.

$$\dot{m}_c h_c + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} = \dot{m}_{CO} h_{CO} + \dot{Q}_{s-i} + \dot{Q}_{s-b} + \dot{Q}_{rad} \quad (6.4)$$

onde $\dot{m}_c h_c$ é a energia térmica associada ao consumo de carbono no processo de combustão, $\dot{m}_{O_2} h_{O_2}$ é a energia térmica associada ao caudal de oxigénio, $\dot{m}_{CO} h_{CO}$ é a energia térmica associada à corrente de monóxido de carbono, $\dot{Q}_{s-i}$ é a energia térmica transferida da superfície para o interior das partículas, $\dot{Q}_{s-b}$ é a energia térmica conduzida para a envolvente da partícula e, por fim, $\dot{Q}_{rad}$ é a energia térmica transferida, por radiação, da superfície da partícula de carbono para o leito.

Analisando o processo de combustão em intervalos de tempos muito pequenos, pode considerar-se que o processo ocorre em regime permanente e, assim, a energia térmica transferida da superfície para o interior da partícula é nula. Trabalhando a Equação 6.4

obtem-se a Equação 6.5, que permite a determinação da temperatura da superfície da partícula T_p (Tomé, 2011; Pereira, 2012; Tomé et al., 2012):

$$\dot{m}_c \Delta h' + \dot{m}_c c_{pg} (T_p - T_L) \frac{\exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2\pi d k_{tg}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\dot{m}_c c_{pg}}{2\pi d k_{tg}}\right)} + \varepsilon_p \pi d^2 \sigma (T_p^4 - T_L^4) = 0 \quad (6.5)$$

onde $\Delta h'$ é a entalpia de combustão, c_{pg} é o calor específico a pressão constante do gás que envolve a partícula e k_{tg} a sua condutibilidade térmica, T_L é a temperatura do leito, ε_p é a emissividade da partícula de carbono, d é o diâmetro da partícula e σ é a constante de Stefan-Boltzman.

A Tabela 6.11 apresenta, para as três temperaturas do leito utilizadas, o diferencial máximo de temperatura entre o leito e as partículas. Verificou-se um diferencial de temperatura mais elevado quando se utilizou uma temperatura do leito mais baixa, concretamente 700 °C. Este comportamento foi também mencionado por Ramos et al. (2012) e Pereira e Pinho (2013) e, aparentemente, está relacionado com a diminuição da resistência de transferência de calor com o aumento de temperatura.

A análise dos resultados, também, demonstrou uma dependência do diferencial de temperaturas com a massa volúmica do carvão. Os carvões de *Pinus* e *Acacia* foram os que apresentaram, respetivamente, um maior e um menor diferencial de temperatura entre as partículas e o leito, o que se correlaciona com a respetiva massa volúmica.

Tabela 6.11 - Diferencial máximo de temperatura entre as partículas e o leito.

<i>Pinus pinaster</i>			<i>Acacia dealbata</i>		<i>Cytisus scoparius</i>	
T_{leito} (°C)	d_i (mm)	ΔT (°C)	d_i (mm)	ΔT (°C)	d_i (mm)	ΔT (°C)
700	4,49	51,28	5,08	39,15	4,82	42,68
	5,11	49,30	5,66	40,32	5,44	43,64
	5,68	51,38	6,17	39,05	6,00	44,03
800	4,54	40,62	4,94	30,70	4,82	34,71
	5,05	39,98	5,70	28,26	5,36	35,73
	5,67	40,86	6,19	28,83	5,99	36,51
900	4,44	33,40	4,90	26,45	4,85	29,17
	5,04	32,00	5,54	26,94	5,52	30,79
	5,54	32,48	6,19	26,76	5,93	31,49

Utilizando o diferencial de temperatura referido na Tabela 6.11, a temperatura de queima das partículas foi determinada e os dados cinéticos foram tratados e analisados, tendo em atenção a temperatura média de queima das partículas agora determinada.

6.5.2 Equação de Arrhenius

A dependência da constante cinética da taxa de reação com a temperatura foi analisada através da equação de Arrhenius:

$$k_c = Ae^{-E_a/\bar{R}T} \quad (6.6)$$

onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, $\bar{R}$ é a constante universal dos gases perfeitos e T , no caso da queima dos péletes de carvão, é a temperatura da superfície das partículas.

Com recurso à representação gráfica da equação de Arrhenius, que consiste na representação de $\ln k_c$ em função de $1/T$, obtém-se a correlação geral da constante cinética da taxa de reação específica de cada carvão. Sendo essa variação linear, o declive da reta de ajuste permite obter a energia de ativação e a ordenada na origem o fator pré-exponencial.

A Figura 6.14 ilustra a representação de Arrhenius para os três carvões na gama de temperatura de partículas entre 730 e 935 °C.

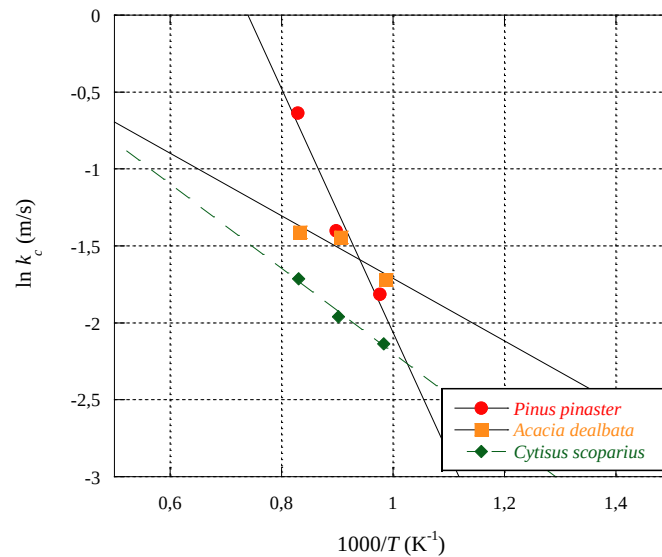


Figura 6.14 - Representação de Arrhenius para os carvões testados.

A partir da observação do gráfico, verificou-se, teoricamente, a tendência linear do logaritmo da constante cinética da reação com o inverso da temperatura das partículas.

Com o conhecimento da constante cinética da reação e usando o gráfico de Arrhenius, foi possível obter a energia de ativação e o fator pré-exponencial através da inclinação e da interseção, respetivamente, da linha de tendência correspondente. Para os três carvões, os resultados são mostrados na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 - Energia de ativação e fator pré-exponencial para o carvão de *Pinus*, *Acacia* e *Cytisus*, obtidos pelos ensaios de combustão em leito fluidizado.

	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Acacia dealbata</i>	<i>Cytisus scoparius</i>
A (m/s)	348,21	1,38	1,74
E_a (kJ/mol)	65,83	16,90	22,85

Comparativamente a outros estudos (Beça, 2011; Rangel & Pinho, 2011; Tomé, 2011; Pereira & Pinho, 2013; Pereira et al., 2013), a energia de ativação necessária para a combustão dos três carvões vegetais em leito fluidizado é da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos pelos autores mencionados. A energia de ativação dos carvões de *Pinus pinaster*, 65,83 kJ/mol, foi semelhante à obtida por Pereira e Pinho (2013).

No caso dos carvões de *Acacia* e de *Cytisus*, a energia de ativação foi inferior, o que pode ser explicado pelo facto dos péletes de *Acacia* e *Cytisus* serem mais porosos, exigindo uma menor energia de ativação.

Em relação ao fator pré-exponencial, a *Acacia* e a *Cytisus* também apresentaram valores significativamente inferiores aos obtidos para o carvão de *Pinus*. Uma vez mais, este resultado estará relacionado com a porosidade destes dois carvões, visto que o fator pré-exponencial está relacionado com a orientação e a frequência de colisões entre espécies reagentes, que são mais fortes em partículas de carvão mais porosas, já que aí a área de reação passa a ser mais elevada (De Soete, 1976; De Soete & Feugier, 1976). Como na análise que foi realizada se usou a área superficial, o resultado da influência de uma maior porosidade aparece sob a forma de um menor fator pré-exponencial.

Com os valores obtidos na análise de Arrhenius, Figura 6.14, obtiveram-se as correlações gerais, Equação 6.7, 6.8 e 6.9, para os três carvões vegetais.

$$k_{c, \text{Pinus}} = 348,21 e^{-65,83/\bar{R}T} \quad (6.7)$$

$$k_{c, \text{Acacia}} = 1,38 e^{-16,90/\bar{R}T} \quad (6.8)$$

$$k_{c, \text{Cytisus}} = 1,74 e^{-22,85/\bar{R}T} \quad (6.9)$$

Assim, as correlações anteriores permitem obter os valores da constante da taxa de reação em fase heterogénea em função da temperatura absoluta das partículas de carvão de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*.

6.6 Avaliação da importância da difusão, da cinética e da fluidodinâmica

O peso relativo da difusão do oxigénio através da fase densa, da cinética da reação e da fluidodinâmica na queima de uma carga de partículas de carbono em leito fluidizado foi analisada através da Equação 6.10, que permite a obtenção do tempo de queima necessário para atingir um determinado valor de fração mássica queimada.

$$t_f = \frac{\rho_c d_i^2 [1-(1-f)^{2/3}]}{96 c_0 Sh D_g} + \frac{2 \rho_c d_i [1-(1-f)^{1/3}]}{48 k_{c0}} + \frac{m_c f}{12 c_0 A_t [U - (U - U_{mf}) e^{-X}]} \quad (6.10)$$

Como referido, anteriormente, na secção 3.1, nesta equação os três termos do segundo membro representam, respetivamente, as contribuições da difusão, da cinética e da

fluidodinâmica do leito. O peso relativo das três parcelas foi calculado para as frações mássicas queimadas de 30, 40 e 50 %. Relativamente aos parâmetros cinéticos e difusivos, Sh e k_c , utilizaram-se nesta análise os valores apresentados na Tabela 6.10.

Os resultados obtidos para os carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* encontram-se ilustrados nas Figuras 6.15, 6.16 e 6.17, respetivamente.

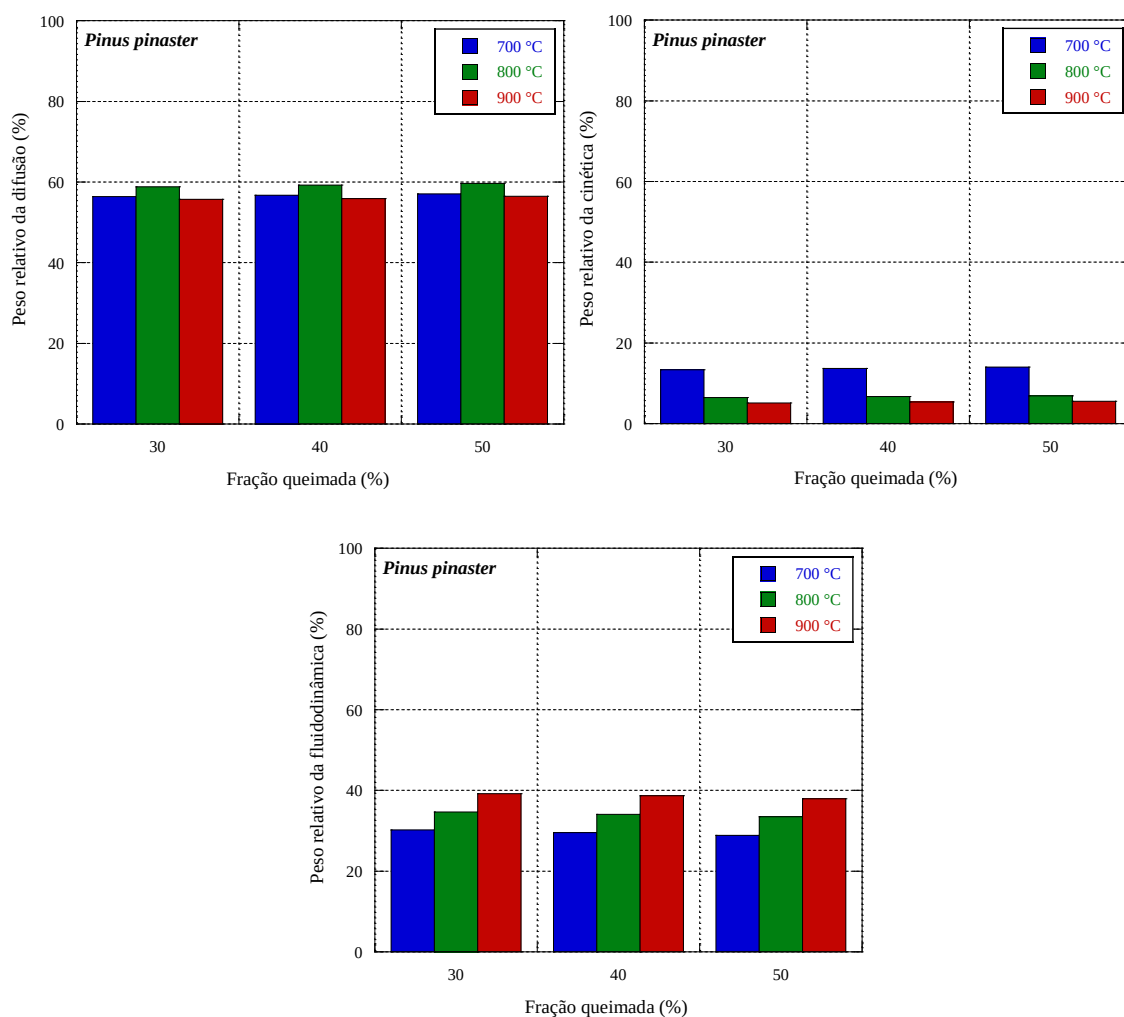


Figura 6.15 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de *Pinus pinaster*, no leito fluidizado, a 700, 800 e 900 °C.

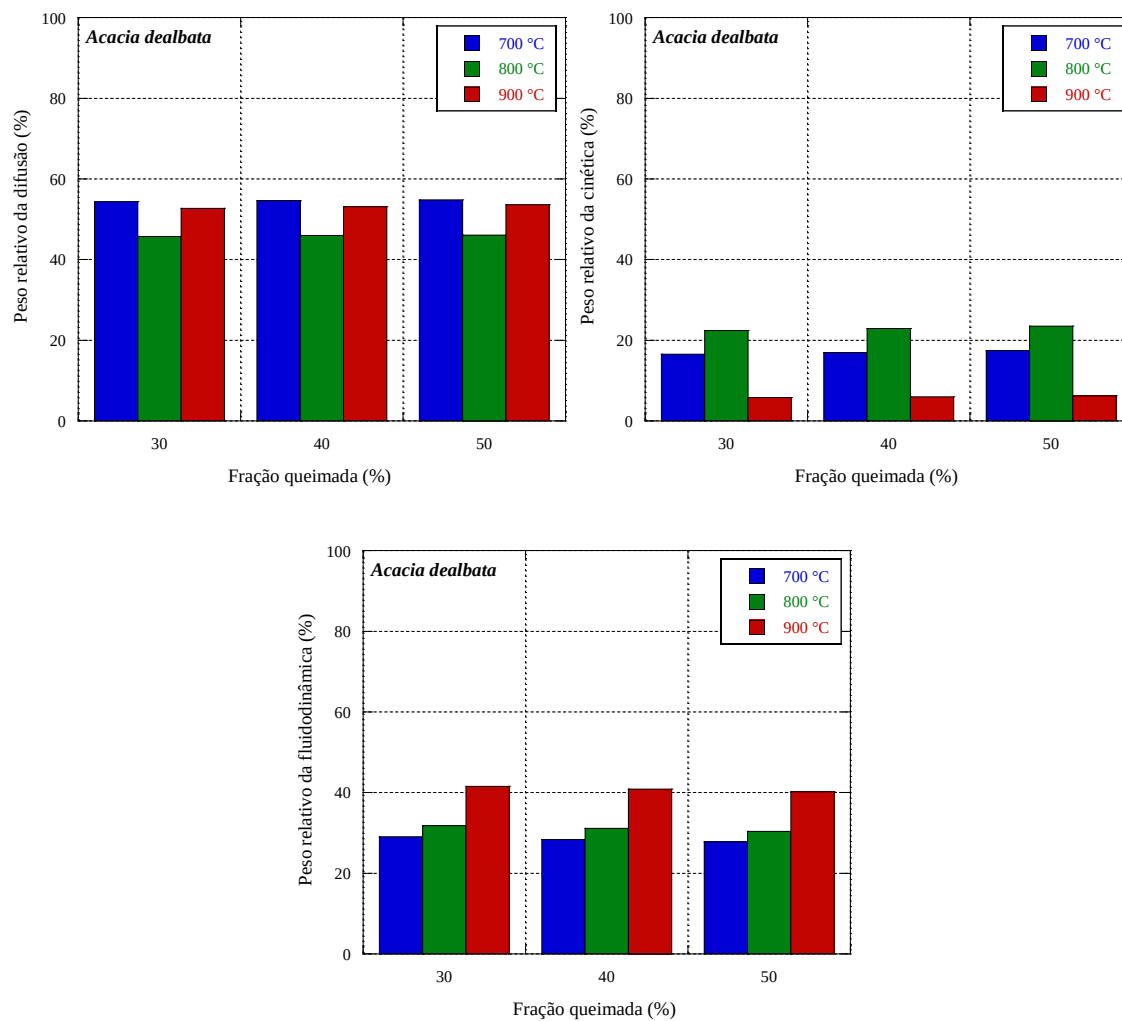


Figura 6.16 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de *Acacia dealbata*, no leito fluidizado, a 700, 800 e 900 °C.

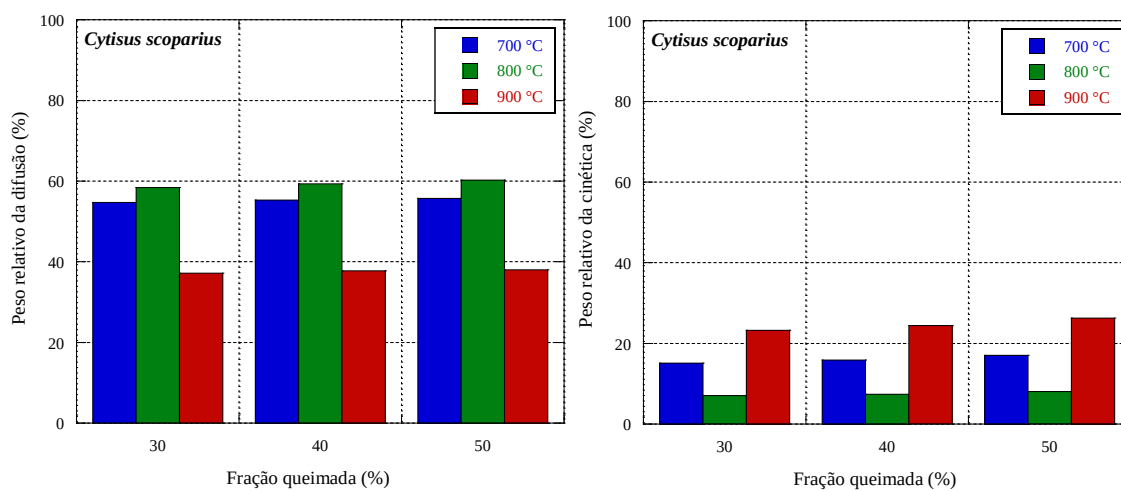


Figura 6.17 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de *Cytisus scoparius*, no leito fluidizado, a 700, 800 e 900 °C.

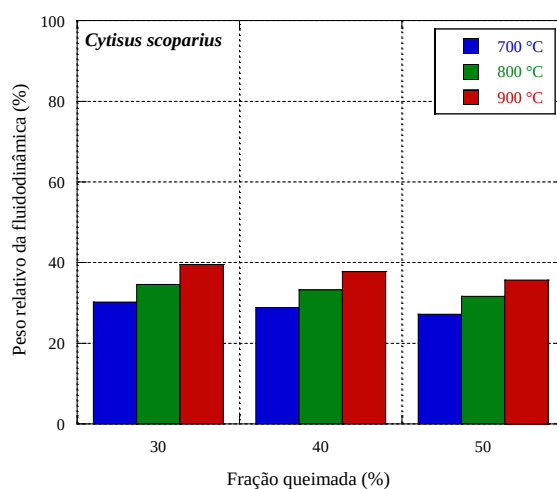


Figura 6.17 (cont.) - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de *Cytisus scoparius*, no leito fluidizado, a 700, 800 e 900 °C.

Analisando os resultados do peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica no tempo de queima das cargas dos carvões vegetais, é possível verificar que, para os três carvões, a difusão foi o fenômeno que apresentou uma maior influência. Já a cinética foi o fenômeno menos significativo na análise do tempo de queima no processo de combustão de cargas de carvão em leito fluidizado.

Para os carvões de *Pinus pinaster* e *Cytisus scoparius*, verificou-se que o aumento da temperatura do leito de 700 para 800 °C é acompanhado por um aumento da importância da difusão, seguido de uma diminuição nos 900 °C. Os carvões de *Acacia dealbata* apresentaram um comportamento distinto, com uma diminuição da importância dos fenômenos difusivos de 700 para 800 °C e um aumento de 800 para 900 °C.

Relativamente ao peso relativo da cinética da reação nos carvões de *Pinus pinaster*, verificou-se uma diminuição da sua importância com o aumento da temperatura do leito. Nos péletes de *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, foi observado um comportamento díspar, com um máximo aos 800 °C, no caso dos carvões de *Acacia*, e um mínimo aos 800 °C, no caso dos carvões de *Cytisus*.

A respeito da fluidodinâmica, constatou-se que, para os três tipos de carvões, a sua influência no tempo de queima aumentou com o aumento da temperatura do leito.

7 AVALIAÇÃO DA FRAGMENTAÇÃO NA QUEIMA EM LEITO FLUIDIZADO

7.1 Introdução

Durante a realização dos primeiros ensaios de queima de carvões de *Acacia dealbata* em leito fluidizado, constataram-se situações em que se podia claramente distinguir a existência de péletes carbonizados de aparência, e mesmo ao contacto manual, mais frágeis, e de péletes carbonizados mais compactos e, como tal, mais resistentes aos fenómenos de fragmentação que iriam acontecer (e de facto aconteceram, nos ensaios de queima realizados). Mesmo visualmente, após a introdução das sucessivas cargas de péletes carbonizados, constatou-se a sua fragmentação, tanto primária como secundária, verificada pela visualização, à superfície do leito, de um maior número de partículas brilhantes, precisamente nas cargas nas quais previamente se sentia uma maior fragilidade. É evidente que se poderá considerar que poderia existir alguma subjetividade inicial, por parte da autora do presente estudo, nesta avaliação. Contudo, os resultados subsequentes, e que seguidamente se expõem, demonstraram claramente tal sentimento ou incerteza inicial.

7.2 Modelo de fragmentação

Deste modo, estudou-se a fragmentação de partículas de carvões de *Acacia dealbata*, em leito fluidizado, utilizando um método de análise baseado no modelo desenvolvido por Pinho (2006). Este modelo considera que durante a combustão, ou pelo menos durante grande parte desta, não há elutriação ou desaparecimento de partículas; isto é, que todas as partículas, as de tamanho original ou as partículas menores resultantes da fragmentação das partículas originais mais frágeis, queimam completamente dentro do leito fluidizado. Assim, usando este modelo e os valores experimentais obtidos na combustão em leito fluidizado, nomeadamente o número de Sherwood e a constante da taxa de reação em fase heterógena, foi determinada a razão de fragmentação σ_f (Pinho, 2006) dos péletes de *Acacia dealbata*.

A razão de fragmentação, σ_f , representa a relação entre o número de partículas que compõe um determinado lote antes e depois da fragmentação, ou seja, indica o aumento do número inicial de partículas por força deste fenómeno (Pinho, 2006), Equação 7.1.

$$\sigma_f = \left[\frac{Sh_s k_c}{Sh k_{cs}} \right]^3 \quad (7.1)$$

Sh_s e k_{cs} são, respetivamente, o número de Sherwood e a contante superficial da taxa de reação em fase heterogénea ignorando a fragmentação, enquanto Sh e k_c são os valores reais para os mesmos parâmetros, que podem ser obtidos através da combustão equivalente, mas inquebrável, isto é, com partículas de carvão menos frágeis. Um valor de σ_f inferior à unidade é fisicamente impossível, enquanto um σ_f acima de 1 significa que, num lote que inicialmente continha n_i partículas, o seu número de partículas aumentou, devido à fragmentação, para $\sigma_f n_i$.

7.3 Evolução da resistência global à combustão

Devido aos períodos de combustão transitória e aos fenómenos de elutriação intensa que ocorrem naturalmente no final da combustão, os períodos iniciais e finais do processo foram descartados e apenas são representados os dados relativos à fração mássica queimada entre 25 e 75 %. Só assim faz sentido aplicar os pressupostos do modelo de Pinho (2006) de que não há elutriação ou desaparecimento de partículas durante esta fase da queima. A evolução linear da resistência global à reação dos carvões de *Acacia dealbata* a 700 e 800 °C foi determinada e encontra-se ilustrada nas Figuras 7.1 e 7.2, onde são apenas representados 50 % dos pontos experimentais, embora as retas de ajuste tenham sido obtidas usando o número total de pontos experimentais. As referidas figuras mostram a evolução da resistência global à combustão dos carvões de *Acacia dealbata* a 700 e 800 °C, respetivamente, usando os três comprimentos médios diferentes (4-5, 7-8 e 11-12 mm) e os dois tipos de péletes, uns péletes mecanicamente mais fortes e outros péletes mecanicamente mais frágeis. Os testes referidos como “E1” são relativos aos péletes mecanicamente mais fortes e os testes referidos como “E2” são relativos aos péletes mecanicamente mais frágeis.

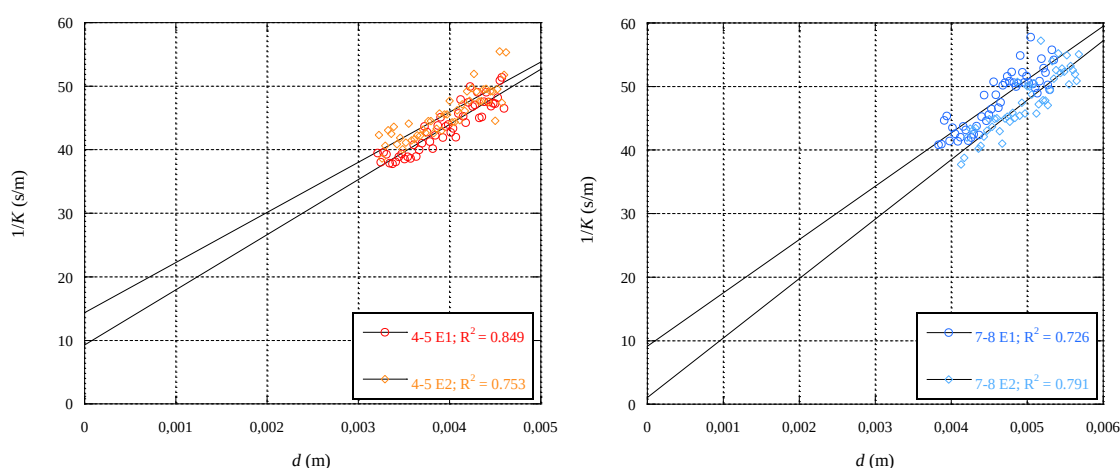


Figura 7.1 - Evolução da resistência global à combustão dos carvões de *Acacia* a 700 °C.

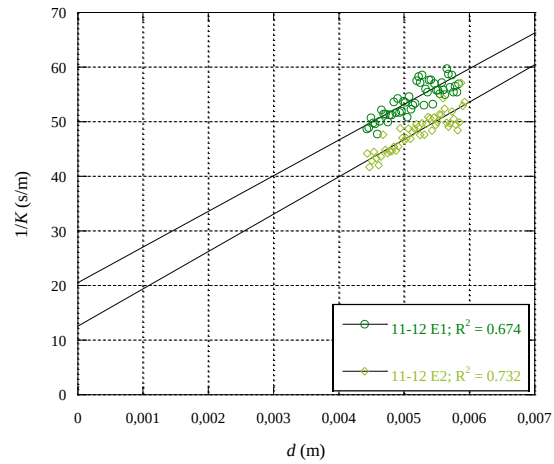


Figura 7.1 (cont.) - Evolução da resistência global à combustão dos carvões de *Acacia* a 700 °C.

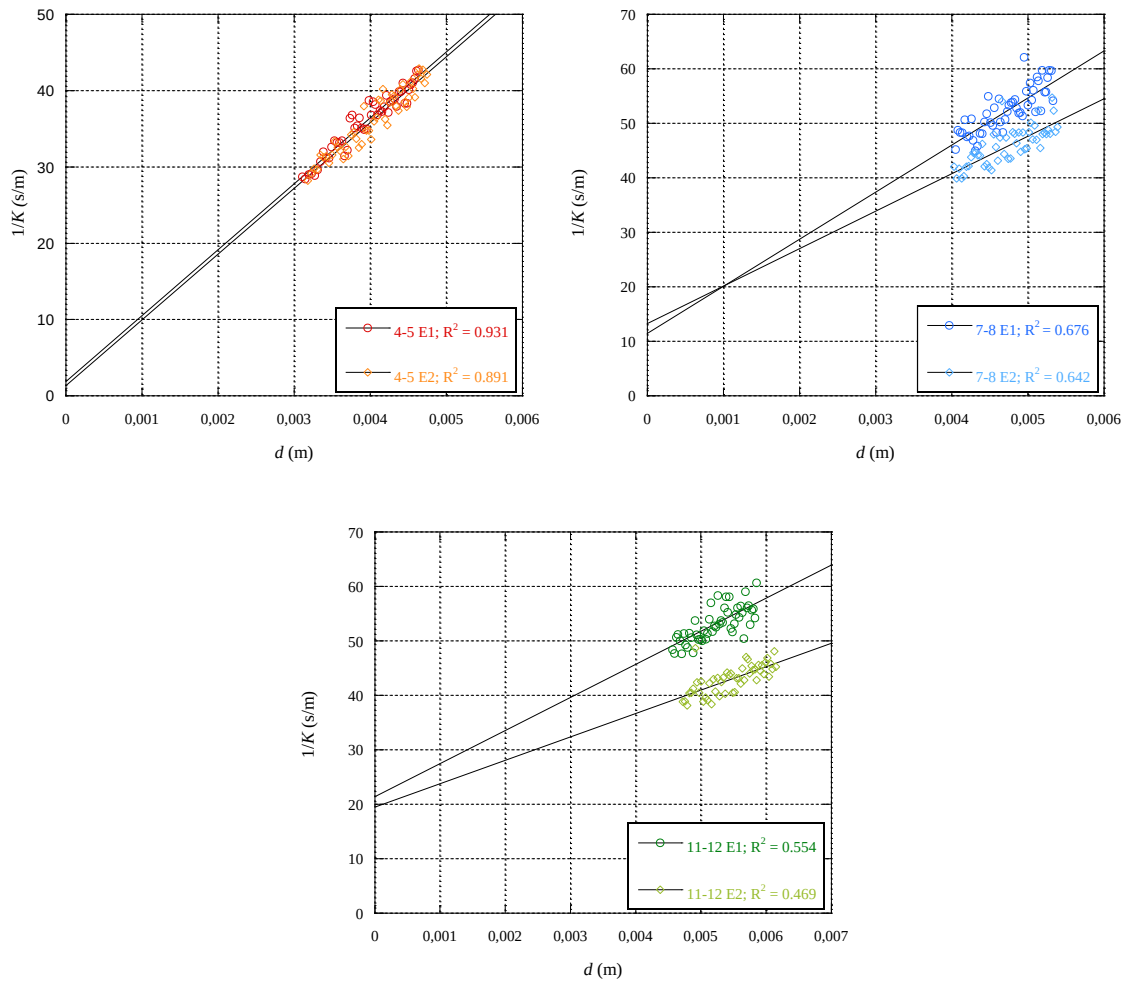


Figura 7.2 - Evolução da resistência global à combustão dos carvões de *Acacia* a 800 °C.

Como verificado nas linhas de tendência das figuras anteriores, a resistência global à combustão é linearmente dependente do diâmetro instantâneo da partícula d , o que permitiu a determinação dos parâmetros cinéticos e difusivos dos carvões de *Acacia dealbata*. A inclinação positiva observada em todos os ensaios indica a importância dos fenômenos de difusão no controlo da reação, enquanto a ordenada na origem diz respeito à importância da cinética.

Ignorando o processo de fragmentação e sua influência, pode afirmar-se que os péletes mecanicamente mais fortes apresentaram uma resistência global à reação superior, em comparação com os péletes mais frágeis. Deste modo, o efeito de fragmentação nos resultados experimentais, usando esta abordagem simplista, resultou numa menor resistência à combustão, ao se analisarem estes resultados na ignorância, propositada, da ocorrência de fragmentação. De facto, a verdadeira explicação não é uma menor resistência à combustão, mas sim um aumento da área total da superfície das partículas reagentes. Como esse aumento não foi levado em consideração, a sua influência foi traduzida numa diminuição da resistência global à reação (Rangel & Pinho, 2010; Pereira & Pinho, 2014). Nessas situações, caso se detete fragmentação relevante, a análise de resultados deverá levar em consideração a influência do processo de fragmentação na área superficial das partículas disponíveis para a reação e reavaliação dos dados experimentais, comparando o Sh e k_c correspondentes aos obtidos com as partículas mais fortes.

7.4 Parâmetros cinéticos e difusivos

Através dos declives e das interseções das linhas de tendência, o número Sherwood, Sh , e a constante superficial da taxa de reação em fase heterogénea, k_c , foram determinados, para os ensaios realizados, e são apresentados nas Tabelas 7.1 e 7.2 para 700 e 800 °C, respetivamente.

Tabela 7.1 - Parâmetros difusivos e cinéticos obtidos nos ensaios de fragmentação a 700 °C.

Ensaio	d_{eq} (mm)	Sh	k_c (m/s)
4-5 E1	5,08	0,933	0,214
4-5 E2	5,09	1,024	0,139
7-8 E1	5,66	0,909	0,273
7-8 E2	6,02	0,901	0,624
11-12 E1	6,17	1,266	0,092
11-12 E2	6,27	1,075	0,212

Tabela 7.2 - Parâmetros difusivos e cinéticos obtidos nos ensaios de fragmentação a 800 °C.

Ensaio	d_{eq} (mm)	Sh	k_c (m/s)
4-5 E1	4,94	0,833	0,630
4-5 E2	5,02	0,825	1,011
7-8 E1	5,64	1,321	0,074
7-8 E2	5,70	1,273	0,100
11-12 E1	6,20	1,332	0,077
11-12 E2	6,50	1,458	0,118

Este conjunto de resultados não leva em consideração a influência da fragmentação na área total da superfície da reação. Assim, os dados para as partículas mais frágeis são influenciados pelo fenómeno da fragmentação, enquanto que, para as partículas mais fortes podem assumir-se corretos os dados obtidos e os resultados experimentais não são afetados. A combinação destes dois conjuntos de dados, de acordo com a Equação 7.1, permite a determinação da razão de fragmentação das partículas mais fracas.

O aumento da temperatura de queima das partículas afeta igualmente a combustão das partículas frágeis e das robustas; o conhecimento verdadeiro da temperatura de queima das partículas não é, neste caso, importante e as temperaturas correspondentes do leito podem ser usadas como referência.

7.5 Fragmentação

O fenómeno de fragmentação pode ser estudado por dois métodos diferentes. Um dos métodos é o congelamento da reação que é conseguido através da substituição do ar de fluidização por azoto e posteriormente, depois do arrefecimento do leito, as partículas de carvão são recolhidas e analisadas. Este método foi estudado por vários autores (Pinho, 2006; Rangel & Pinho, 2010; Pereira & Pinho, 2014), sendo um método de consumo de tempo adotado em estudos científicos fundamentais.

O outro processo, utilizado neste trabalho, avalia o grau de fragmentação das partículas através dos valores experimentais do número Sherwood e da constante superficial da taxa de reação em fase heterogénea, que são obtidos pelos ensaios de combustão que envolvem partículas mecanicamente mais fortes e partículas mecanicamente mais frágeis. Esta abordagem é mais simples e mais adequada para avaliar *a posteriori* um determinado conjunto de dados, sem seguir a primeira metodologia mais exigente.

Nesta análise considerou-se que, nos ensaios realizados com os péletes mecanicamente mais fortes, não ocorria fragmentação das partículas e, em contraste, nos ensaios com os péletes mais frágeis, verificou-se esse fenómeno. Assim, a taxa de fragmentação foi determinada utilizando a Equação 7.1, onde o número de Sherwood e a constante da taxa

de reação em fase heterógena são os obtidos, previamente, através dos ensaios realizados com os péletes mecanicamente mais fortes e mais frágeis.

O grau de fragmentação das partículas, para as diferentes condições de ensaios, temperatura e tamanho das partículas, é mostrado nas Tabelas 7.3 e 7.4.

Tabela 7.3 - Razão de fragmentação para os ensaios de combustão a 700 °C.

Ensaio	d_{eq} (mm)	Razão de fragmentação - σ_f
4-5 E1	5,08	-
4-5 E2	5,09	
7-8 E1	5,66	12,29
7-8 E2	6,02	
11-12 E1	6,17	19,80
11-12 E2	6,27	

Tabela 7.4 - Razão de fragmentação para os ensaios de combustão a 800 °C.

Ensaio	d_{eq} (mm)	Razão de fragmentação - σ_f
4-5 E1	4,94	-
4-5 E2	5,02	
7-8 E1	5,64	2,83
7-8 E2	5,70	
11-12 E1	6,20	2,74
11-12 E2	6,50	

Para as duas temperaturas utilizadas, nos ensaios com os péletes de menor tamanho, 4-5 mm, não foi possível comparar a razão de fragmentação, porque o comportamento da resistência global à combustão foi praticamente idêntico para os dois tipos de péletes. Para este tamanho de partículas, o processo de fragmentação é insignificante e a comparação entre os péletes mecanicamente mais fortes e os péletes mecanicamente mais fracos não é adequada. Este comportamento era esperado, uma vez que os péletes com menor tamanho, 4-5 mm, são mecanicamente mais fortes, pois durante o processo de peletização há menor fragilização dos péletes de tamanho inferior. A 700 °C, o aumento no número de partículas ocorre mais intensamente para os ensaios com péletes de maior diâmetro médio equivalente, isto é, os péletes mais frágeis, o que significa que a razão de fragmentação aumenta com o aumento do diâmetro médio dos péletes. No caso dos ensaios a 800 °C, verificou-se uma razão de fragmentação idêntica para os tamanhos de péletes de 7- 8 e 11-12 mm.

Embora o choque térmico esperado pelas partículas a 800° C seja mais forte do que a 700 °C, a 700 °C as partículas queimam mais lentamente, do que a 800 °C, assim terão mais tempo disponível para sofrer fraturas. A essas temperaturas, por cada 50 °C de

aumento de temperatura do leito, a constante da taxa de reação duplica (Ross & Davidson, 1982; Pinho & Guedes de Carvalho, 1984; Rangel & Pinho, 2011). Esse fenómeno explica o motivo pelo qual a influência da fragmentação das partículas nos dados difusivos e cinéticos pode ser mais forte a 700 °C em comparação com a 800 °C.

A metodologia de análise utilizada no estudo da fragmentação (Pinho, 2006) relevou ser simples e adequada, quando se pretende avaliar o grau de fragmentação, sabendo de antemão os dados cinéticos e difusivos relativos a um conjunto de experimentos que envolveram a queima de partículas que sofreram fragmentação e a queima de partículas em que a fragmentação foi insignificante, ou mesmo inexistente.

Alguns dos ensaios de queima utilizados neste estudo de fragmentação, concretamente os que envolveram os péletes carbonizados mais robustos, foram utilizados no estudo do Capítulo 6. Já os ensaios de combustão realizados com os péletes mecanicamente mais frágeis, não foram utilizados e, como tal, não foi necessário a reavaliação dos respetivos dados experimentais.

7.6 Trabalhos publicados

O presente capítulo deu origem à seguinte publicação: Ferreira, T., Pereira, C., Paiva, J., & Pinho, C. (2017). Simple methodology to quantify the fragmentation on batches of char pellets during fluidized bed combustion. *Energy and Fuels*, 31, 5073-5078. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03254>

8 QUEIMA DE CARGAS DE CARVÃO EM LEITO FIXO ESTACIONÁRIO

Como já referenciado anteriormente, após a realização dos ensaios de combustão em leito fluidizado foram realizados novos testes de combustão em leito fixo estacionário com péletes carbonizados de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*. Os ensaios realizados em leito fixo foram efetuados com cargas de tamanhos de partículas similares aos utilizados em leito fluidizado e para as mesmas temperaturas do leito.

8.1 Determinação dos parâmetros difusivos

A análise da combustão em leito fixo estacionário foi realizada recorrendo aos dados experimentais recolhidos durante os ensaios e utilizando o modelo matemático descrito precedentemente na secção 3.2.1. O objetivo principal passou pela determinação de alguns parâmetros difusivos da combustão em leito fixo, nomeadamente o parâmetro de competição interpartículas, η , e o fator de constrição, σ_c . Para isso, as informações cinéticas obtidas anteriormente nos ensaios realizados em leito fluidizado foram utilizadas nesta análise. Em relação aos dados difusivos, o número de Sherwood, para as condições de combustão em leito fixo, foi determinado por duas correlações diferentes da literatura, uma proposta por Prins et al. (1985), Equação 8.1, e outra proposta por Comiti et al. (2000), Equação 8.2.

$$Sh^a = 2 + (0,6Re^{0,5})Sc^{0,33} \quad (8.1)$$

$$Sh^b = 3,66 + 0,101 \left[1 + \frac{\pi}{4} \frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l} (\tau_l - 1) \left(1 + \frac{\varepsilon_l}{\tau_l^2} Sc^{1/3} \exp \left(-\frac{1}{3} \frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l} \sqrt{\tau_l Y} X_{e_w}^{1/8} \right) \right) \right] X_{e_w}^{11/48} Sc^{1/3} \quad (8.2)$$

onde Re é o número de Reynolds, Sc é o número de Schmidt, ε_l é a porosidade do leito, τ_l é a tortuosidade do leito, Y é um parâmetro característico da forma das partículas (toma o valor de 5,5 para partículas cilíndricas) e X_{e_w} é o critério energético da parede, dado pela seguinte equação,

$$X_{e_w} = 1,564 \times 10^{-3} Re^{3,5} \quad (8.3)$$

O processo utilizado na determinação do fator de constrição iniciou-se com o cálculo da esfericidade das partículas que compõem o leito, através da Equação 3.36, sendo de seguida calculada a porosidade do leito, recorrendo à Equação 3.37.

Posteriormente, o parâmetro de competição interpartículas foi determinado através do tempo de queima de uma determinada fração de massa consumida de uma carga no leito fixo, Equação 3.33, utilizando os números de Sherwood referidos anteriormente e a constante superficial da taxa de reação em fase heterogênea, k_c , obtida na queima de cargas em leito fluidizado, através da equação de Arrhenius, Equação 6.6, utilizando o fator pré-exponencial e a energia de ativação presentes na Tabela 6.12. Por fim, o fator de constrição foi obtido pela Equação 3.34, uma vez que todos os restantes parâmetros são agora conhecidos. Este procedimento de cálculo foi efetuado para as frações mássicas queimadas de 30, 50 e 70 %. A Figura 8.1 ilustra a sequência do processo de cálculo utilizado na determinação do fator de constrição, σ_c .

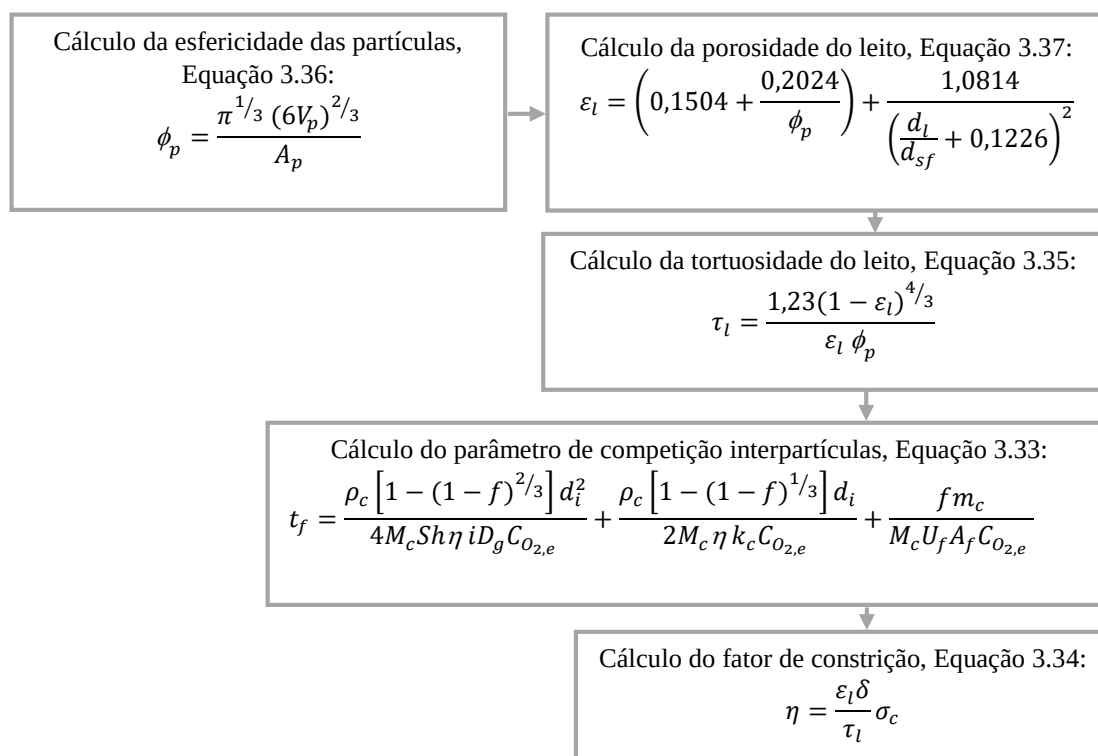


Figura 8.1 - Diagrama de sequência do processo de cálculo dos parâmetros difusivos.

Como mencionado anteriormente foi, inicialmente, determinada a esfericidade das partículas constituintes das cargas de carvões vegetais utilizadas nos ensaios de queima em leito fixo estacionário. Os valores médios, obtidos para as três espécies, encontram-se representados na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 - Esfericidade média dos carvões vegetais.

	Tamanho 4-5 mm	Tamanho 7-8 mm	Tamanho 11-12 mm
<i>Pinus pinaster</i>	0,866	0,834	0,791
<i>Acacia dealbata</i>	0,869	0,845	0,807
<i>Cytisus scoparius</i>	0,868	0,844	0,800

Nas Tabelas 8.2, 8.3 e 8.4, e para as frações mássicas queimadas de 30, 50 e 70 %, estão representados os parâmetros que caracterizam a combustão em leito fixo. Foram determinados dois conjuntos de resultados para o fator de competição entre partículas, η , e para o fator de constrição, σ_c , de acordo com o número de Sherwood utilizado; Sh^a e Sh^b são, assim, o número de Sherwood determinado de acordo com Prins et al. (1985) e Comiti et al. (2000), respectivamente.

Como informação complementar, a segunda e a terceira colunas das tabelas, também apresentam os valores da tortuosidade do leito, τ_l , e a porosidade do leito, ε_l , determinados pela Equação 3.35 e Equação 3.37, respectivamente.

Tabela 8.2 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de *Pinus pinaster* para diferentes frações queimadas.

Temperatura (°C)	f (%)	ε_l	τ_l	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	30	0,398	1,895	2,470	0,377	0,897	3,984	0,364	0,864
	50	0,397	1,901	2,458	0,515	1,231	3,991	0,490	1,170
	70	0,397	1,907	2,428	0,538	1,292	3,988	0,504	1,210
800	30	0,398	1,896	2,439	0,254	0,603	3,961	0,241	0,572
	50	0,397	1,902	2,420	0,279	0,665	3,960	0,258	0,615
	70	0,396	1,908	2,388	0,262	0,628	3,954	0,236	0,566
900	30	0,398	1,896	2,416	0,184	0,437	3,943	0,172	0,409
	50	0,397	1,902	2,395	0,193	0,460	3,939	0,174	0,415
	70	0,396	1,908	2,365	0,176	0,423	3,933	0,154	0,369

Tabela 8.3 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de *Acacia dealbata* para diferentes frações queimadas.

Temperatura (°C)	f (%)	ε_l	τ_l	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	30	0,396	1,891	2,510	0,270	0,644	4,004	0,256	0,611
	50	0,395	1,899	2,486	0,307	0,736	4,002	0,282	0,678
	70	0,394	1,907	2,486	0,303	0,731	3,994	0,271	0,654
800	30	0,395	1,892	2,463	0,387	0,924	3,966	0,369	0,881
	50	0,395	1,899	2,449	0,426	1,024	3,970	0,395	0,948
	70	0,394	1,908	2,419	0,413	0,998	3,969	0,371	0,898
900	30	0,396	1,890	2,452	0,345	0,822	3,954	0,329	0,785
	50	0,395	1,898	2,428	0,367	0,881	3,950	0,341	0,818
	70	0,394	1,907	2,393	0,357	0,863	3,943	0,323	0,781

Tabela 8.4 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de *Cytisus scoparius* para diferentes frações queimadas.

Temperatura (°C)	f (%)	ε_l	τ_l	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	30	0,397	1,892	2,469	0,556	1,321	3,978	0,539	1,280
	50	0,396	1,899	2,455	0,595	1,422	3,984	0,565	1,350
	70	0,395	1,907	2,435	0,557	1,337	3,993	0,517	1,243
800	30	0,394	1,892	2,438	0,824	1,965	3,917	0,800	1,907
	50	0,393	1,900	2,417	0,771	1,849	3,917	0,709	1,700
	70	0,392	1,908	2,400	0,906	1,601	3,924	0,590	1,423
900	30	0,396	1,893	2,425	0,552	1,307	3,940	0,535	1,274
	50	0,395	1,900	2,406	0,593	1,422	3,940	0,564	1,352
	70	0,394	1,908	2,378	0,550	1,326	3,937	0,512	1,236

Pela observação das tabelas anteriores, pode concluir-se que o parâmetro de competição interpartículas e o fator de constrição, para cada fração queimada, não apresentam uma variação significativa em função do número de Sherwood. Isso sucede para todos os péletes testados. Portanto, a escolha da correlação para o cálculo do número de Sherwood de maneira alguma afeta os parâmetros subsequentes relativos à caracterização do leito fixo. Para a primeira correlação, os números de Sh encontravam-se entre 2,4 e 2,5; já utilizando a segunda correlação, os números de Sh variaram em torno de 3,9.

Para os péletes de carvão de *Pinus pinaster*, pode observar-se uma evolução coerente do fator de competição interpartículas, assim como do fator de constrição. Estes parâmetros sofrem uma redução com o aumento da temperatura do leito, significando que, quanto maior for a temperatura do leito menos importantes são as restrições físicas à transferência de massa de oxigénio em direção à partícula, dada a maior agitação da fase gasosa, ou seja, dada a maior energia cinética média das moléculas. No entanto, para os carvões de *Acacia* e *Cytisus*, os dois parâmetros acima mencionados mostram um máximo para a temperatura intermédia do leito, 800 °C. Esta diferente tendência explica-se pela influência do maior teor de cinzas na resistência global da reação. De facto, para os péletes de carvão de *Pinus pinaster*, os péletes que apresentam um menor teor de cinzas, a diminuição de η e σ_c com a temperatura do leito é bastante evidente. A inversão de tendência para o caso dos péletes de *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, está relacionada com o facto de que, para ambos os carvões, o teor de cinzas é muito semelhante e relativamente alto (Marques et al., 2019) e as respetivas cinzas têm componentes com uma ação decisiva sobre a cinética da reação em fase heterogénea do oxigénio com o carbono, levando à formação do monóxido de carbono.

Os resultados mostrados anteriormente representam os valores médios obtidos. Com o intuito de avaliar a influência do tamanho dos carvões nos parâmetros difusivos, foram analisados individualmente os ensaios realizados com os três tamanhos de partículas. Nas Tabelas 8.5, 8.6 e 8.7 encontram-se representados os parâmetros que caracterizam a combustão em leito fixo por tamanho de partículas. Os resultados apresentados correspondem ao valor médio, para uma fração mássica queimada de 50 %.

Tabela 8.5 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de *Pinus pinaster* para os diferentes tamanhos de partículas.

Temperatura (°C)	Tamanho (mm)	ε_l	τ_l	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	4-5	0,386	1,918	2,434	0,454	1,037	3,992	0,434	1,075
	7-8	0,396	1,903	2,462	0,538	1,293	3,995	0,512	1,231
	11-12	0,409	1,881	2,479	0,555	1,274	3,982	0,524	1,205
800	4-5	0,386	1,919	2,395	0,239	0,594	3,964	0,223	0,554
	7-8	0,396	1,904	2,424	0,273	0,657	3,964	0,253	0,609
	11-12	0,410	1,881	2,441	0,324	0,744	3,952	0,297	0,683
900	4-5	0,386	1,914	2,371	0,179	0,445	3,942	0,163	0,405
	7-8	0,393	1,900	2,397	0,176	0,424	3,942	0,159	0,382
	11-12	0,405	1,880	2,418	0,223	0,511	3,934	0,199	0,458

Tabela 8.6 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de *Acacia dealbata* para os diferentes tamanhos de partículas.

Temperatura (°C)	Tamanho (mm)	ε_l	τ_l	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	4-5	0,386	1,914	2,455	0,264	0,654	4,003	0,244	0,593
	7-8	0,393	1,901	2,488	0,324	0,784	4,005	0,299	0,722
	11-12	0,405	1,881	2,514	0,332	0,769	4,000	0,304	0,705
800	4-5	0,386	1,914	2,427	0,368	0,912	3,973	0,343	0,849
	7-8	0,393	1,902	2,451	0,439	1,062	3,972	0,407	0,983
	11-12	0,405	1,883	2,470	0,472	1,098	3,966	0,435	1,013
900	4-5	0,386	1,914	2,401	0,326	0,808	3,951	0,304	0,755
	7-8	0,393	1,900	2,431	0,367	0,888	3,952	0,341	0,824
	11-12	0,405	1,880	2,451	0,408	0,946	3,947	0,378	0,876

Tabela 8.7 - Parâmetros difusivos obtidos para os carvões de *Cytisus scoparius* para os diferentes tamanhos de partículas.

Temperatura (°C)	Tamanho (mm)	ε_l	τ_l	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	4-5	0,386	1,915	2,432	0,517	1,282	3,984	0,492	1,221
	7-8	0,394	1,902	2,462	0,585	1,413	3,987	0,555	1,341
	11-12	0,409	1,878	2,472	0,684	1,571	3,981	0,648	1,487
800	4-5	0,387	1,916	2,383	0,774	1,915	3,940	0,670	1,660
	7-8	0,393	1,901	2,406	0,680	1,645	3,936	0,645	1,560
	11-12	0,406	1,882	2,462	0,857	1,987	3,964	0,811	1,880
900	4-5	0,386	1,916	2,383	0,476	1,182	3,942	0,455	1,129
	7-8	0,393	1,903	2,408	0,612	1,480	3,941	0,581	1,406
	11-12	0,406	1,882	2,428	0,692	1,604	9,937	0,656	1,520

Como seria expectável, a porosidade do leito aumenta com o aumento do tamanho das partículas de carvão. As partículas de maior tamanho, 11-12 mm, apresentam uma menor esfericidade e como tal o leito de partículas terá uma maior porosidade e, consequentemente, a tortuosidade do leito será inferior.

Quanto ao parâmetro de competição interpartículas e ao fator de constricção, a tendência indica um aumento destes parâmetros com o aumento do tamanho das partículas, contudo foram verificadas algumas exceções.

8.2 Avaliação da importância da difusão, da cinética e da fluidodinâmica

Com o objetivo de avaliar o peso reativo da difusão do oxigénio, da cinética da reação e da fluidodinâmica no leito fixo, analisaram-se os resultados em função da Equação 8.4, que não é mais do que a Equação 3.33, que permite a determinação do tempo de queima da fração f de uma carga m_c de partículas de carbono com diâmetro inicial d_i .

$$t_f = \frac{\rho_c [1 - (1-f)^{2/3}] d_i^2}{4M_c Sh \eta D_g C_{O_{2,e}}} + \frac{\rho_c [1 - (1-f)^{1/3}] d_i}{2M_c \eta k_c C_{O_{2,e}}} + \frac{f m_c}{M_c U_f A_f C_{O_{2,e}}} \quad (8.4)$$

Como referido na secção 3.2.1, nesta expressão, os três termos do segundo membro representam, respetivamente, as contribuições da difusão, da cinética e da fluidodinâmica do leito fixo. O peso relativo das três parcelas foi determinado para as frações mássicas queimadas de 30, 40 e 50 %, utilizando o número de Sherwood determinado de acordo com Prins et al. (1985), Sh^a , e Comiti et al. (2000), Sh^b . No caso da contribuição da difusão, esta parcela foi avaliada em duplicado, utilizando os dois números de Sherwood

determinados pelas correlações da literatura, Equações 8.1 e 8.2. Na parcela relativa à cinética, também foi necessária uma dupla avaliação, uma vez que a determinação do fator de competição interpartículas foi dependente da correlação utilizada no cálculo do número de Sherwood. Já o valor da constante superficial da taxa de reação em fase heterogênea utilizado, k_c , foi determinado recorrendo aos ensaios realizados em leito fluidizado, tal como descrito no início do presente capítulo.

Os resultados do peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica do leito fixo encontram-se representados nas Figuras 8.2, 8.3 e 8.4, para os carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, respetivamente.

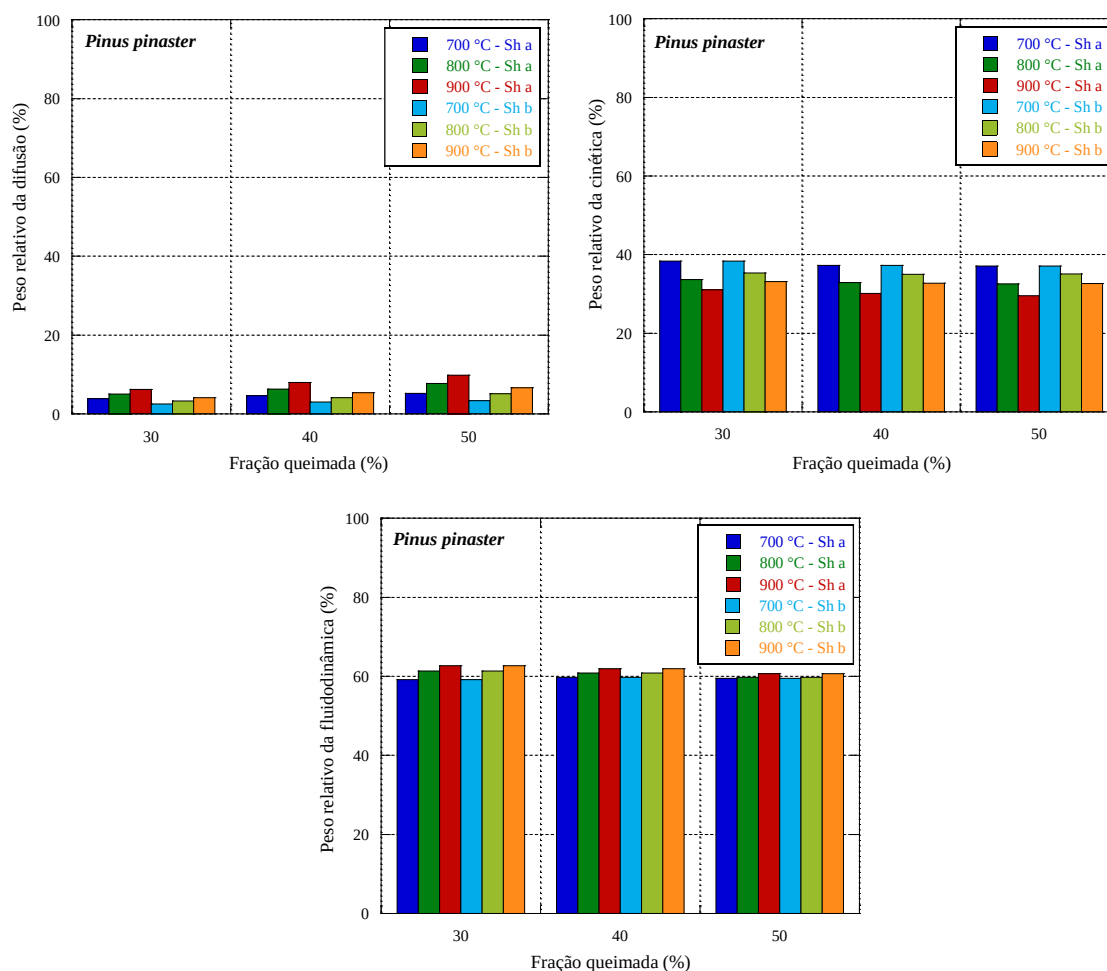


Figura 8.2 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de *Pinus pinaster* a 700, 800 e 900 °C

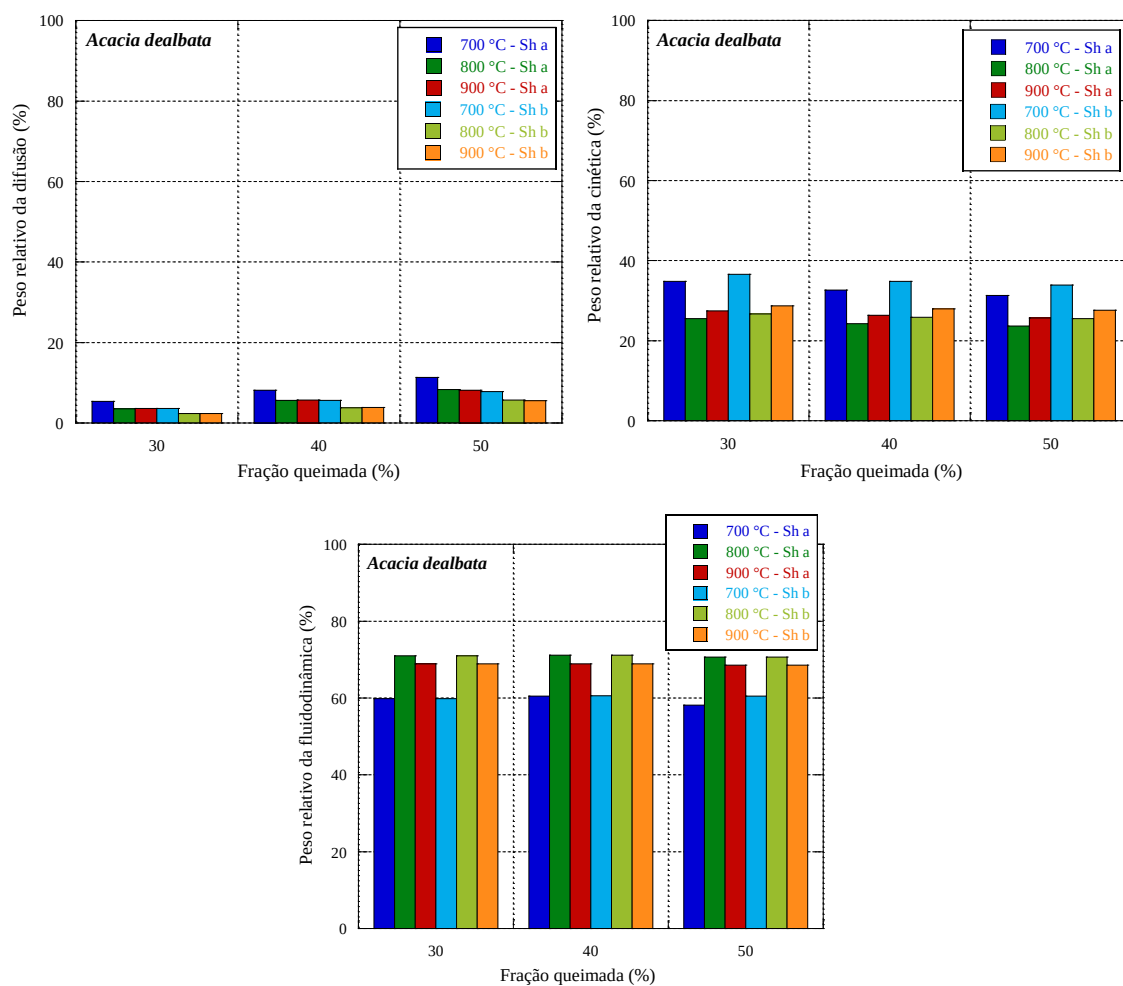


Figura 8.3 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de *Acacia dealbata* a 700, 800 e 900 °C.

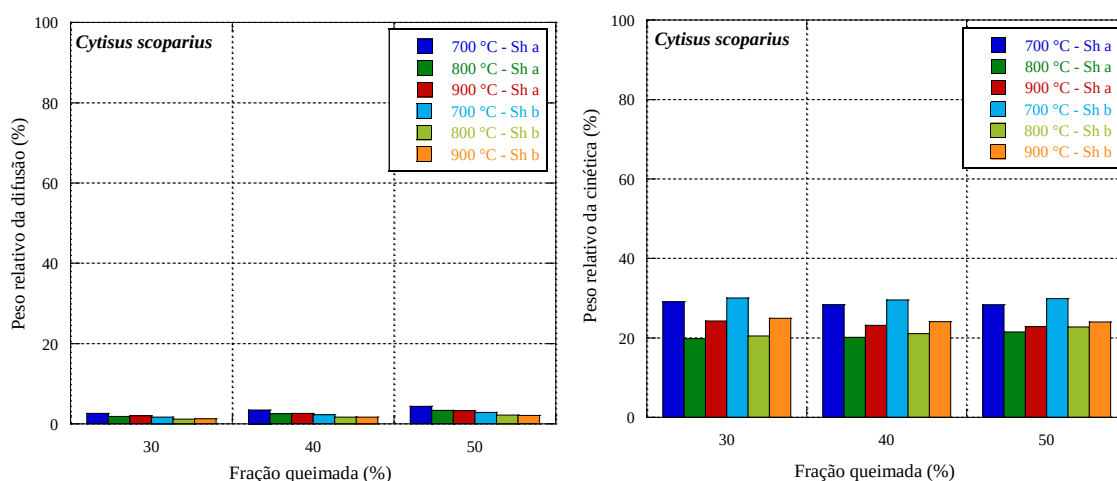


Figura 8.4 - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 800 e 900 °C.

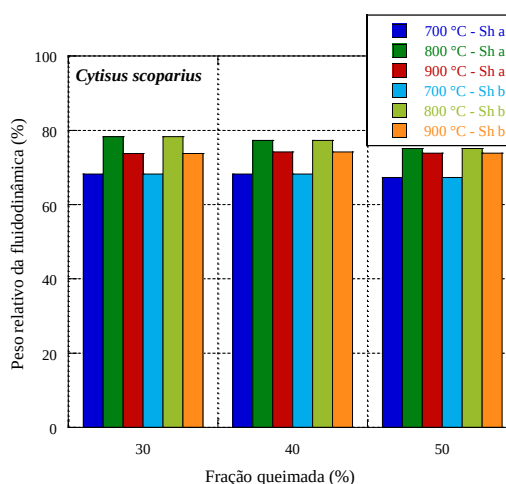


Figura 8.4 (cont.) - Peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica nos carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 800 e 900 °C.

Analisando as figuras anteriores, é possível verificar que, para os três tipos de péletes, a fluidodinâmica do leito é o fenómeno, dos três considerados, que teve uma maior influência no tempo de queima durante a combustão em leito fixo. A cinética tem um peso que, consoante as condições experimentais, varia entre os 20 e os 40 %, ao passo que a fluidodinâmica do leito pesa entre os 60 e os 80 %.

A importância relativa do processo de difusão no tempo de queima foi a menos significativa, variando entre 3 % para o carvão de *Cytisus scoparius* e 10 % para o *Pinus pinaster*. Relativamente à importância dos fenómenos cinéticos, para os carvões de *Pinus pinaster*, verificou-se uma diminuição do peso relativo da cinética com o aumento da temperatura do leito. No caso dos péletes de *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, foi observado um desempenho anormal. A importância da cinética teve um mínimo aos 800 °C e, ao contrário do esperado, quando a temperatura do leito passou de 800 para 900 °C, sua importância aumentou. Este comportamento, aparentemente anormal, está relacionado com os metais alcalinos e outros compostos inorgânicos constituintes das cinzas destes tipos de carvão. O mesmo fenómeno foi verificado durante o estudo sobre a combustão de carvões de *Quercus ilex* (Pereira & Pinho, 2015) e de péletes híbridos, produzidos a partir de misturas de *Cytisus spp.* e *Cistus ladanifer* (Marques et al., 2019). Nos dois trabalhos referidos, foram realizadas análises de cinzas e estudada a influência dos elementos alcalinos e alcalinoterrosos na cinética da reação em fase heterogênea e que explicam a tendência agora verificada.

Comparando os resultados obtidos na combustão em leito fluidizado e em leito fixo, foi possível verificar diferenças significativas entre as duas situações. O fenómeno de difusão apresentou um menor peso relativo no tempo de queima de cargas em leito fixo, comparativamente ao leito fluidizado. Concretamente, na combustão de carvão de *Pinus pinaster* em leito fluidizado, o processo de difusão apresentou uma influência

significativa, cerca de 57 %; no entanto, no leito fixo, a sua importância foi de apenas 7 %, dependendo da temperatura do leito, da fração mássica queimada e do número de Sherwood utilizado. No que diz respeito aos carvões de *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, este fenómeno representou, para ambos os casos, cerca de 51 % do tempo de queima das partículas em leito fluidizado e 6 e 3 % na combustão em leito fixo, respetivamente.

Relativamente à cinética, este fenómeno apresentou um maior peso relativo no tempo de queima na combustão em leito fixo. Para os três carvões, a importância relativa da cinética variou entre 9 e 15 % durante a combustão em leito fluidizado e 29 e 35 % no regime de queima em leito fixo.

Em relação à influência da fluidodinâmica, foi possível verificar que na combustão em leito fixo a importância deste fenómeno foi superior à sua importância no regime de combustão em leito fluidizado; foram observadas variações entre 33 e 37 % para a combustão em leito fluidizado e oscilações entre os 59 e 72 % no caso da combustão em leito fixo. Isto faz sentido dada a grande rigidez do leito fixo comparativamente ao leito fluidizado, que é caracterizado por uma grande agitação e mobilidade das partículas em combustão. No caso do leito fixo, as partículas estão imóveis e encostadas umas às outras, sendo que, conseqüentemente, o comportamento do leito como um todo, ou seja, a sua fluidodinâmica, passa a ser o fenómeno dominante na combustão.

A análise dos pesos relativos dos processos de difusão, cinética e fluidodinâmica no leito fluidizado e no leito fixo, permitiu concluir que existe uma mudança das suas hierarquias. É perceptível que a utilização dos parâmetros cinéticos do leito fluidizado na análise do leito fixo não afete estas hierarquias, uma vez que, os parâmetros cinéticos obtidos no leito fluidizado, onde o seu peso é menor, são utilizados no leito fixo, onde o peso da cinética é superior ao da difusão, não existindo assim desvio de resultados do leito fixo por força dos dados nele introduzidos e provenientes do leito fluidizado.

8.3 Trabalhos publicados

O presente capítulo deu origem à seguinte publicação: Ferreira, T., Paiva, J., & Pinho, C. (2020). Comparative Analysis of Fluidized and Fixed Bed to Obtain Data on the Char Pellet's Combustion Regime. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 21, 237-268. <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2020034698>

9 QUEIMA DE CARGAS DE CARVÃO EM LEITO FIXO TRANSLACIONAL

9.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados dos ensaios de queima de cargas de carvão vegetal em leito fixo translacional. Para a realização dos respetivos ensaios utilizou-se o queimador de leito fixo translacional, bem como a instalação experimental correspondente, descrita, pormenorizadamente, no Capítulo 5.

9.2 Carvões testados e procedimento

Como já referido anteriormente, também nestes ensaios se utilizaram-se três tipos de carvões vegetais, obtidos pelo processo de pirólise efetuado a péletes de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, tal como referido no Capítulo 4. Os carvões foram queimados a duas temperaturas distintas, 700 e 800 °C, utilizando três tamanhos de partículas distintos, os mesmos tamanhos médios já utilizados na queima em leito fluidizado e leito fixo estacionário. Para o caso particular dos carvões de *Cytisus*, foram ainda realizados ensaios a 750 °C.

Para cada condição de ensaio, espécie de carvão, tamanho e temperatura no interior do queimador, foram selecionados três ensaios representativos, com exceção dos ensaios a 750 °C, onde se selecionaram apenas dois ensaios de cada condição, devido à menor quantidade de ensaios realizados para esta condição particular.

Os diferentes ensaios foram identificados de acordo com o seu tamanho médio de partículas, isto é, 4-5, 7-8 e 11-12 mm; as designações E1, E2 e E3 correspondem aos diferentes ensaios realizados. As Tabelas 9.1, 9.2 e 9.3 indicam o diâmetro médio equivalente das partículas constituintes das cargas de carvão selecionadas, determinado de acordo com o procedimento referido no Capítulo 4.

Tabela 9.1 - Tamanho dos carvões de *Pinus pinaster*.

Temperatura (°C)	Diâmetro médio equivalente [mm] das partículas								
	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700	4,48	4,49	4,51	4,94	5,13	5,12	5,61	5,57	5,63
800	4,55	4,63	4,49	5,04	5,04	5,08	5,53	5,50	5,77

Tabela 9.2 - Tamanho dos carvões de *Acacia dealbata*.

Temperatura (°C)	Diâmetro médio equivalente [mm] das partículas								
	4-5	4-5	4-5	7-8	7-8	7-8	11-12	11-12	11-12
	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
700	4,71	4,74	4,86	5,40	5,44	5,47	6,02	6,01	6,04
800	4,80	4,83	4,81	5,44	5,43	5,44	6,09	6,07	6,05

Tabela 9.3 - Tamanho dos carvões de *Cytisus scoparius*.

Temperatura (°C)	Diâmetro médio equivalente [mm] das partículas								
	4-5	4-5	4-5	7-8	7-8	7-8	11-12	11-12	11-12
	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
700	5,04	4,84	4,83	5,61	5,56	5,40	6,50	6,25	6,21
750	4,98	4,85	-	5,50	5,53	-	6,47	6,13	-
800	4,84	4,90	4,86	5,57	5,43	5,63	6,24	6,24	6,31

Como se pode verificar pela análise das tabelas anteriores, o diâmetro médio equivalente dos carvões é semelhante nos diferentes tamanhos utilizados, tendo variado entre 4,48 e 5,77 mm nos carvões de *Pinus pinaster*, 4,71 e 6,09 mm nos carvões de *Acacia dealbata* e 4,83 e 6,50 mm nos carvões de *Cytisus scoparius*. Quanto à esfericidade das partículas, o valor médio situou-se entre 0,80 e 0,87 nas cargas de carvões de *Pinus* e entre 0,81 e 0,87 nas cargas de carvões de *Acacia* e *Cytisus*.

Como foi referido no Capítulo 5, os ensaios de queima em leito fixo translacional consistiram na colocação de cargas de carvão, com 4 gramas de massa, no interior do queimador em leito móvel que se encontrava pré-aquecido às temperaturas pretendidas, 700, 750 e 800 °C. As temperaturas referidas dizem respeito à temperatura inicial do leito, antes da colocação da carga.

9.3 Temperatura no interior do queimador

Durante os ensaios de combustão foi medida e registada, ao longo do tempo, a temperatura no interior do queimador. A sua evolução foi registada com intervalos de um segundo em todos os ensaios. Nas Figuras 9.1, 9.2 e 9.3 encontram-se representadas graficamente as curvas da evolução da temperatura no interior do queimador para alguns dos ensaios realizados. As curvas de temperatura foram agrupadas por tipo de carvão e diâmetro equivalente. No Apêndice D estão representadas, individualmente, as curvas de evolução da temperatura para cada ensaio.

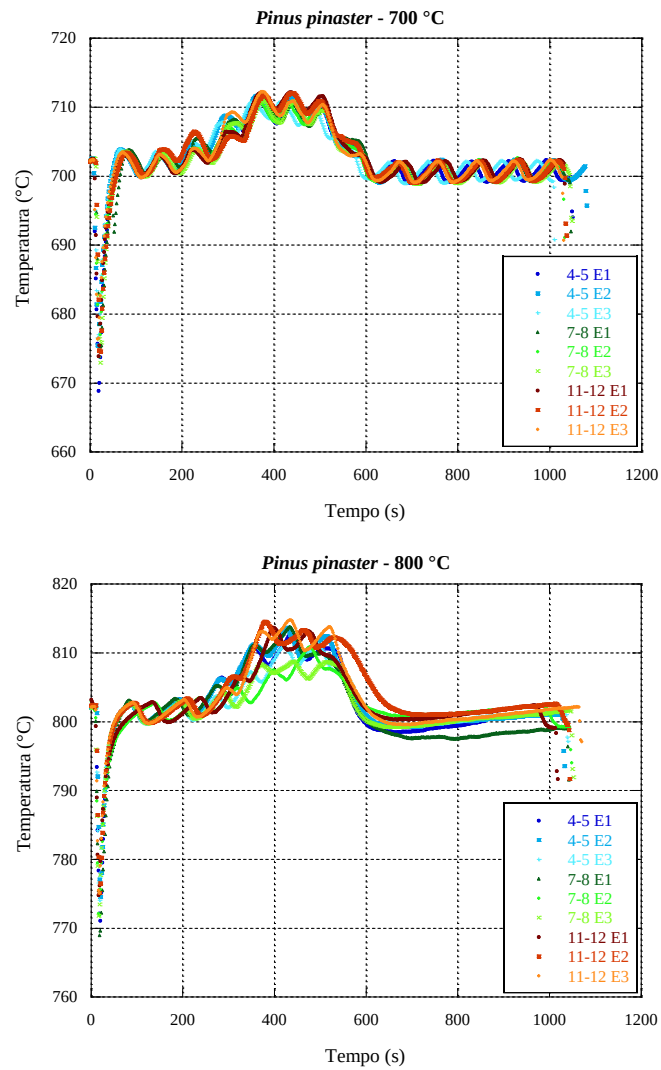


Figura 9.1 - Evolução da temperatura no interior do queimador para os carvões de *Pinus pinaster* a 700 e 800 °C.

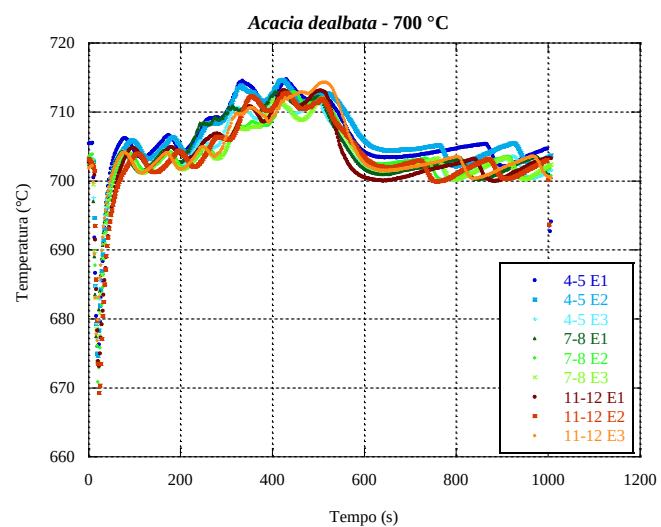


Figura 9.2 - Evolução da temperatura no interior do queimador para os carvões de *Acacia dealbata* a 700 e 800 °C.

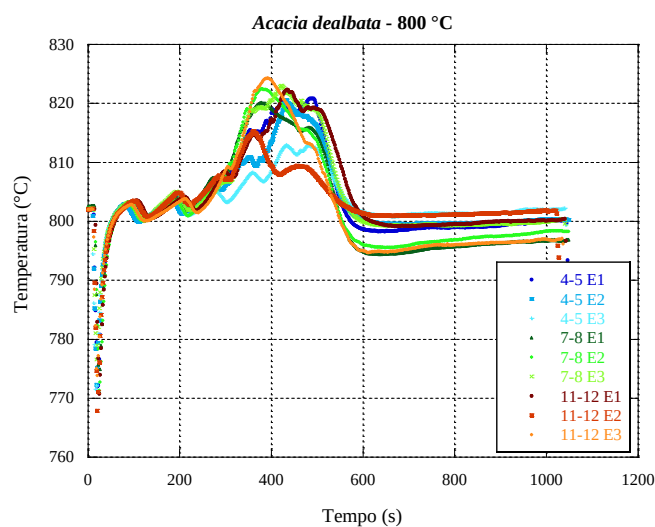


Figura 9.2 (cont.) - Evolução da temperatura no interior do queimador para os carvões de *Acacia dealbata* a 700 e 800 °C.

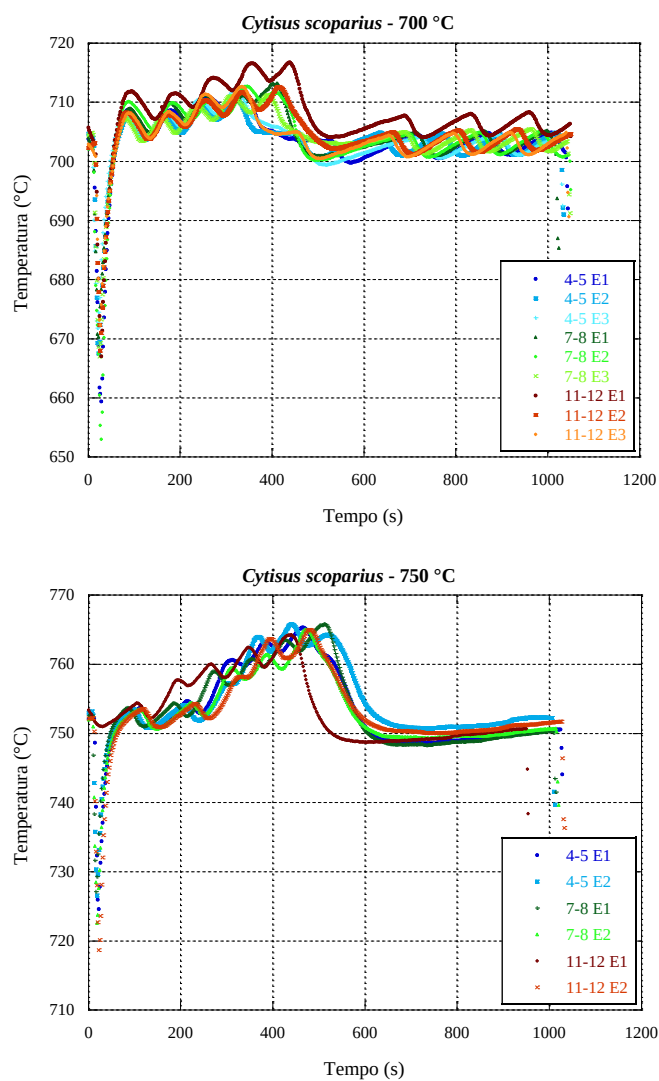


Figura 9.3 - Evolução da temperatura no interior do queimador para os carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 750 e 800 °C.

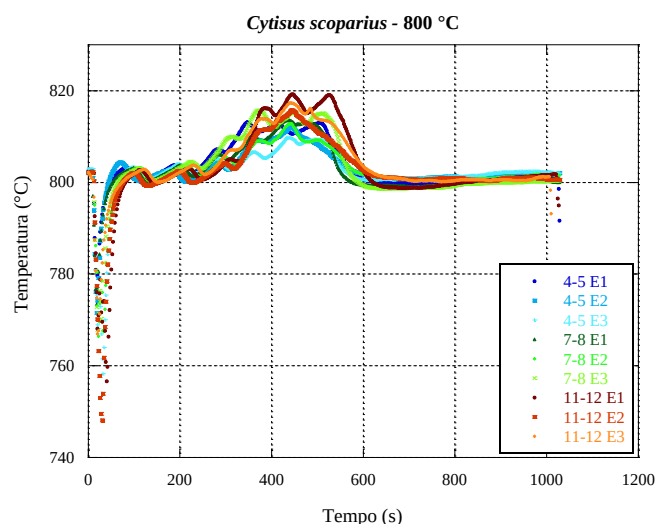


Figura 9.3 (cont.) - Evolução da temperatura no interior do queimador para os carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 750 e 800 °C.

É possível observar, da análise das figuras anteriores, que as curvas de variação da temperatura apresentaram um aspeto semelhante independentemente do tipo de carvão e do seu tamanho, porém o mesmo não se verificou com a temperatura do leito. Nos ensaios realizados a 700 °C, a partir dos 10 minutos de ensaio, verificou-se uma oscilação mais acentuada na temperatura do leito; a esta temperatura, houve maior dificuldade em se garantir uma operação do queimador em torno da temperatura de ajuste definida.

A queda abrupta de temperatura, observada no início dos ensaios, foi devida à abertura do queimador e à colocação das cargas de carvões, que se encontravam à temperatura ambiente; contudo, rapidamente esta era recuperada e a temperatura ascendia, ligeiramente, acima do valor estabelecido como ponto de ajuste da temperatura, tendendo posteriormente para esse valor à medida que o ensaio se aproximava do fim.

O processo de combustão dos carvões iniciava-se com o seu aquecimento, seguido de uma eventual secagem e libertação de espécies voláteis (irrelevante neste caso), iniciando-se posteriormente a combustão do carvão. De um modo geral, esse momento tinha início entre os 200 e os 250 segundos, após a introdução da carga, sendo o pico de temperatura atingido, aproximadamente, entre os 350 e os 450 segundos.

9.4 Gases de combustão resultantes da queima

Com vista a uma análise mais criteriosa do comportamento da queima incompleta das cargas de carvão, foi registada, ao longo do tempo, a evolução da fração volúmica de dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxigénio e óxidos de azoto resultantes da combustão dos carvões vegetais. Apesar desta análise não ser utilizada diretamente no estudo dos parâmetros cinéticos e difusivos que caracterizam a combustão de carvão em

leito fixo translacional, optou-se pela sua execução pois permitiu uma caracterização das emissões decorrentes do processo.

Na Figura 9.4 encontram-se representadas as evoluções da fração volúmica de CO₂, CO, O₂ e NO_x para o carvão de *Pinus pinaster* a 700 °C, para o tamanho de partículas 4-5 mm.

A totalidade das evoluções da fração volúmica das restantes espécies, tamanhos de partículas e temperaturas encontra-se no Apêndice E.

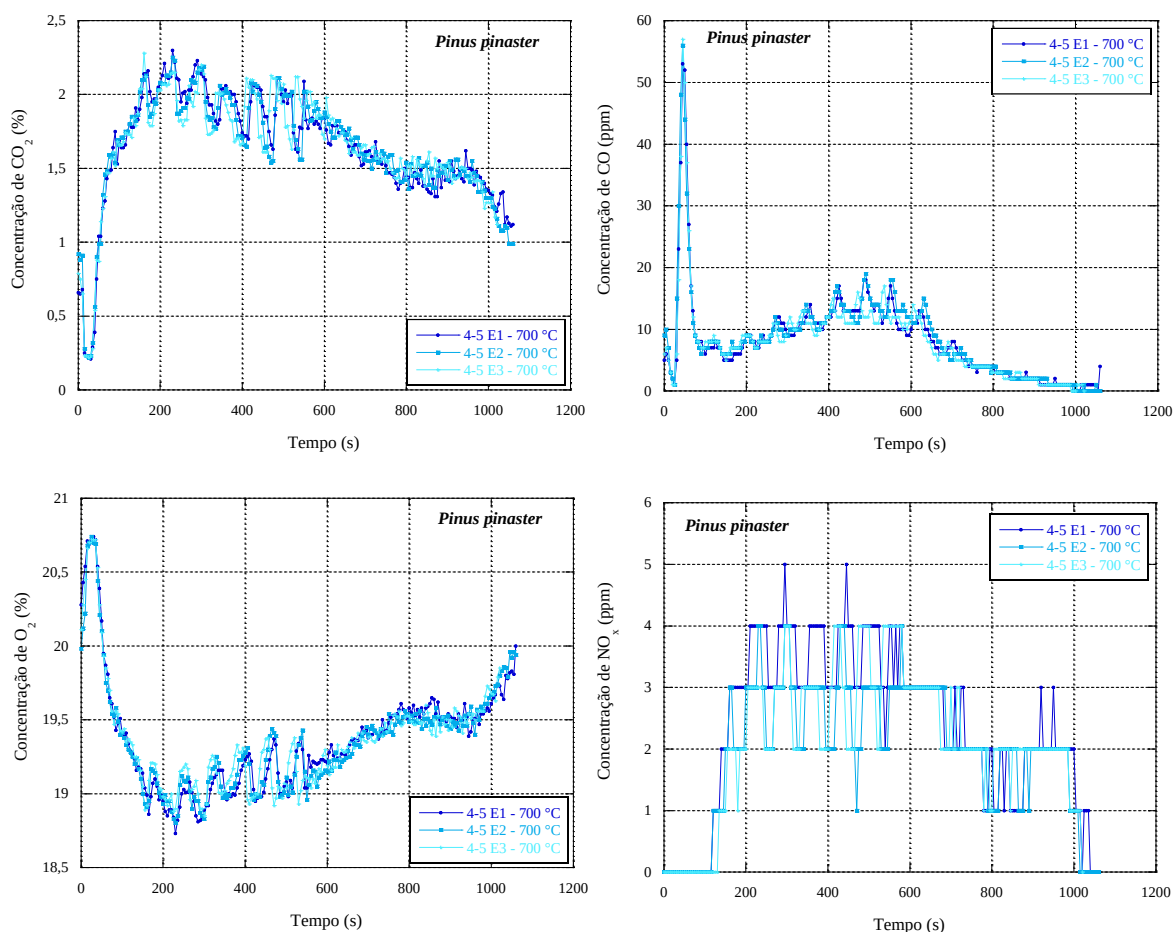


Figura 9.4 - Evolução da fração volúmica de CO₂, CO, O₂ e NO_x registada durante alguns dos ensaios de *Pinus pinaster* a 700 °C.

A análise dos produtos da queima em leito fixo translacional revelou combustões estáveis, com baixas emissões de CO e NO_x, como seria expectável.

Independentemente do sistema de combustão utilizado, as curvas de evolução do CO₂ vão depender essencialmente da temperatura e do tamanho das partículas. Também no leito fixo translacional, observou-se que quanto maior é a temperatura de combustão maior é o valor máximo da percentagem de CO₂ atingida e, quanto menor o tamanho das partículas maior é a fração volúmica máxima de CO₂ obtida.

9.5 Tempo de queima

Durante os ensaios, o tempo de queima foi registado com base na própria taxa de registo de dados e também, mais minuciosamente, recorrendo a um cronómetro digital. Este procedimento possibilitou o conhecimento dos tempos de queima parciais que, por sua vez, permitiram posteriormente a determinação do parâmetro de *bypass*.

Os tempos de queima, em segundos, para os ensaios seleccionados, encontram-se representados nas Tabelas 9.4, 9.5 e 9.6, para os carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, respetivamente. Nas referidas tabelas são apresentados os tempos de queima obtidos nas diferentes temperaturas do leito utilizadas.

Tabela 9.4 - Tempos de queima [s] obtidos nos ensaios de *Pinus* a 700 e 800 °C.

Temperatura (°C)	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700	1030	1058	994	1021	1012	1024	1012	1012	1015
800	1033	1009	1018	1021	1025	1031	997	1023	1043

Tabela 9.5 - Tempos de queima [s] obtidos nos ensaios de *Acacia* a 700 e 800 °C.

Temperatura (°C)	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700	982	1018	992	1010	987	980	1008	977	1000
800	1022	1045	1025	1028	1031	1023	1018	1003	1011

Tabela 9.6 - Tempos de queima [s] obtidos nos ensaios de *Cytisus* a 700, 750 e 800 °C.

Temperatura (°C)	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700	1017	1008	1010	999	1024	1015	1022	1052	1018
750	1003	991	-	994	999	-	1029	1008	-
800	1006	1021	1026	1033	1024	1020	1002	1020	988

Como se pode verificar, os tempos de queima obtidos foram análogos; este resultado era previsível, uma vez que se utilizou, em todos os ensaios, a mesma velocidade da grelha transportadora, o que permitia às diferentes cargas um tempo de residência semelhante. A diferença entre os tempos de queima estará, possivelmente, relacionada com a forma como as cargas de carvões ficavam posicionadas na grelha transportadora. Apesar do cuidado com que estas eram colocadas no interior do queimador, era praticamente impossível que todas ficassem dispostas sempre da mesma forma, o que levava as pequenas diferenças no empilhamento e distribuição dos carvões na grelha. O menor tempo de queima, 980 segundos, foi obtido para o ensaio 7-8 E3 da *Acacia dealbata*, a 700 °C. Já o maior tempo de queima, 1058 segundos, foi conseguido com o

ensaio 4-5 E2 referente ao carvão de *Pinus*, também a 700 °C. De facto, o que varia mais significativamente é a fração mássica queimada, ou seja, para tempos de residências relativamente próximos, as frações mássicas queimadas cobrem um espectro bem maior, como se verá adiante.

9.6 Fração mássica queimada

Com vista à determinação do parâmetro de *bypass*, característico da queima em leito fixo translacional, foi igualmente necessário o cálculo da fração mássica queimada f em cada ensaio, recorrendo aos dados experimentais recolhidos durante os ensaios de combustão. Para cada ensaio foi registada a massa final da carga, que possibilitou a determinação da fração mássica queimada f , ao fim do tempo de queima t_f , de acordo com a seguinte equação:

$$f = \frac{m_{C \text{ consumido}}}{m_{C \text{ inicial}}} \times 100 \quad (9.1)$$

em que a massa de carbono consumido, $m_{C \text{ consumido}}$, é dada por:

$$m_{C \text{ consumido}} = m_{C \text{ inicial}} - (m_{\text{final}} - m_{\text{cinzas}} - m_{\text{voláteis}}) \quad (9.2)$$

e onde m_{cinzas} e $m_{\text{voláteis}}$ são a massa de cinzas e a massa de matéria volátil presentes na carga de carvão, calculadas de acordo com a análise imediata realizada às espécies vegetais, que se encontra exposta na Tabela 4.1, no Capítulo 4. Os resultados obtidos para a fração mássica queimada, bem como para a massa de carbono inicial, massa final da carga e massa de carbono consumido, encontram-se resumidos nas Tabelas 9.7 a 9.13.

Tabela 9.7 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de *Pinus* a 700 °C.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
$m_{C \text{ inicial}}$ (g)	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74
m_{final} (g)	1,54	1,56	1,59	1,49	1,70	1,70	1,78	1,84	1,75
$m_{C \text{ consumido}}$ (g)	2,48	2,47	2,44	2,54	2,32	2,33	2,25	2,19	2,28
f (%)	66,42	65,94	65,29	67,78	62,14	62,38	60,16	58,61	60,88

Tabela 9.8 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de *Pinus* a 800 °C.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
$m_{C \text{ inicial}}$ (g)	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74
m_{final} (g)	1,50	1,57	1,35	1,50	1,53	1,35	1,68	1,52	1,44
$m_{C \text{ consumido}}$ (g)	2,53	2,46	2,68	2,53	2,50	2,68	2,35	2,50	2,59
f (%)	67,59	65,86	71,74	67,73	66,82	71,60	62,91	66,95	69,25

Tabela 9.9 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de *Acacia* a 700 °C.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
$m_{C_{inicial}}$ (g)	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55
m_{final} (g)	1,25	1,24	1,42	1,32	1,27	1,26	1,44	1,38	1,51
$m_{C_{consumido}}$ (g)	2,75	2,76	2,59	2,68	2,73	2,74	2,56	2,62	2,49
f (%)	77,45	77,73	72,78	75,39	76,86	77,06	72,07	73,70	70,10

Tabela 9.10 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de *Acacia* a 800 °C.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
$m_{C_{inicial}}$ (g)	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55	3,55
m_{final} (g)	1,12	1,08	1,09	1,21	1,14	1,21	1,09	1,20	1,25
$m_{C_{consumido}}$ (g)	2,88	2,93	2,91	2,79	2,86	2,79	2,91	2,80	2,75
f (%)	81,00	82,35	81,84	78,58	80,63	78,60	81,98	78,86	77,45

Tabela 9.11 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de *Cytisus* a 700 °C.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
$m_{C_{inicial}}$ (g)	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59
m_{final} (g)	1,24	1,51	1,36	1,22	1,24	1,32	1,31	1,47	1,34
$m_{C_{consumido}}$ (g)	2,76	2,49	2,65	2,78	2,76	2,68	2,69	2,54	2,66
f (%)	76,89	69,27	73,64	77,51	76,73	74,53	74,86	70,57	73,94

Tabela 9.12 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de *Cytisus* a 750 °C.

	4-5 E1	4-5 E2	7-8 E1	7-8 E2	11-12 E1	11-12 E2
$m_{C_{inicial}}$ (g)	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59
m_{final} (g)	1,24	1,33	1,21	1,21	1,22	1,29
$m_{C_{consumido}}$ (g)	2,76	2,67	2,79	2,79	2,78	2,71
f (%)	76,89	74,33	77,64	77,67	77,39	75,47

Tabela 9.13 - Massas e frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios de *Cytisus* a 800 °C.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
$m_{C_{inicial}}$ (g)	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59	3,59
m_{final} (g)	1,06	1,15	1,19	1,32	1,27	1,34	1,21	1,27	1,29
$m_{C_{consumido}}$ (g)	2,95	2,85	2,81	2,68	2,73	2,67	2,79	2,74	2,71
f (%)	81,99	79,34	78,17	74,67	76,03	74,19	77,59	76,14	75,56

Verificou-se, como seria esperado, que para os três carvões o aumento da temperatura do queimador levou a um aumento da fração mássica queimada. Em média, os carvões de *Pinus pinaster* apresentaram frações mássicas queimadas inferiores e os carvões de *Acacia dealbata* superiores. As frações mássicas queimadas obtidas nos ensaios variaram entre 62,14 %, para o carvão de *Pinus*, e 82,35 %, para o carvão de *Acacia*.

O facto dos carvões de *Pinus pinaster* apresentarem frações mássicas queimadas inferiores, para as mesmas condições de combustão, estará relacionado com a sua massa volúmica, que se verificou ser superior à das restantes espécies vegetais testadas. Contrariamente, a *Acacia* foi a espécie que apresentou uma menor massa volúmica e, consequentemente, uma maior fração mássica queimada. Carvões com menor massa volúmica serão inevitavelmente mais frágeis e, portanto, irão sofrer mais quebras durante a sua alimentação no queimador, o que se traduzirá numa carga com partículas menores e, por isso, a sua queima será mais rápida.

Em média, nos ensaios realizados com os carvões de *Pinus pinaster* a fração mássica queimada foi superior nas cargas de menor tamanho. Também nos carvões de *Acacia* e *Cytisus*, verificou-se o mesmo comportamento; as cargas de menor tamanho de partículas (4-5 mm) apresentaram, em geral, frações mássicas queimadas superiores. Os três carvões, *Pinus*, *Acacia* e *Cytisus*, apresentam um desenvolvimento da fração mássica queimada coerente com o esperado. As cargas que têm partículas maiores terão menos partículas e, consequentemente, menor área superficial total de queima, levando a menores frações mássicas queimadas.

Comparando os ensaios realizados com a mesma espécie e com o mesmo tamanho médio de partículas, são visíveis algumas variações na fração mássica queimada, sendo em média o desvio padrão inferior a 2 %. Inevitavelmente, há sempre uma certa heterogeneidade nas biomassas e carvões delas obtidos, o que poderá originar tais variações. Também a própria alimentação das cargas de carvões e, por consequência, a sua disposição na grelha transportadora afetará as condições de queima.

9.7 Dados cinéticos e difusivos

Os parâmetros cinéticos e difusivos, que caracterizam as reações de combustão dos ensaios em leito fixo translacional, foram obtidos com base nos conhecimentos adquiridos anteriormente na queima de cargas de carvão em leito fluidizado e leito fixo estacionário.

Nesta análise utilizaram-se as informações cinéticas, concretamente as constantes da taxa de reação em fase heterogénea, k_c , obtidas nos ensaios em leito fluidizado e que foram apresentadas anteriormente no Capítulo 6.

Com relação aos dados difusivos, o número de Sherwood foi determinado pelas duas correlações utilizadas igualmente na análise do leito fixo estacionário, Equação 7.1 e Equação 7.2, respetivamente Sh^a e Sh^b . Os valores obtidos para os números de Sherwood

e as constantes da taxa de reação utilizadas encontram-se representados nas Tabelas 9.14, 9.15 e 9.16, para os carvões de *Pinus*, *Acacia* e *Cytisus*, respectivamente.

Tabela 9.14 - Valores de k_c e Sh utilizados nos ensaios de *Pinus pinaster*.

		4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
k_c (m/s)	700 °C	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163
	800 °C	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246	0,246
Sh^a (-)	700 °C	2,212	2,212	2,212	2,222	2,226	2,226	2,237	2,236	2,237
	800 °C	2,209	2,211	2,207	2,220	2,220	2,220	2,230	2,229	2,235
Sh^b (-)	700 °C	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665
	800 °C	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665

Tabela 9.15 - Valores de k_c e Sh utilizados nos ensaios de *Acacia dealbata*.

		4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
k_c (m/s)	700 °C	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179
	800 °C	0,236	0,236	0,236	0,236	0,236	0,236	0,236	0,236	0,236
Sh^a (-)	700 °C	2,217	2,217	2,220	2,232	2,233	2,234	2,245	2,245	2,245
	800 °C	2,213	2,214	2,214	2,227	2,227	2,227	2,240	2,240	2,240
Sh^b (-)	700 °C	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,666	3,666	3,666
	800 °C	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665

Tabela 9.16 - Valores de k_c e Sh utilizados nos ensaios de *Cytisus scoparius*.

		4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
k_c (m/s)	700 °C	0,118	0,118	0,118	0,118	0,118	0,118	0,118	0,118	0,118
	750 °C	0,119	0,119	-	0,119	0,119	-	0,119	0,119	-
	800 °C	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141
Sh^a (-)	700 °C	2,224	2,220	2,220	2,237	2,236	2,232	2,255	2,250	2,249
	750 °C	2,220	2,217	-	2,231	2,232	-	2,251	2,244	-
	800 °C	2,214	2,216	2,215	2,230	2,227	2,231	2,243	2,243	2,245
Sh^b (-)	700 °C	3,665	3,665	3,665	3,666	3,666	3,665	3,666	3,666	3,666
	750 °C	3,665	3,665	-	3,665	3,665	-	3,666	3,666	-
	800 °C	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,665	3,666	3,666	3,666

Da análise das respectivas tabelas, pode verificar-se que o número de Sherwood obtido pela correlação 7.1, Sh^a , se encontra, para todas as espécies, próximo de 2, ou seja, de condições de difusão pura. Já o número de Sherwood determinado pela correlação de Comitì et al. (2000), Sh^b , foi superior, ao anterior, em cerca de 65 %.

Os números de Sh obtidos por ambas as correlações foram aproximadamente constantes, uma vez que o seu cálculo foi realizado para as condições iniciais de queima, que eram idênticas em todos os ensaios realizados.

9.8 Determinação do parâmetro de *bypass*

Finalmente, depois de conhecido o tempo de queima, a respetiva fração mássica queimada e os dados cinéticos e difusivos que caracterizam a combustão em leito fixo translacional, foi possível determinar, através da Equação 3.38 presente no Capítulo 3, o fator de *bypass*, χ , isto é, a fração de curto-circuito verificada no ar de alimentação da fornalha nos ensaios de queima de cargas de carvão em leito fixo translacional.

Nesta primeira análise considerou-se desprezável a competição interpartículas pelo oxigénio disponível, ou seja, o respetivo parâmetro, η , assumiu-se ser igual a 1, uma vez que a carga de carvões apenas ocupava uma pequena área de toda a fornalha e o acesso ao oxigénio disponível por parte das partículas de carvão era, como tal, facilitado.

Os fatores de *bypass* foram avaliados em duplicado e determinados de acordo com os números de Sherwood obtidos pelas duas correlações referidas anteriormente. Os resultados encontram-se reunidos nas Tabelas 9.17, 9.18 e 9.19 para os carvões de *Pinus*, *Acacia* e *Cytisus*, respetivamente.

Tabela 9.17 - Fatores de *bypass* obtidos nos ensaios de *Pinus pinaster*.

		4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700	χ^a	0,47	0,48	0,46	0,38	0,41	0,42	0,37	0,39	0,36
°C	χ^b	0,57	0,58	0,56	0,51	0,53	0,54	0,51	0,52	0,50
800	χ^a	0,49	0,48	0,45	0,41	0,42	0,37	0,38	0,35	0,30
°C	χ^b	0,59	0,59	0,56	0,54	0,55	0,51	0,52	0,50	0,46

Tabela 9.18 - Fatores de *bypass* obtidos nos ensaios de *Acacia dealbata*.

		4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700	χ^a	0,46	0,48	0,49	0,41	0,38	0,36	0,36	0,32	0,38
°C	χ^b	0,56	0,57	0,59	0,53	0,50	0,49	0,50	0,47	0,51
800	χ^a	0,47	0,47	0,46	0,42	0,40	0,41	0,28	0,31	0,34
°C	χ^b	0,57	0,57	0,56	0,54	0,52	0,53	0,44	0,46	0,48

Tabela 9.19 - Fatores de *bypass* obtidos nos ensaios de *Cytisus scoparius*.

		4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700	χ^a	0,34	0,44	0,40	0,23	0,26	0,31	0,37	0,46	0,41
°C	χ^b	0,46	0,54	0,51	0,38	0,41	0,44	0,46	0,53	0,49
750	χ^a	0,34	0,38	-	0,24	0,24	-	0,10	0,17	-
°C	χ^b	0,45	0,49	-	0,38	0,38	-	0,29	0,34	-
800	χ^a	0,33	0,36	0,38	0,33	0,32	0,31	0,15	0,19	0,16
°C	χ^b	0,45	0,47	0,49	0,46	0,45	0,45	0,33	0,36	0,34

Verificou-se que, de um modo geral, o fator de *bypass* diminuiu tenuemente com o aumento do tamanho de partículas dos carvões, o que indica que haverá uma melhor distribuição do ar através do leito de partículas no caso das partículas apresentarem maior tamanho. Como seria expetável, o parâmetro de *bypass* obtido com o número de Sh^b é superior ao determinado com recurso à correlação de Prins et al. (1985). Com relação à temperatura, não foi observada nenhuma tendência bem definida, pelo que a sua influência no fator de *bypass* deverá ser irrelevante.

O fator de *bypass* foi determinado de acordo com o número de Sherwood obtido para as condições iniciais de queima, ou seja, considerando o diâmetro inicial das partículas. De modo a avaliar-se a influência da diminuição do diâmetro das partículas de carvão no número de Sherwood e, conseqüentemente, no fator de *bypass*, foi determinado um diâmetro de partículas médio, que permitiu uma nova avaliação do número de Sherwood e do fator de *bypass*. Desta análise, verificou-se que o diâmetro das partículas, considerado na determinação do número de Sherwood, não é relevante e apresenta um efeito insignificante no fator de *bypass*.

Como se pode verificar na Equação 3.38, o fator de *bypass* depende do parâmetro de competição interpartículas η . Na análise anterior, como já referido, considerou-se que este assumia o valor de 1; contudo, na realidade poderá, apesar das condições de queima serem favoráveis, haver alguma competição pelo oxigénio disponível. Deste modo, foi novamente determinado o fator de *bypass* considerando agora o parâmetro de competição interpartículas como sendo igual a 0,9. Nas Tabelas 9.20, 9.21 e 9.22 são listados os valores obtidos para o fator de *bypass* nestas condições e utilizando o Sh^a .

Tabela 9.20 - Fator de *bypass* obtido nos ensaios de *Pinus pinaster* com $\eta = 0,9$.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700 °C	0,43	0,44	0,41	0,33	0,36	0,37	0,31	0,34	0,30
800 °C	0,45	0,44	0,41	0,37	0,38	0,32	0,33	0,30	0,24

Tabela 9.21 - Fator de *bypass* obtido nos ensaios de *Acacia dealbata* com $\eta = 0,9$.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700 °C	0,42	0,44	0,45	0,36	0,33	0,31	0,31	0,27	0,33
800 °C	0,43	0,43	0,42	0,37	0,35	0,37	0,22	0,26	0,28

Tabela 9.22 - Fator de *bypass* obtido nos ensaios de *Cytisus scoparius* com $\eta = 0,9$.

	4-5 E1	4-5 E2	4-5 E3	7-8 E1	7-8 E2	7-8 E3	11-12 E1	11-12 E2	11-12 E3
700 °C	0,29	0,40	0,35	0,16	0,20	0,25	0,32	0,41	0,36
750 °C	0,28	0,33	-	0,17	0,17	-	0,02	0,10	-
800 °C	0,28	0,31	0,34	0,27	0,27	0,26	0,08	0,12	0,09

Comparando os dois trios de tabelas anteriores verifica-se, como seria expectável, que a diminuição do parâmetro de competição interpartículas levou a uma diminuição do fator de *bypass*, em média com uma variação de 10, 14 e 24 % para os carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, respetivamente.

Esta análise permitiu avaliar a influência do parâmetro de competição interpartículas no fator de *bypass*, não revelando, contudo, qual o valor mais adequado, ou seja, o que melhor traduz as condições reais dos ensaios realizados. Na verdade, o que se obtém com clareza é apenas o produto de η por $(1-\chi)$.

Durante a primeira fase destes ensaios foi possível detetar algumas anomalias nos resultados obtidos, nomeadamente na massa final da carga de carvões e, como resultado, na fração mássica queimada, levando a fatores de *bypass* muito reduzidos, que não pareciam ser compatíveis com a razão entre a área ocupada pela carga no tapete transportador e a área total deste.

A elevada repetibilidade dos ensaios permitiu comprovar que durante alguns ensaios ocorria perda de material e fragilização ou quebra de algumas partículas, o que levava a concluir, erradamente, que a fração mássica queimada era superior ao que deveria ser. A perda de carvões ocorreria pelas calhas laterais da grelha transportadora, as quais, com o aquecimento contínuo do queimador, dilatavam e permitiam a saída de carvões durante a sua alimentação. O próprio processo de alimentação dos carvões, que por ser manual e demasiado veloz, levava à fratura de algumas partículas durante a abertura do alimentador, sobretudo das partículas de maior tamanho. Esta quebra tornava os carvões menores e, deste modo, acabavam por queimar mais rapidamente, afetando no final a fração mássica queimada obtida.

Assim, foi necessário executar intervenções periódicas no queimador, de modo a suprimir a perda de material. O processo de alimentação dos carvões foi também melhorado, tornando-se mais cuidado e subtil.

As Tabelas 9.23, 9.24 e 9.25 apresentam a massa final de cada carga, a fração mássica queimada obtida e o respetivo fator de *bypass*, a 700 °C, em alguns dos ensaios, designados como “erróneos”, de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, respetivamente. Estes ensaios também foram identificados de acordo com o seu tamanho médio de partículas (4-5, 7-8 e 11-12 mm) e com as letras A, B e C, para indicar os diferentes ensaios realizados com o mesmo tamanho.

Tabela 9.23 - Massa final, fração queimada e fator de *bypass* obtidos nos ensaios “erróneos” de *Pinus pinaster*.

	4-5 A	4-5 B	4-5 C	7-8 A	7-8 B	7-8 C	11-12 A	11-12 B	11-12 C
m_{final} (g)	0,98	0,91	1,08	0,92	0,72	1,19	0,91	1,01	1,08
f (%)	71,77	73,30	69,22	73,17	78,10	66,52	83,45	80,61	78,82
χ (-)	0,38	0,37	0,46	0,32	0,25	0,35	0,03	0,08	0,16

Tabela 9.24 - Massa final, fração queimada e fator de *bypass* obtidos nos ensaios “erróneos” de *Acacia dealbata*.

	4-5 A	4-5 B	4-5 C	7-8 A	7-8 B	7-8 C	11-12 A	11-12 B	11-12 C
m_{final} (g)	1,00	1,02	1,00	0,94	1,05	0,88	0,87	0,77	0,79
f (%)	84,52	84,01	84,26	86,26	83,16	87,81	88,03	90,93	90,51
χ (-)	0,41	0,41	0,42	0,24	0,42	0,29	0,11	0,15	0,13

Tabela 9.25 - Massa final, fração queimada e fator de *bypass* obtidos nos ensaios “erróneos” de *Cytisus scoparius*.

	4-5 A	4-5 B	4-5 C	7-8 A	7-8 B	7-8 C	11-12 A	11-12 B	11-12 C
m_{final} (g)	0,89	0,85	0,79	1,01	0,97	1,06	1,08	1,13	0,72
f (%)	86,66	87,83	89,39	83,27	84,49	81,85	81,43	79,90	91,23
χ (-)	0,22	0,21	0,18	0,33	0,12	0,20	0,33	0,35	0,17

Como se pode confirmar, para os três carvões vegetais, quando comparadas as massas finais das cargas nos ensaios “erróneos” com as massas obtidas nos ensaios válidos, verifica-se que, de facto, ocorreu uma perda de massa significativa, o que levou a uma fração queimada superior e, consequentemente, a um menor fator de *bypass*.

Verificou-se que, em média, a perda de massa foi na ordem dos 41, 31 e 29 % para os carvões de *Pinus*, *Acacia* e *Cytisus*, respetivamente. Os resultados também mostraram que a perda de massa era, em geral, superior nas cargas de maior tamanho (11-12 mm).

Constata-se, pois, que num processo de queima em contínuo a fase de alimentação das partículas ao leito translacional é fundamental para se conseguir uma combustão o mais

homogénea possível. Sistemas de alimentação agressivos poderão aumentar a fragmentação das partículas e, embora a produção de partículas de menores dimensões, pelo processo de fragmentação, possa acelerar a combustão, vai, ao mesmo tempo, criar heterogeneidades e, conseqüentemente, pontos quentes não desejáveis.

10 ESTUDO DAS CINZAS DOS CARVÕES VEGETAIS

Durante os ensaios de queima de cargas de carvão em leito fluidizado, Capítulo 6, verificou-se um comportamento atípico na variação da resistência global da reação com a temperatura do leito, concretamente nos carvões de *Acacia dealbata*. Nesses ensaios, quando a temperatura do leito variou de 700 para 800 °C, a diminuição da resistência global à combustão foi muita pequena, comparativamente ao esperado, tendo-se obtido uma quase sobreposição da variação da resistência global à combustão, para as duas temperaturas referidas. Como já mencionado precedentemente, comportamentos anormais idênticos foram referenciados por outros autores (Pereira, 2012; Marques, 2019), que também utilizaram carvões vegetais na combustão em leito fluidizado, e constataram que os componentes inorgânicos presentes nas cinzas dos carvões têm uma influência significativa no desenrolar da sua combustão (Pereira & Pinho, 2015; Marques et al., 2019).

No Capítulo 8, nos ensaios de queima de cargas de carvão em leito fixo estacionário, também se verificou um comportamento anômalo dos carvões de *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*. Os parâmetros difusivos, concretamente o fator de competição interpartículas e o fator de constrição, foram máximos na temperatura intermédia do leito, 800 °C, não apresentando sempre uma tendência decrescente com o aumento da temperatura do leito. Já com a queima do carvão de *Pinus pinaster*, os parâmetros difusivos apresentaram uma tendência decrescente com o aumento da temperatura do leito.

As suspeitas dos comportamentos anormais observados nos ensaios de combustão dos carvões vegetais, Capítulos 6 e 8, apontam para a eventual existência de componentes inorgânicos nas cinzas destes carvões, que influenciaram a sua queima. De modo a sustentar-se este pressuposto, foram estudadas as cinzas dos carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* a quatro temperaturas distintas.

10.1 Obtenção das cinzas

As cinzas dos três carvões foram obtidas pela sua queima completa, em ar, recorrendo a um forno mufla da marca *Dinko*, modelo *D-62D*, Figura 10.1.

O procedimento efetuado na obtenção das cinzas consistia na colocação dos carvões em cadinhos de cerâmica, que eram pousados no interior da mufla durante pelo menos 12 horas. Para os três carvões vegetais obtiveram-se cinzas a 700, 750, 800 e 900 °C.

A escolha destas temperaturas esteve relacionada com as temperaturas utilizadas durante os ensaios de combustão em leito fluidizado e em leito fixo estacionário, pois pretendia-se verificar se algum dos componentes das cinzas sofria uma variação significativa nesta gama de temperaturas.



Figura 10.1 - Forno de mufla utilizado na obtenção das cinzas dos carvões.

Depois de obtidas, as cinzas eram guardadas em recipientes herméticos para posterior análise.

A Figura 10.2 ilustra cinzas dos carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* obtidas a 800°C.

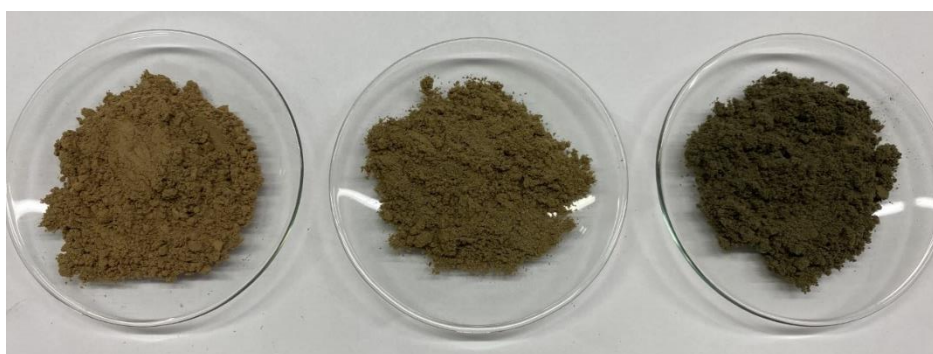


Figura 10.2 - Cinzas dos carvões de *Pinus*, *Acacia* e *Cytisus* obtidas a 800 °C.

As cinzas obtidas foram analisadas pelo Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), recorrendo à técnica de Microscopia Eletrónica de Varrimento SEM/EDS (Scanning Electronic Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy) utilizando um Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difração de Eletrões Retrodificados: FEI Quanta 400 FEG ESEM / EDAX Genesis X4M. Devido à situação pandémica vivida na época, estas análises foram acompanhadas pela equipa de investigação por meio de diversas sessões síncronas.

Os resultados das análises são seguidamente apresentados e, para cada espécie de carvão, encontram-se expostas as microfotografias das cinzas, com identificação das zonas analisadas, bem como dois dos espectros obtidos por SEM/EDS. Selecionaram-se

os espectros mais representativos das zonas analisadas e que evidenciassem a presença de compostos químicos que pudessem ter influência no processo de combustão. A totalidade dos espectros encontra-se no Apêndice B.

10.2 Resultados das análises efetuadas às cinzas dos carvões de *Pinus pinaster*

As cinzas dos carvões de *Pinus pinaster* obtidas pela sua queima a 700 °C foram analisadas em seis zonas distintas, como ilustrado na Figura 10.3.

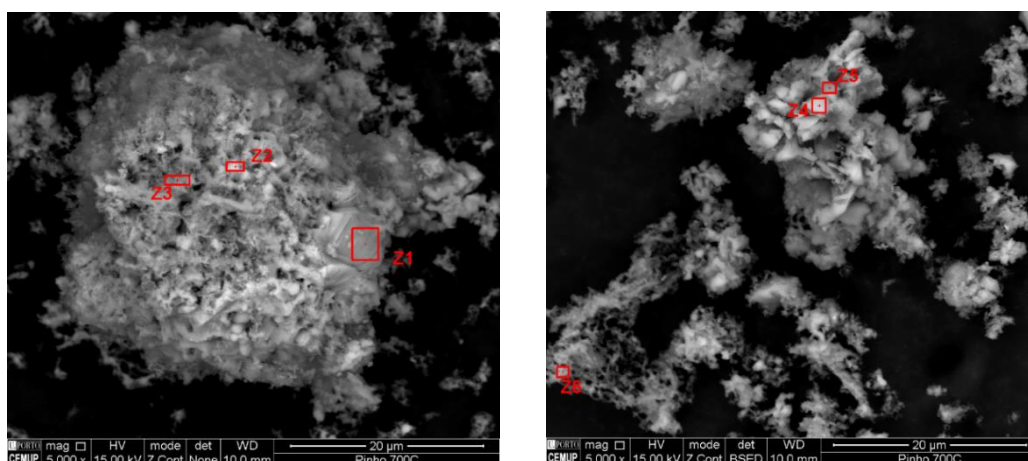


Figura 10.3 - Microfotografias das cinzas de *Pinus pinaster* obtidas a 700 °C.

Nas Figuras 10.4 e 10.5 são apresentados os espectros referentes à zona 1 e à zona 4; da sua observação, verificou-se que as cinzas dos carvões de *Pinus pinaster*, obtidas a 700 °C, possuem quantidades relevantes de cálcio (Ca), silício (Si), oxigénio (O) e potássio (K).

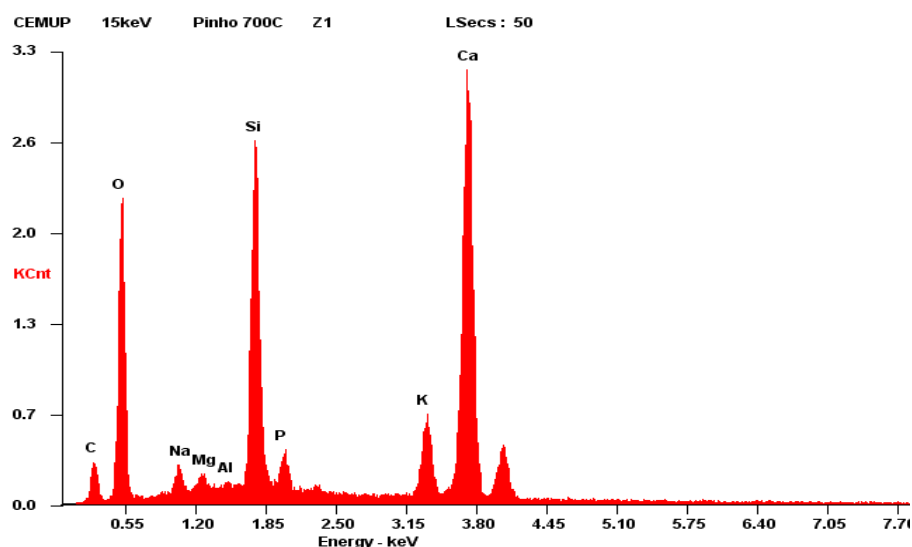


Figura 10.4 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 700 °C – Z1.

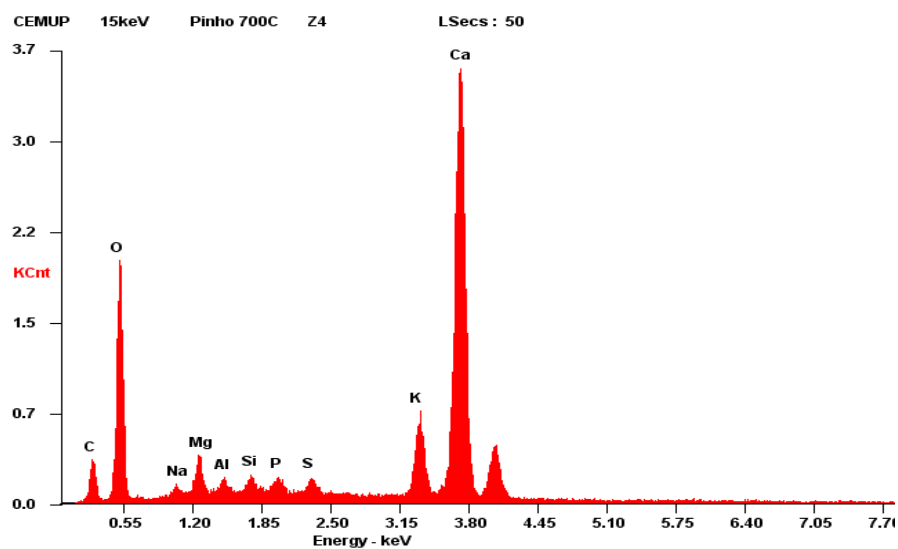


Figura 10.5 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 700 °C – Z4.

No caso das cinzas de *Pinus pinaster* obtidas a 750 °C, a sua análise foi efetuada em oito zonas distintas, Figura 10.6.

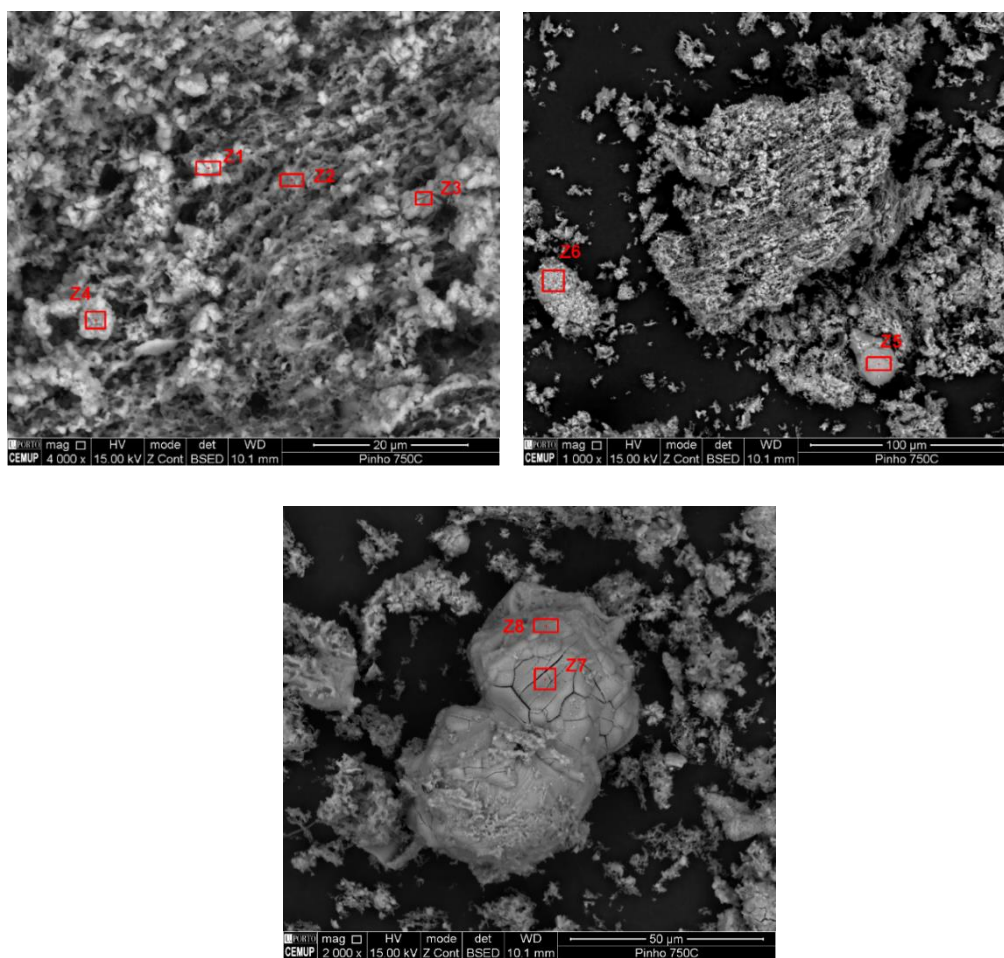


Figura 10.6 - Microfotografias das cinzas de *Pinus pinaster* obtidas a 750 °C.

Nas Figura 10.7 e 10.8 são apresentados os espectros referentes às zonas 1 e zona 5.

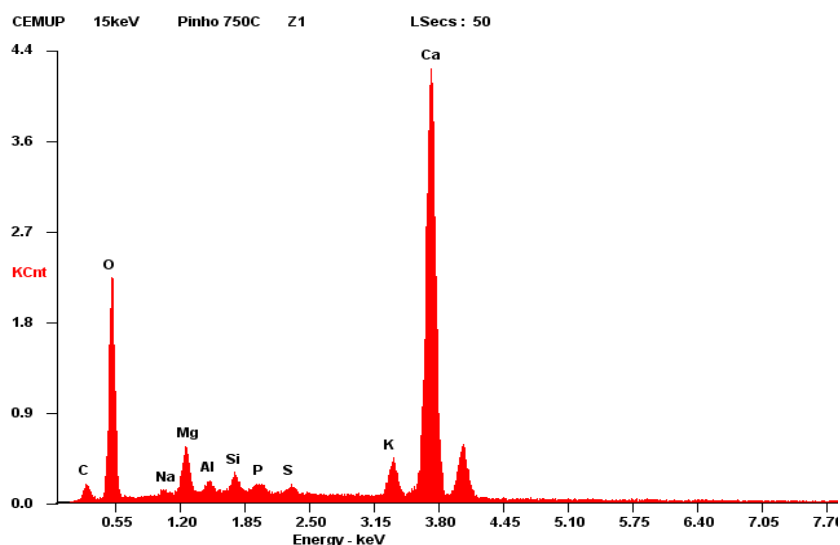


Figura 10.7 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C – Z1.

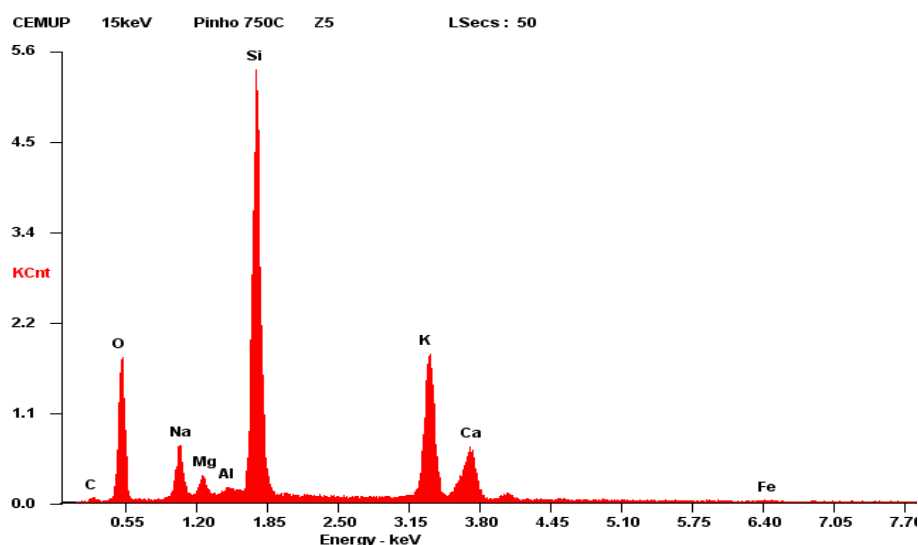


Figura 10.8 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C – Z5.

Da análise dos espectros anteriores, constatou-se que as cinzas do carvão de *Pinus pinaster*, obtidas as 750 °C, também possuem quantidades relevantes de cálcio (Ca), oxigénio (O), silício (Si) e potássio (K).

Relativamente às cinzas dos carvões de *Pinus pinaster* obtidas a 800 °C, estas foram analisadas em 5 zonas diferenciadas, como mostrado na Figura 10.9. Os espectros referentes às zonas selecionadas encontram-se ilustrados nas Figuras 10.10 e 10.11.

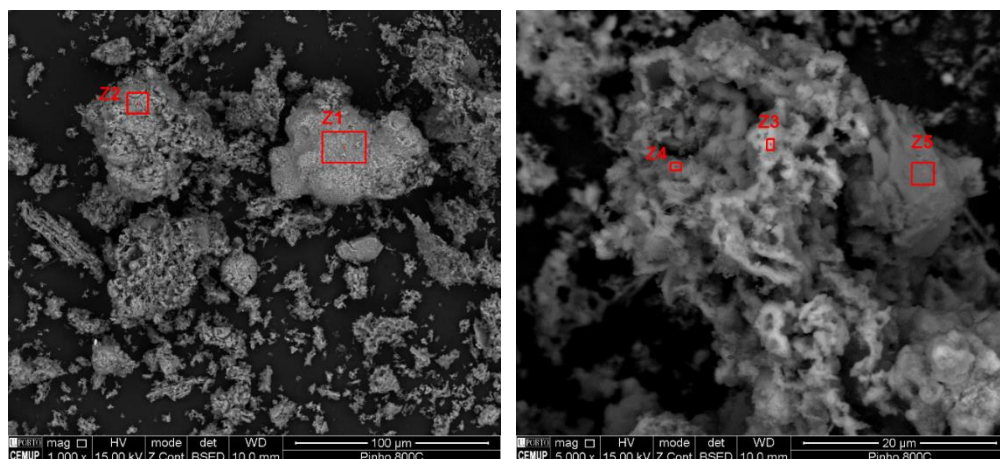


Figura 10.9 - Microfotografias das cinzas de *Pinus pinaster* obtidas a 800 °C.

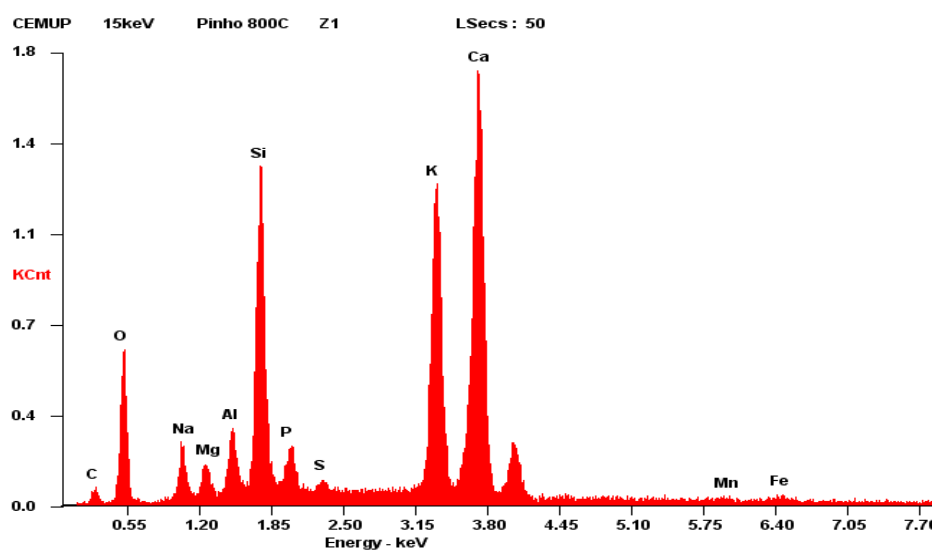


Figura 10.10 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 800 °C – Z1.

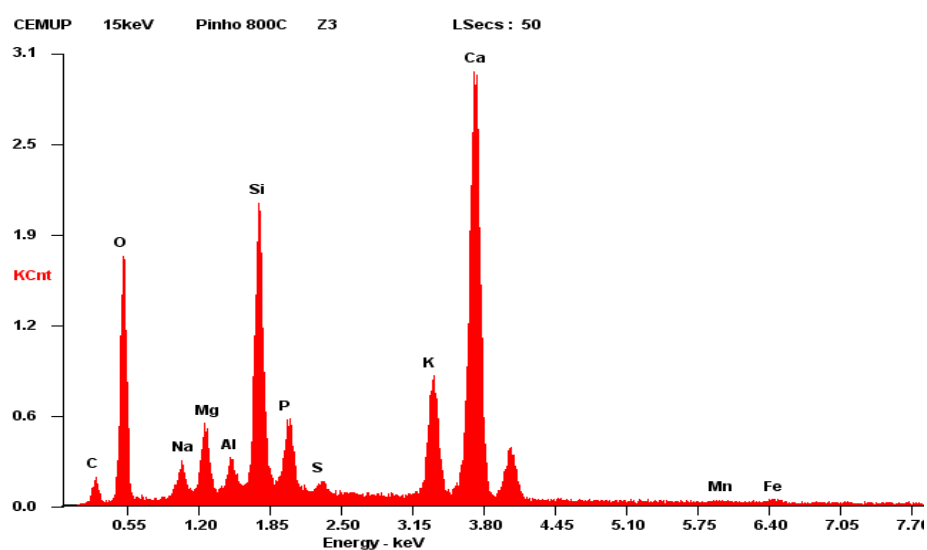


Figura 10.11 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 800 °C – Z3

Os espectros obtidos por SEM/EDS nas zonas 1 e 3 denotaram quantidades relevantes de cálcio (Ca), silício (Si), potássio (K) e oxigénio (O) nas cinzas de *Pinus pinaster* obtidas a 800 °C.

Como indica a Figura 10.12, as cinzas dos carvões de *Pinus pinaster* obtidas na sua queima a 900 °C foram analisadas em sete zonas distintas.

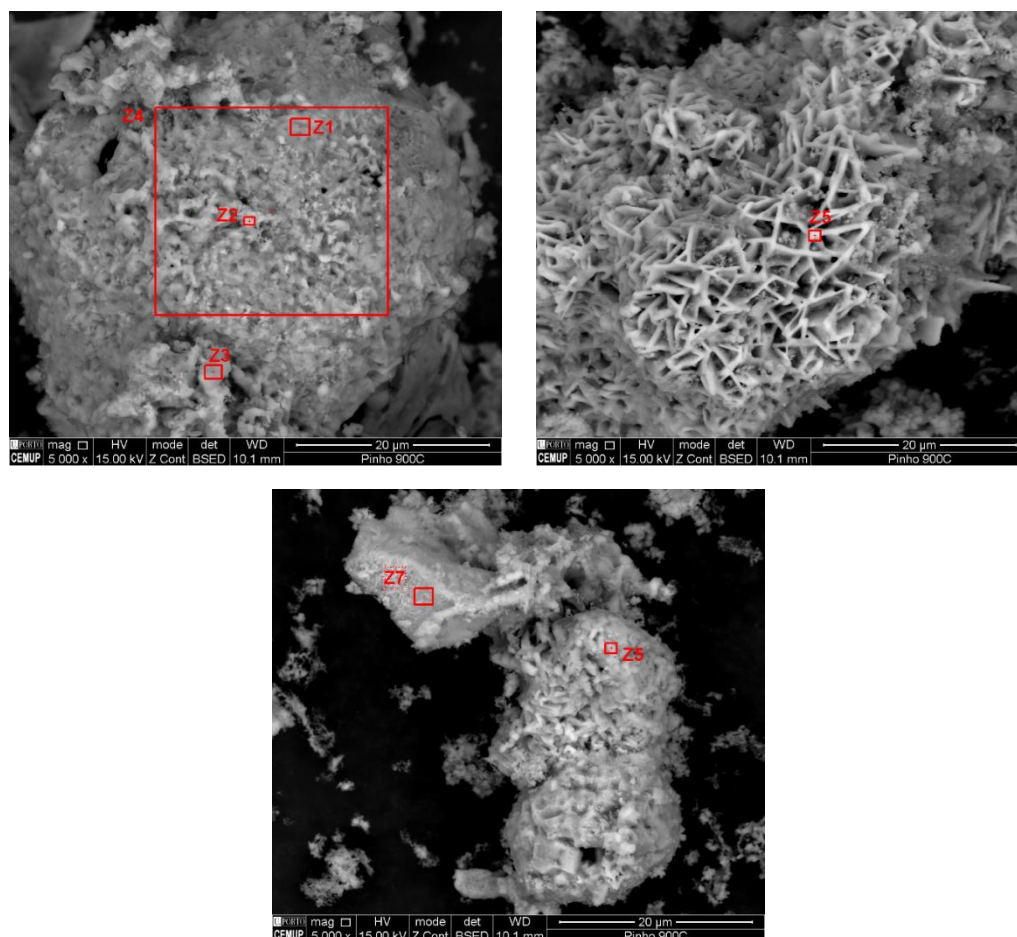


Figura 10.12 - Microfotografias das cinzas de *Pinus pinaster* obtidas a 900 °C.

As duas figuras seguintes, Figura 10.13 e Figura 10.14, são referentes aos espectros SEM/EDS das cinzas dos carvões de *Pinus pinaster* obtidas a 900 °C e que correspondem às zonas 2 e 5. Da sua observação, verificou-se que as cinzas contêm quantidades consideráveis de cálcio (Ca), silício (Si) e oxigénio (O) e, em menor quantidade, alumínio (Al), magnésio (Mg) e potássio (K).

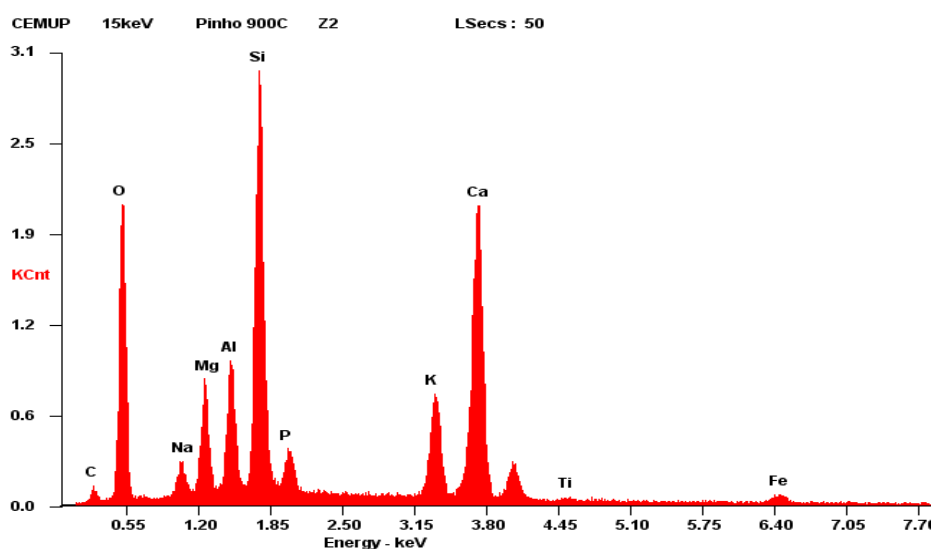


Figura 10.13 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 900 °C – Z2.

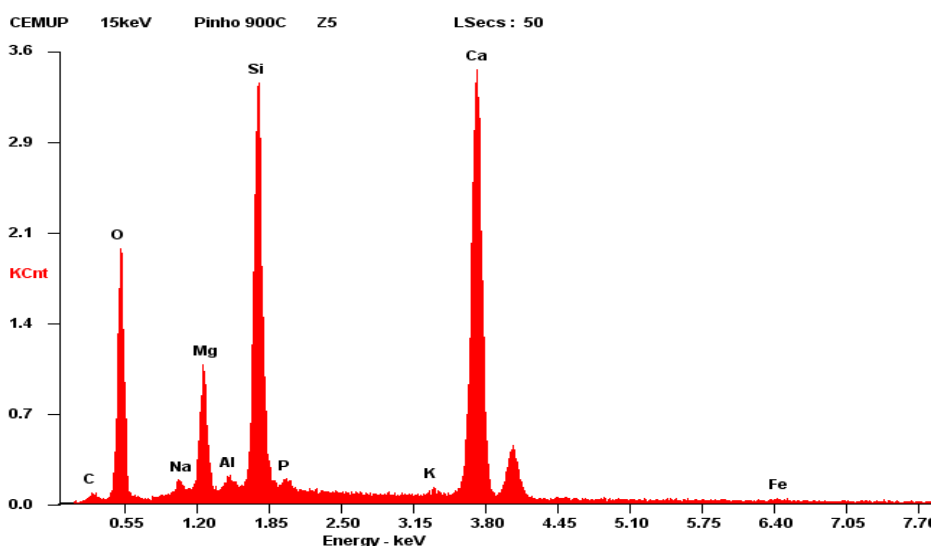


Figura 10.14 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 900 °C – Z5.

A Tabela 10.1 contém a composição mássica média das cinzas obtidas na queima do carvão de *Pinus pinaster* a 700, 750, 800 e 900 °C. Os valores representados são a média das composições das espécies químicas obtidas nas diferentes zonas analisadas, excluindo o oxigénio (O) e o carbono (C).

Tabela 10.1 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas de *Pinus pinaster*.

T (°C)	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Ti	Fe
700	1,17	4,27	0,51	6,19	1,20	0,46	5,87	31,54	5,45	-	0,93
750	1,83	4,25	1,32	8,75	1,56	1,74	12,90	27,55	2,18	-	1,43
800	1,51	2,09	1,25	8,62	1,78	0,29	8,66	33,39	0,68	-	1,20
900	2,36	3,99	3,88	14,88	2,08	-	6,34	24,52	-	0,33	1,51

Dos resultados das análises SEM/EDS, pode concluir-se que as cinzas resultantes da queima do carvão de *Pinus pinaster* são maioritariamente constituídas por oxigénio (O) e cálcio (Ca). Em quantidades intermédias os elementos químicos presentes são o silício (Si), o potássio (K), o carbono (C) e o magnésio (Mg); em menores quantidades, estão presentes o manganês (Mn), o sódio (Na), o fósforo (P), o alumínio (Al), o enxofre (S), o ferro (Fe) e, por fim, o titânio (Ti).

Da análise da Tabela 10.1, verificou-se que a queima do carvão de *Pinus pinaster* decorreu na presença de quantidades significativas de metais alcalinos e alcalinoterrosos. As análises efetuadas indicaram que não há qualquer tendência notável na evolução das percentagens mássicas com a temperatura; porém, as cinzas obtidas a 750 °C apresentaram uma quantidade de potássio anormal, sendo este, possivelmente, um caso pontual.

10.3 Resultados das análises efetuadas às cinzas dos carvões de *Acacia dealbata*

Durante as sucessivas queimas, necessárias à obtenção das cinzas dos carvões de *Acacia dealbata* a 700 °C, obtiveram-se cinzas com diferentes pigmentações, como ilustrado na Figura 10.15. Devido a esta diferença, optou-se pela realização das análises SEM/EDS nas três amostras, sendo designadas pela ordem 1, 2 e 3.

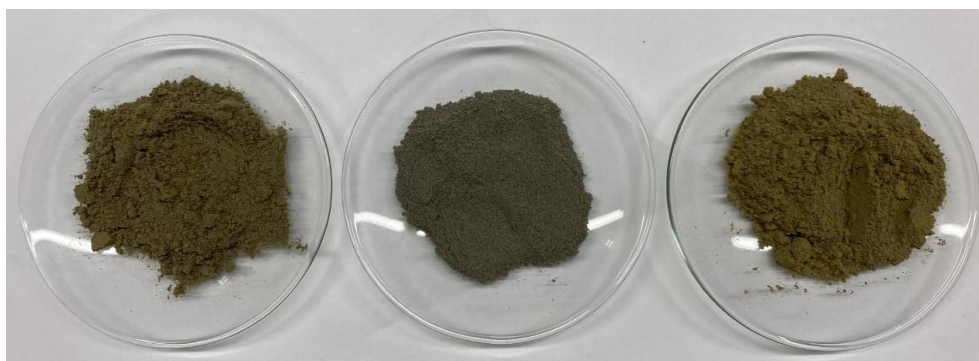


Figura 10.15 - Cinzas de *Acacia dealbata* obtidas a 700 °C.

Na Figura 10.16 são apresentadas duas microfotografias das cinzas 1 de *Acacia dealbata*, obtidas a 700 °C, onde constam as 5 zonas analisadas. Já os espectros selecionados, correspondentes às zonas 2 e 5, encontram-se ilustrados nas Figuras 10.17 e 10.18, respetivamente.

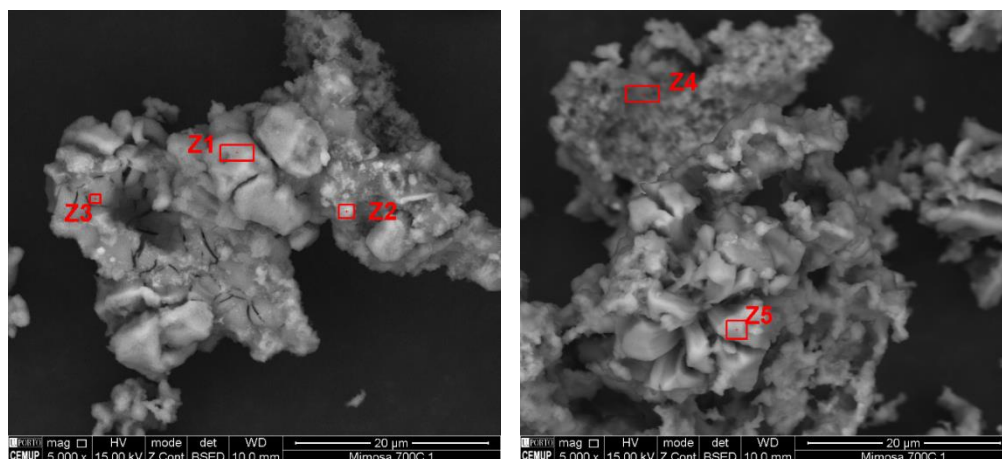


Figura 10.16 - Microfotografias das cinzas 1 de *Acacia dealbata* obtidas a 700 °C.

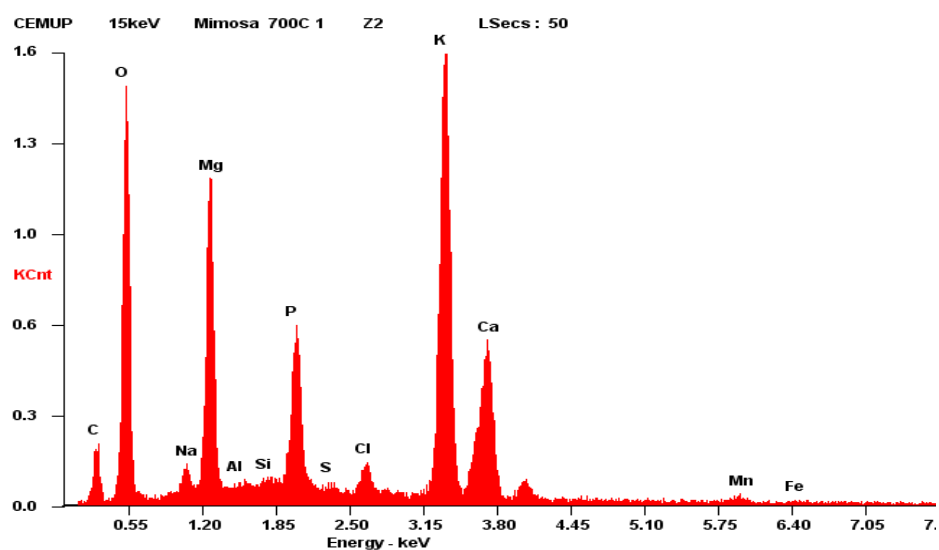


Figura 10.17 - Espectro SEM/EDS das cinzas 1 de *Acacia* obtidas a 700 °C – Z2.

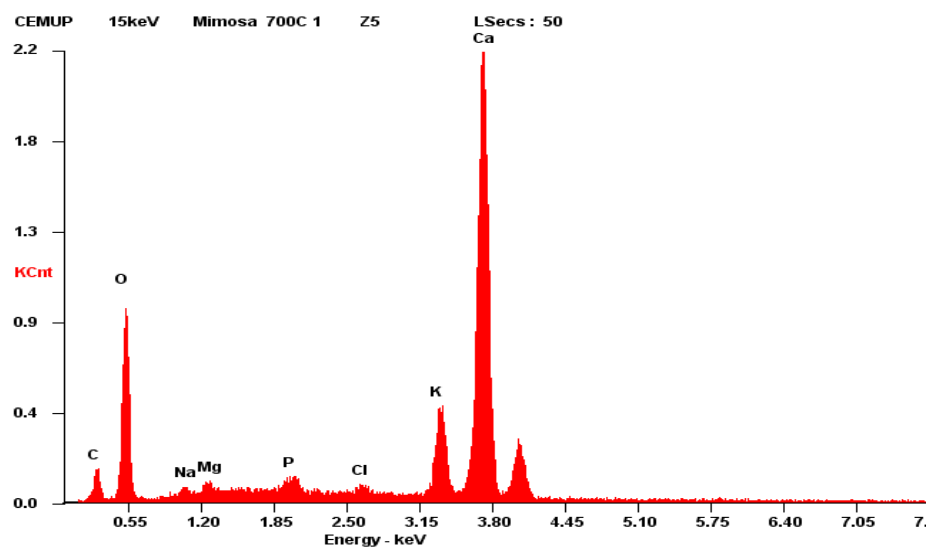


Figura 10.18 - Espectro SEM/EDS das cinzas 1 de *Acacia* obtidas a 700 °C – Z5.

Da análise dos espectros anteriores, verificou-se que as cinzas 1 dos carvões de *Acacia dealbata* têm como principais elementos químicos o potássio, o oxigênio, o cálcio, o manganês e o fósforo.

Relativamente às cinzas 2 de *Acacia*, estas foram analisadas em 5 zonas distintas, Figura 10.19. Os espectros SEM/EDS apresentados dizem respeito às zonas 1 e 5, Figuras 10.20 e 10.21, respetivamente.

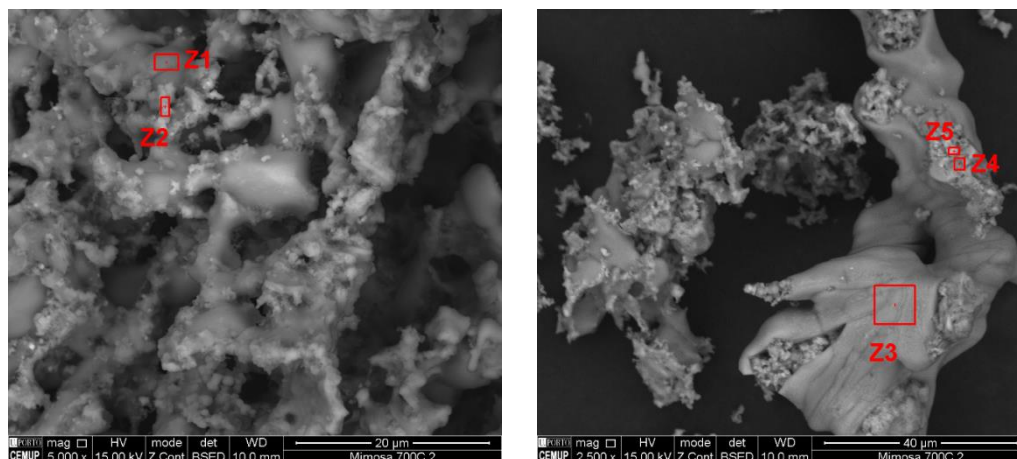


Figura 10.19 - Microfotografias das cinzas 2 de *Acacia dealbata* a 700 °C.

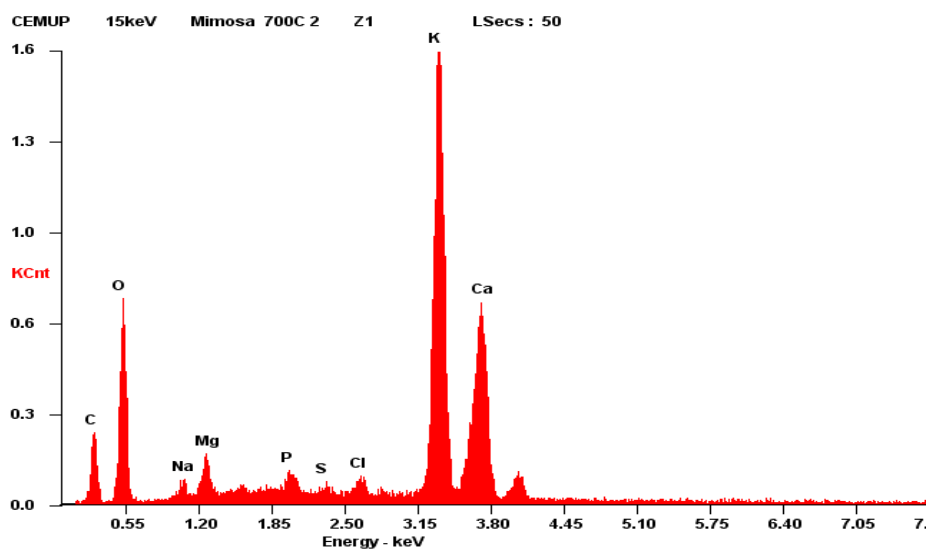


Figura 10.20 - Espectro SEM/EDS das cinzas 2 de *Acacia* obtidas a 700 °C – Z1.

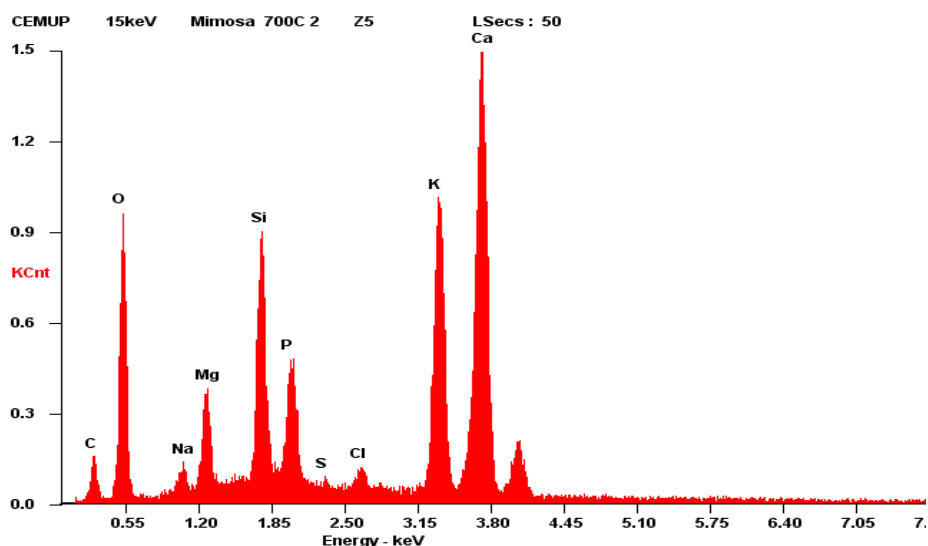


Figura 10.21 - Espectro SEM/EDS das cinzas 2 de *Acacia* obtidas a 700 °C – Z5.

Constatou-se que as cinzas 2 do carvão de *Acacia dealbata* apresentaram uma composição química aproximada da composição obtida para as cinzas 1, com exceção do silício e do potássio. Estes dois elementos químicos encontram-se presentes em quantidades relevantes nas cinzas 2 de *Acacia*.

Por fim, as cinzas 3 de *Acacia* foram analisadas em 7 zonas, como ilustrado na Figura 10.22.

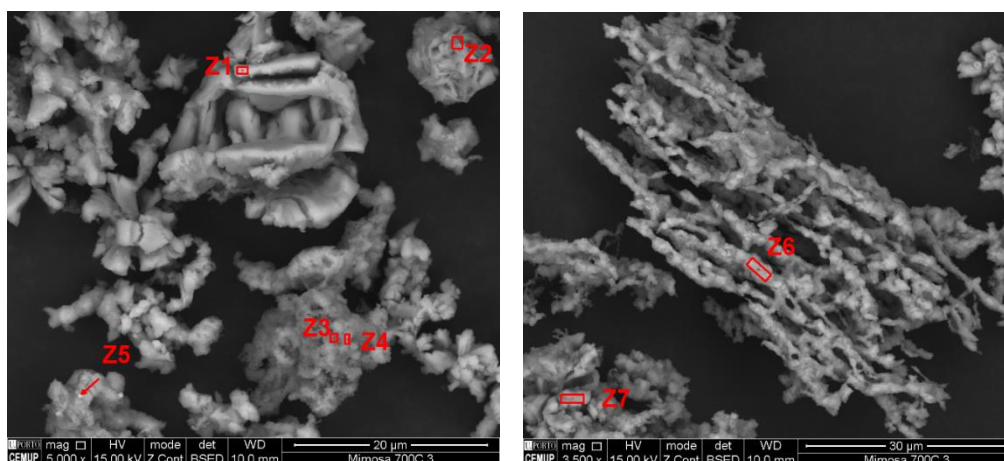


Figura 10.22 - Microfotografias das cinzas 3 de *Acacia dealbata* obtidas a 700 °C.

Os espectros SEM/EDS representativos destas cinzas encontram-se ilustrados nas Figuras 10.23 e 10.24, zona 1 e 6, respetivamente. Da sua análise, verificou-se que as cinzas 3 são constituídas maioritariamente por oxigénio, cálcio, potássio e magnésio. Com exceção do magnésio, todos os outros elementos químicos apresentam quantidades idênticas às obtidas com as cinzas 1.

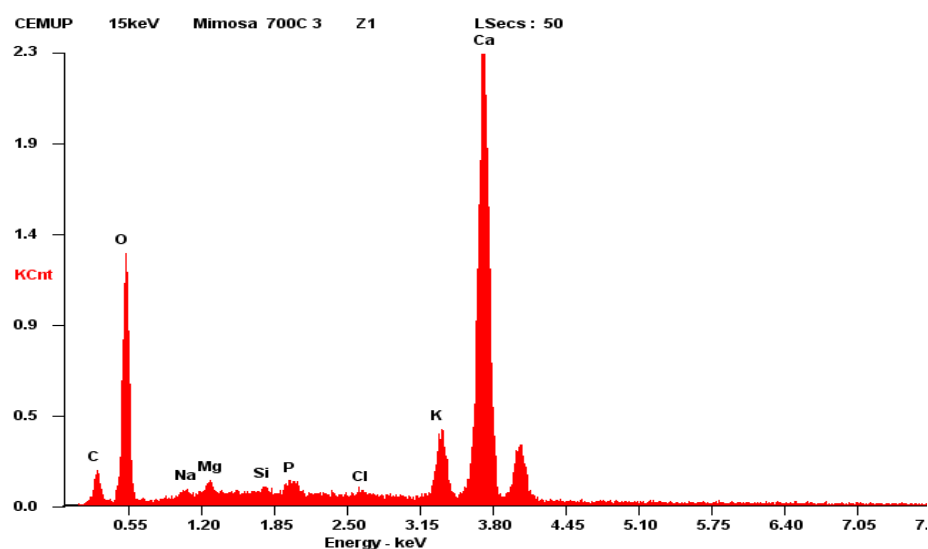


Figura 10.23 - Espectro SEM/EDS das cinzas 3 de *Acacia* obtidas a 700 °C – Z1.

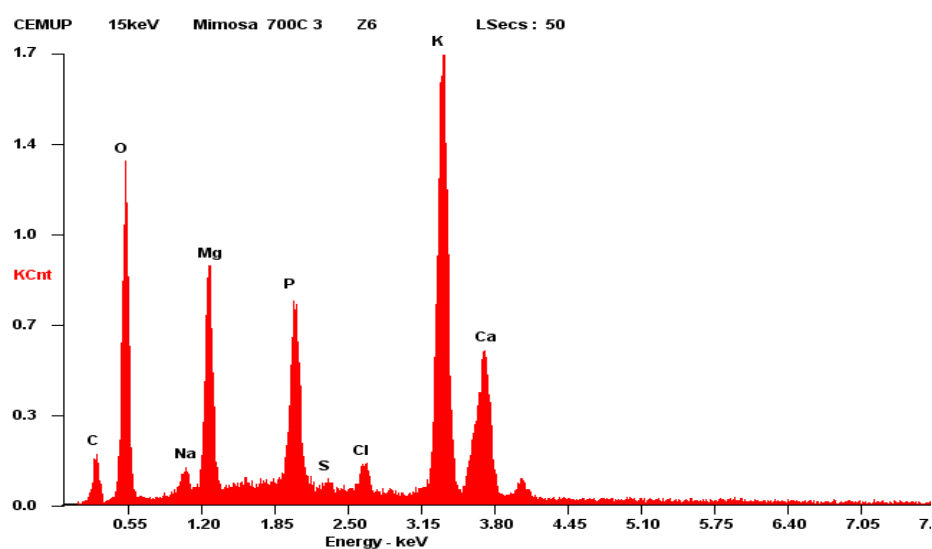


Figura 10.24 - Espectro SEM/EDS das cinzas 3 de *Acacia* obtidas a 700 °C – Z6.

Relativamente às cinzas dos carvões de *Acacia* obtidas durante a sua queima a 750 °C, a Figura 10.25 ilustra as microfotografias obtidas, com indicação das seis zonas selecionadas para análise.

Os espectros correspondentes à zona 1 e zona 3 encontram-se ilustrados nas Figuras 10.26 e 10.27. Como se poderá verificar, as cinzas de *Acacia* obtidas a 750 °C são formadas sobretudo por cálcio, potássio, oxigénio e fósforo.

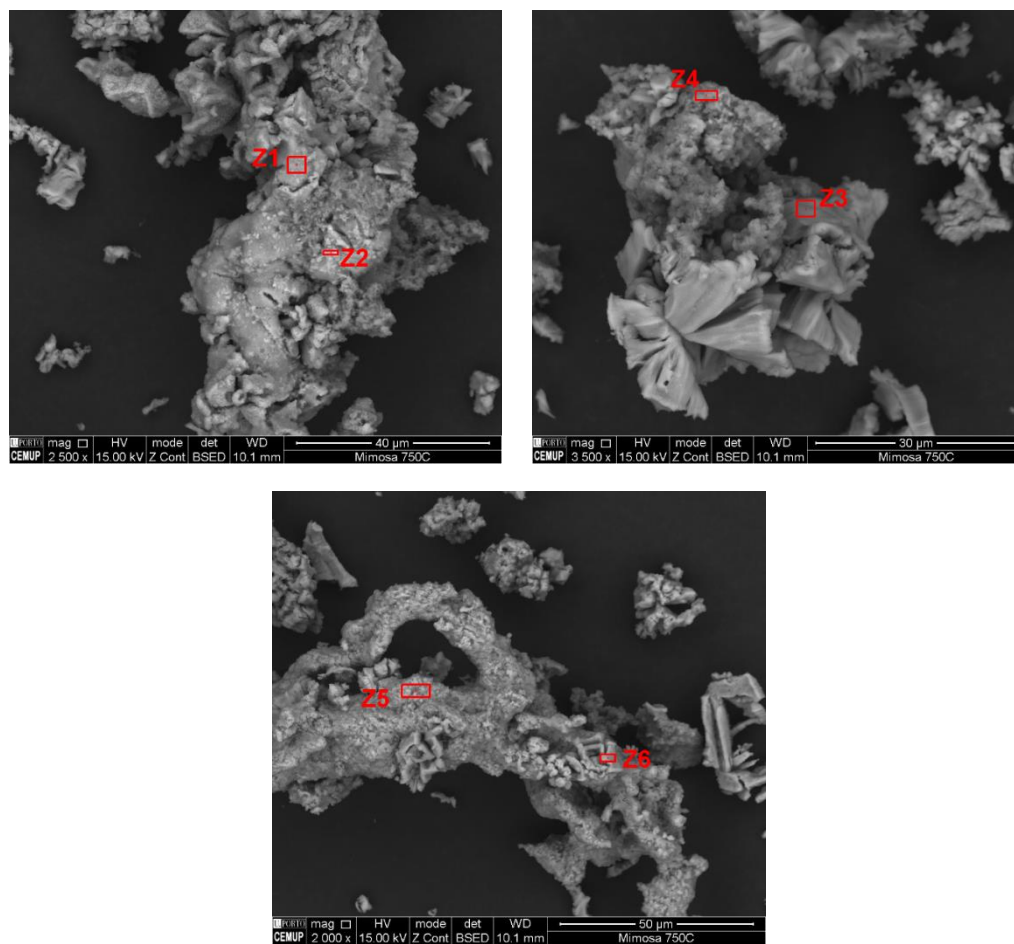


Figura 10.25 - Microfotografias das cinzas de *Acacia dealbata* obtidas a 750 °C.

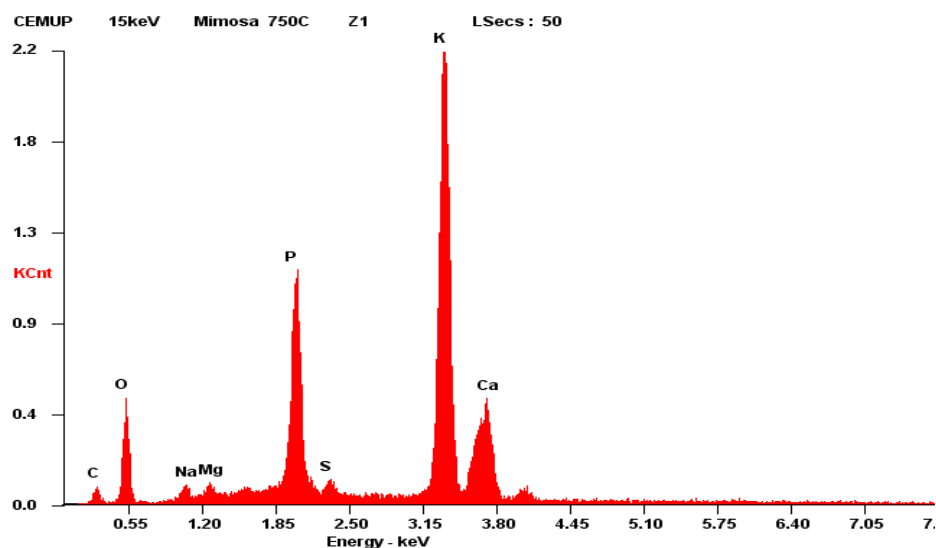


Figura 10.26 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 750 °C – Z1.

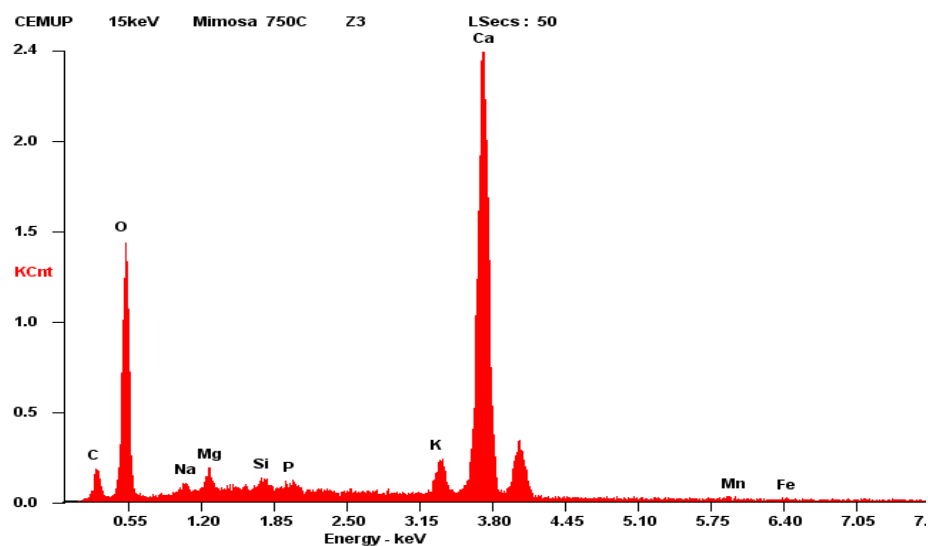


Figura 10.27 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 750 °C – Z3.

Quanto às cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C, a Figura 10.28 representa as microfotografias obtidas, com identificação das zonas analisadas. Nesta análise foram selecionados para exposição os espectros referentes às zonas 2 e 4, Figuras 10.29 e 10.30, respectivamente.

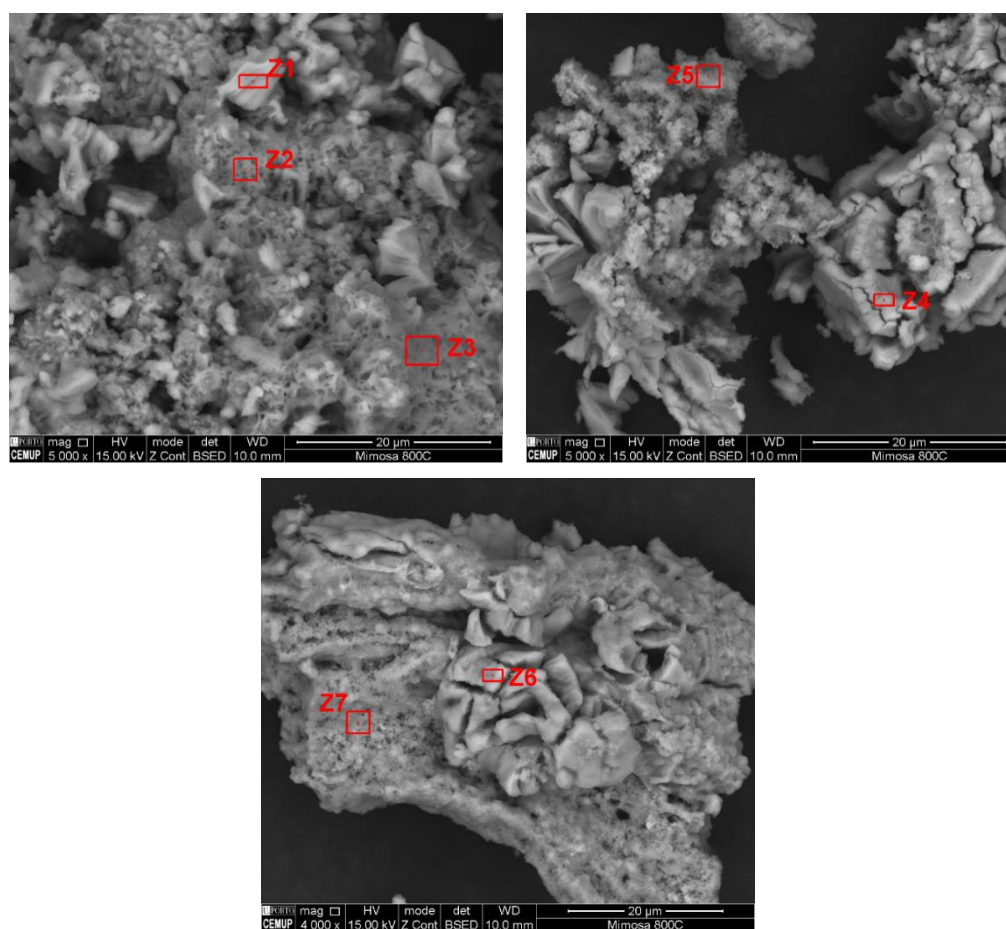


Figura 10.28 - Microfotografias das cinzas de *Acacia dealbata* obtidas a 800 °C

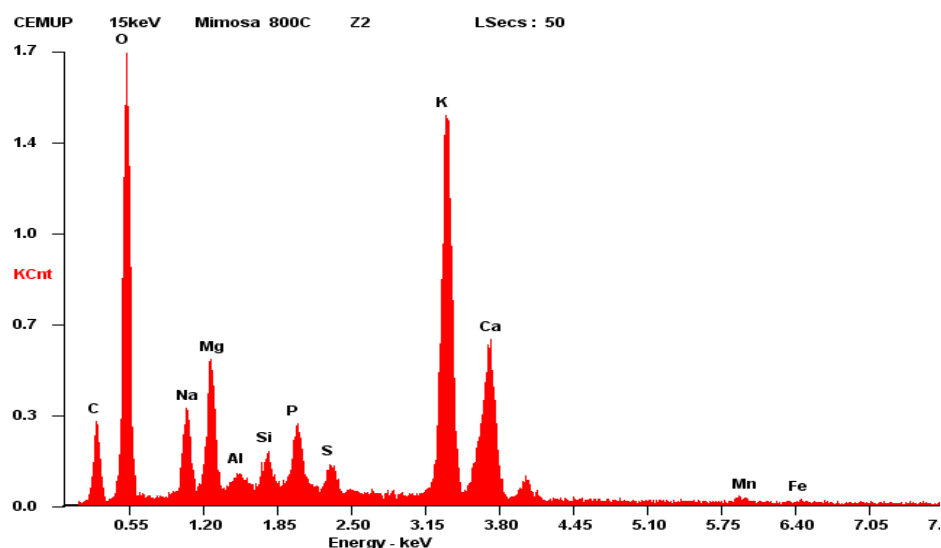


Figura 10.29 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C – Z2.

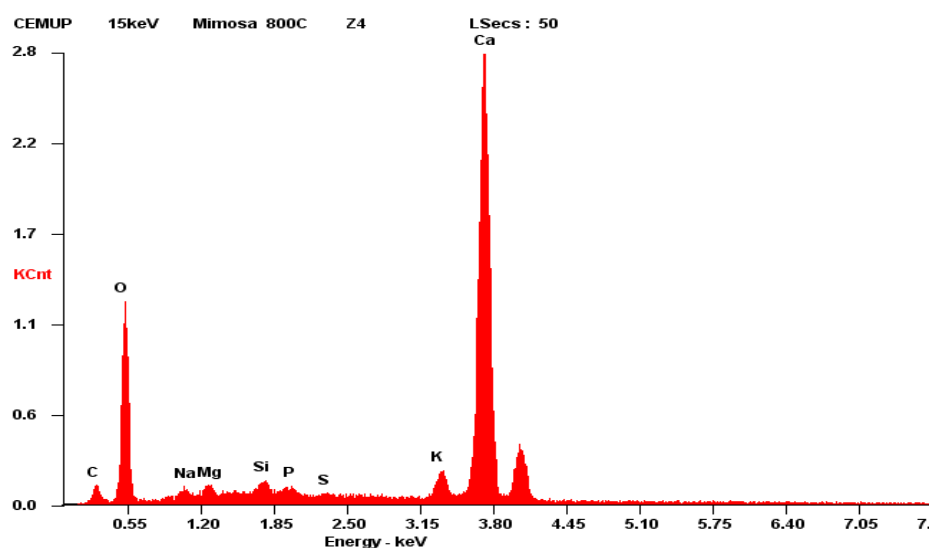


Figura 10.30 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C – Z4.

Observou-se, da análise das figuras anteriores, que as cinzas de *Acacia*, obtidas a 800 °C, têm como elementos químicos principais o cálcio, o oxigênio, o magnésio e o potássio.

Por fim, foram analisadas as cinzas de *Acacia* obtidas pela sua queima a 900 °C, Figura 10.31. Os espectros selecionados são apresentados nas Figura 10.32 e 10.33.

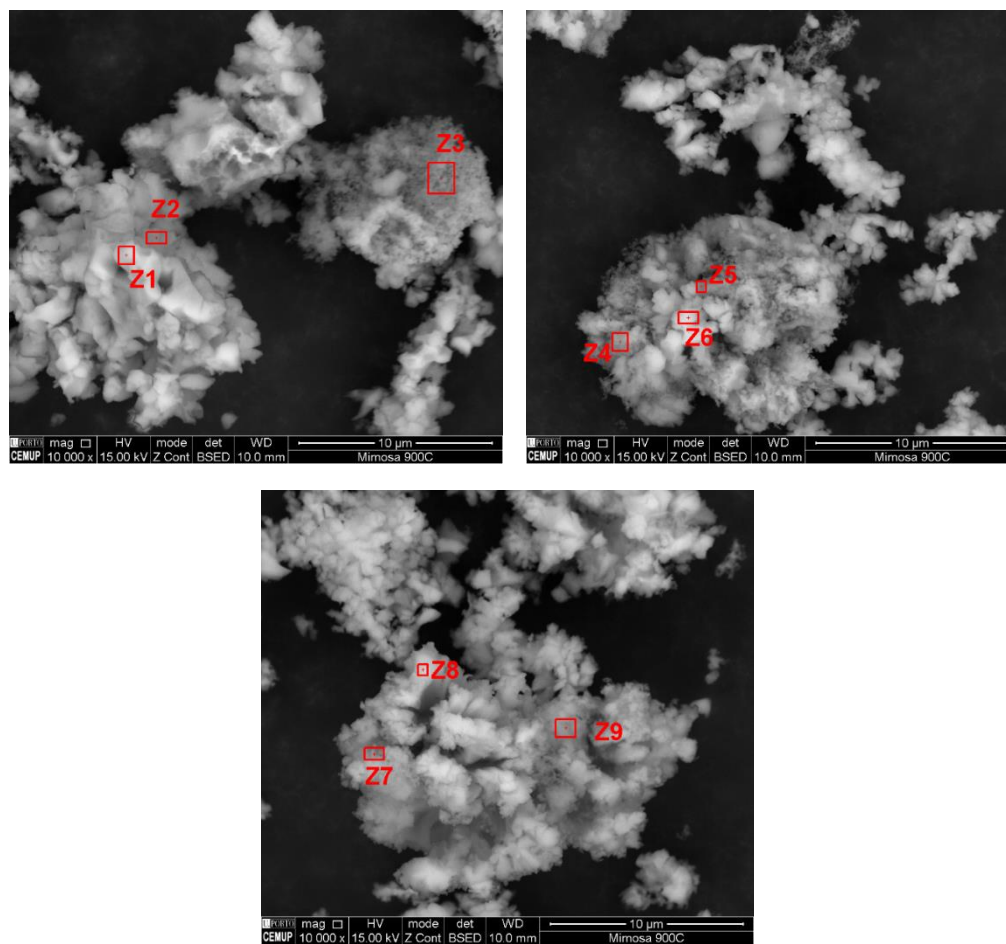


Figura 10.31 - Microfotografias das cinzas de *Acacia dealbata* obtidas a 900 °C.

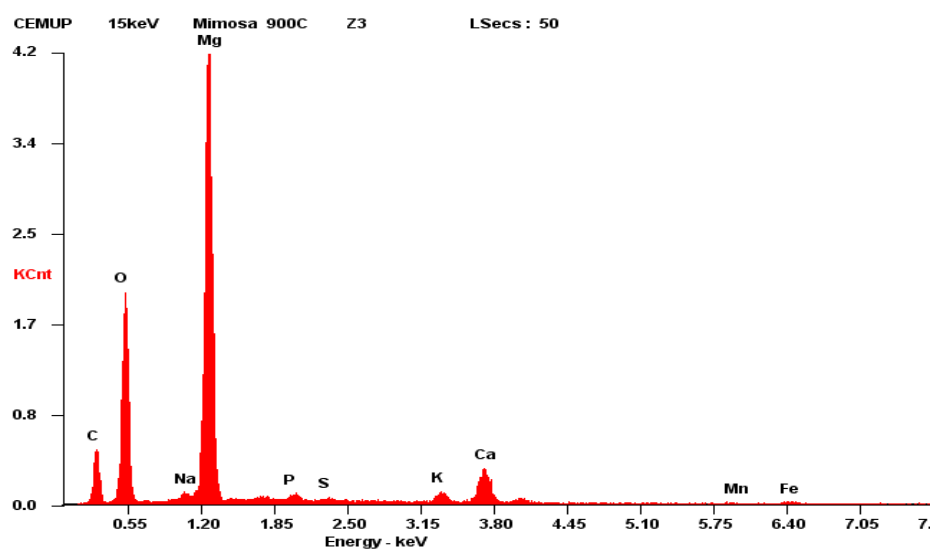


Figura 10.32 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z3.

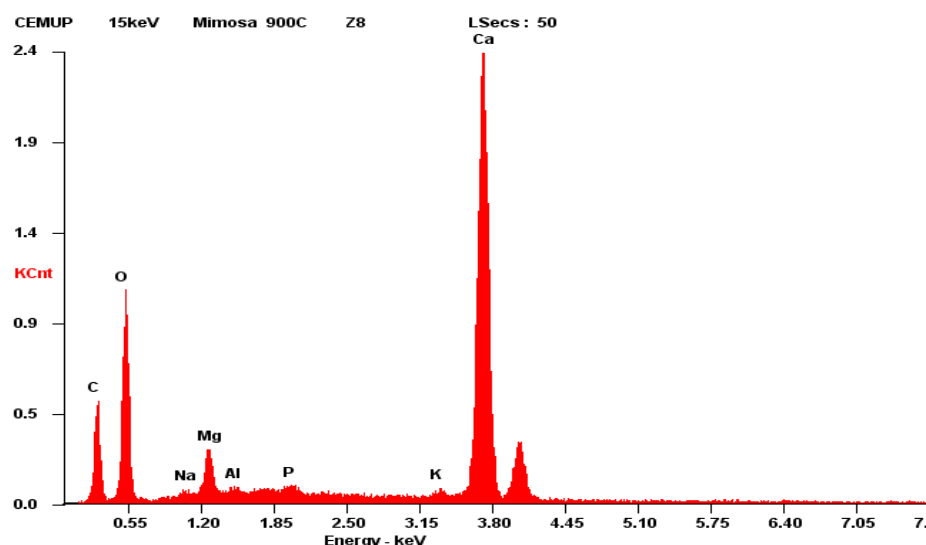


Figura 10.33 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z8.

Verificou-se, através da análise dos espectros anteriores, que as cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C têm como elementos químicos predominantes o magnésio e o cálcio.

A Tabela 10.2 contém a composição química, média, das cinzas de *Acacia dealbata* obtidas as 700, 750, 800 e 900 °C. As frações mássicas de oxigénio e o carbono não se encontram representadas na respetiva tabela.

Tabela 10.2 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas do carvão de *Acacia dealbata*.

T (°C)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
700 ⁽¹⁾	1,47	5,89	0,25	0,32	3,24	0,60	1,13	17,99	21,25	0,96	0,46
700 ⁽²⁾	1,20	4,41	-	3,60	2,60	0,50	1,30	25,70	19,00	1,60	0,60
700 ⁽³⁾	1,14	8,60	0,24	0,35	3,10	0,41	1,11	15,58	19,78	3,49	1,07
750	1,82	3,93	0,31	0,53	5,85	0,87	-	21,85	19,58	0,88	0,51
800	1,68	6,20	0,66	0,72	2,58	0,80	-	14,04	27,86	1,86	0,91
900	1,24	12,94	0,42	0,29	3,55	0,51	-	2,18	25,72	0,51	1,22

⁽¹⁾ Cinzas 1 de *Acacia*; ⁽²⁾ cinzas 2 de *Acacia*; ⁽³⁾ cinzas 3 de *Acacia*.

Dos resultados das análises SEM/EDS pode concluir-se que a queima do carvão de *Acacia dealbata* a 700 e 800 °C decorreu na presença de elevadas quantidades de potássio. Durante a queima do carvão a 900 °C a quantidade de potássio foi substancialmente inferior, quando comparada com a obtida nas demais temperaturas. Quanto aos restantes componentes inorgânicos, destacaram-se o magnésio e o ferro por apresentarem uma fração mássica superior nas cinzas obtidas a 900 °C.

10.4 Resultados das análises efetuadas às cinzas dos carvões de *Cytisus scoparius*

As cinzas resultantes da queima dos carvões de *Cytisus scoparius* foram, igualmente, analisadas recorrendo ao mesmo procedimento referido anteriormente. A Figura 10.34 ilustra as microfotografias das cinzas obtidas a 700 °C.

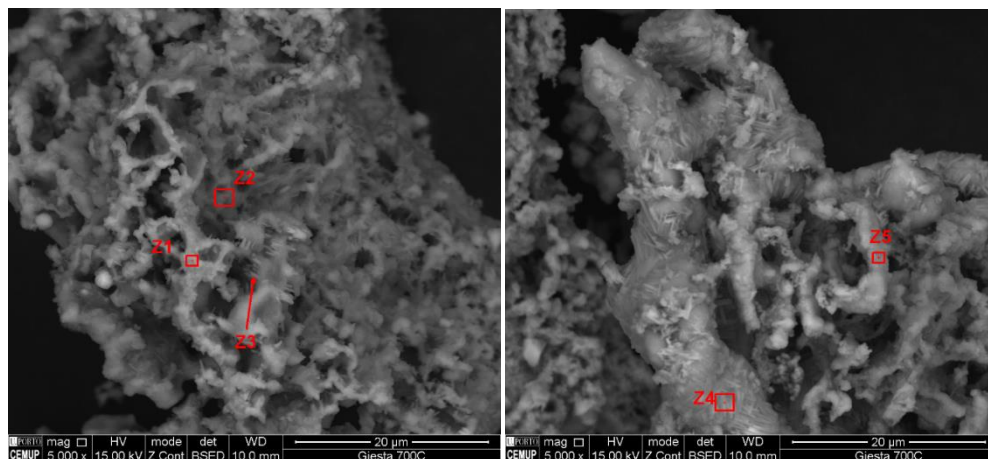


Figura 10.34 - Microfotografias das cinzas de *Cytisus scoparius* obtidas a 700 °C.

Os espectros referentes às zonas seleccionadas nas microfotografias anteriores, zonas 1 e 4, encontram-se representados nas Figuras 10.35 e 10.36.

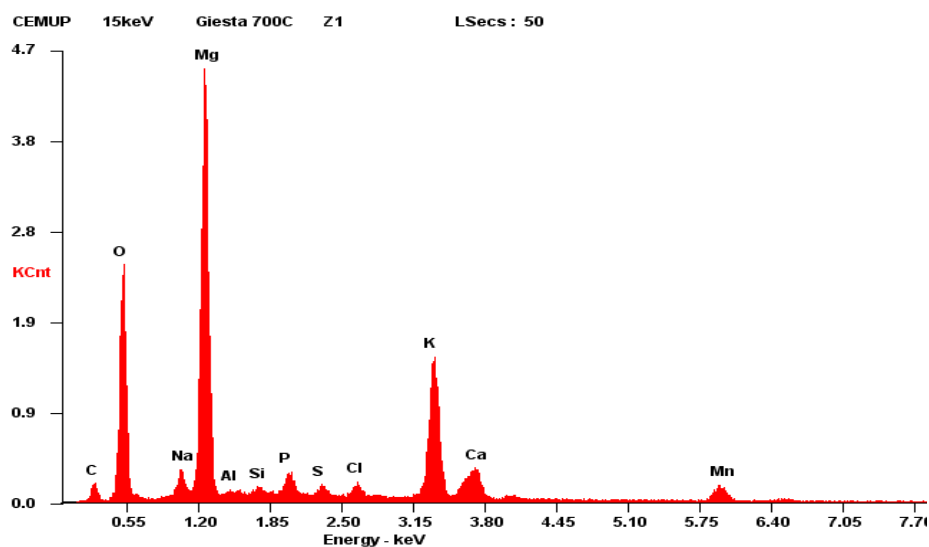


Figura 10.35 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 700 °C – Z1.

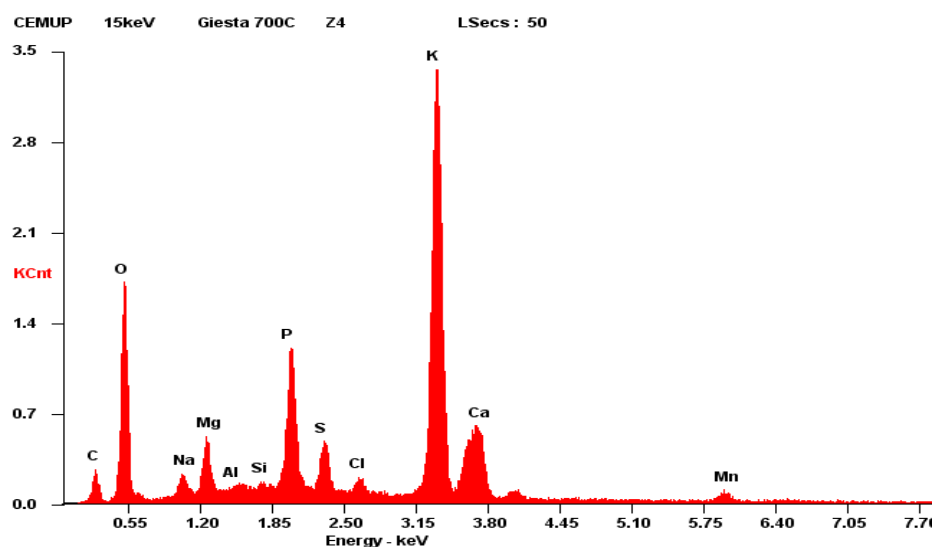


Figura 10.36 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 700 °C – Z4.

As cinzas de *Cytisus* obtidas a 700 °C contêm, em maior proporção, oxigênio, magnésio e potássio.

Na Figura 10.37 são identificadas as zonas selecionadas na análise das cinzas obtidas da queima completa dos carvões de *Cytisus scoparius* a 800 °C. Os espectros apresentados, Figura 10.38 e 10.39, são referentes às zonas 2 e 5.

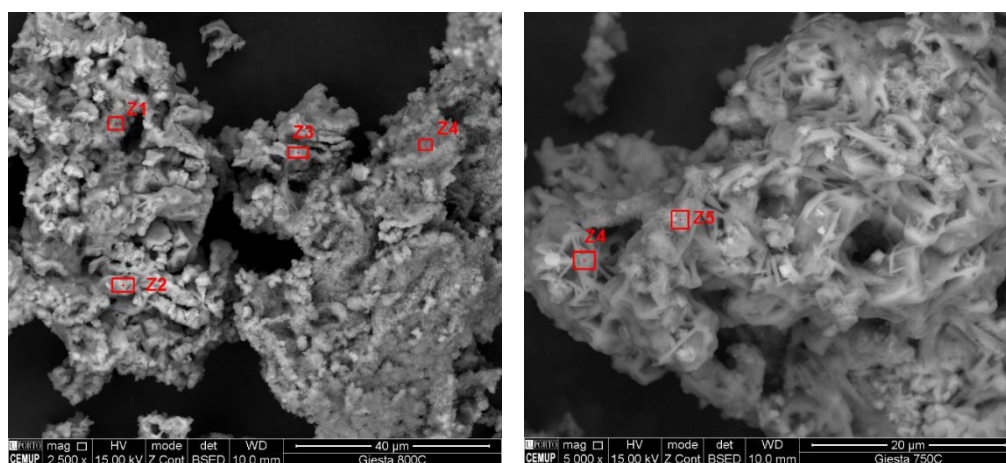


Figura 10.37 - Microfotografias das cinzas de *Cytisus scoparius* obtidas a 750 °C.

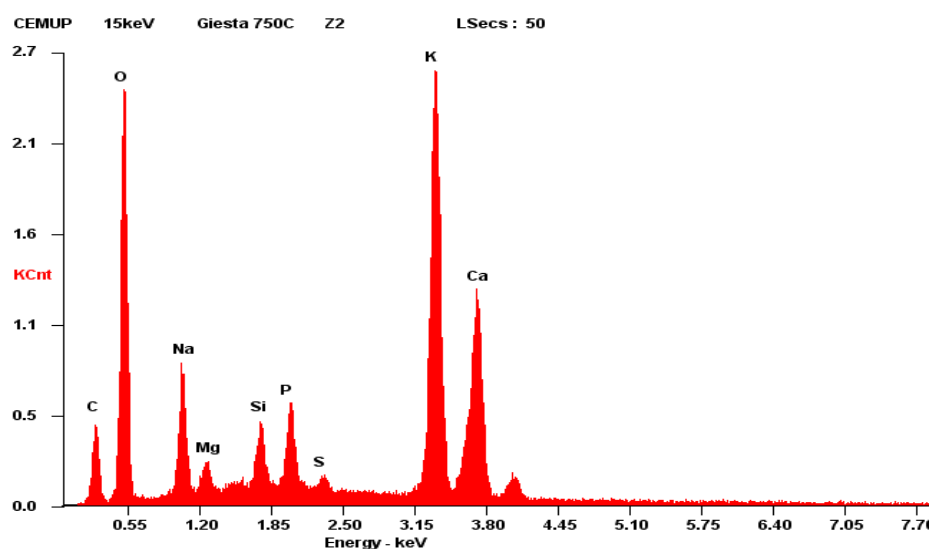


Figura 10.38 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 750 °C – Z2

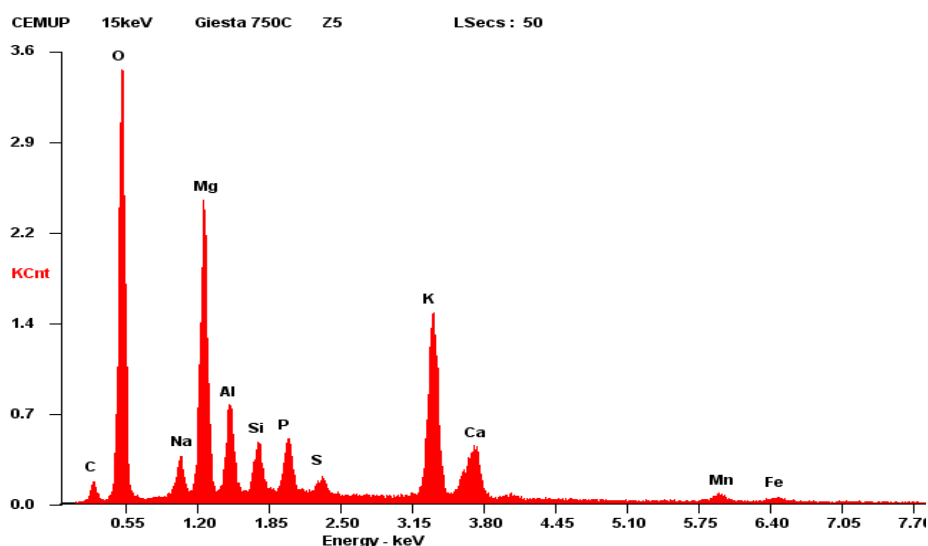


Figura 10.39 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 750 °C – Z5

A 750 °C os elementos químicos mais abundantes nas cinzas de *Cytisus* são o oxigénio, o potássio, o cálcio e o magnésio. A zona 5 destacou-se, quando comparada com as restantes zonas, pela elevada fração mássica de magnésio e alumínio. Também nesta zona foi detetada a presença de manganês e ferro.

Quanto às cinzas obtidas a 800 °C, a Figura 10.40 ilustra a microfotografia obtida com a análise SEM/EDS. Os espectros relativos às duas zonas selecionadas, 1 e 3, encontram-se nas Figuras 10.41 e 10.42.

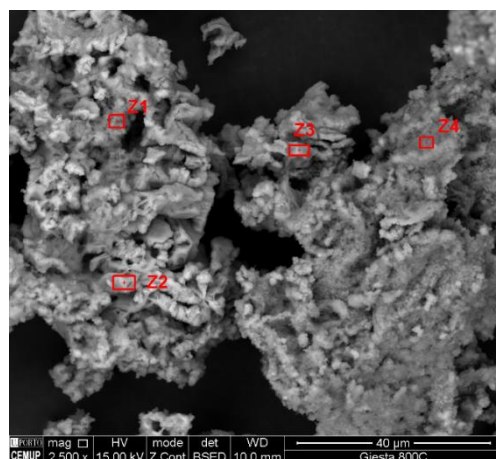


Figura 10.40 - Microfotografia das cinzas de *Cytisus scoparius* obtidas a 800 °C.

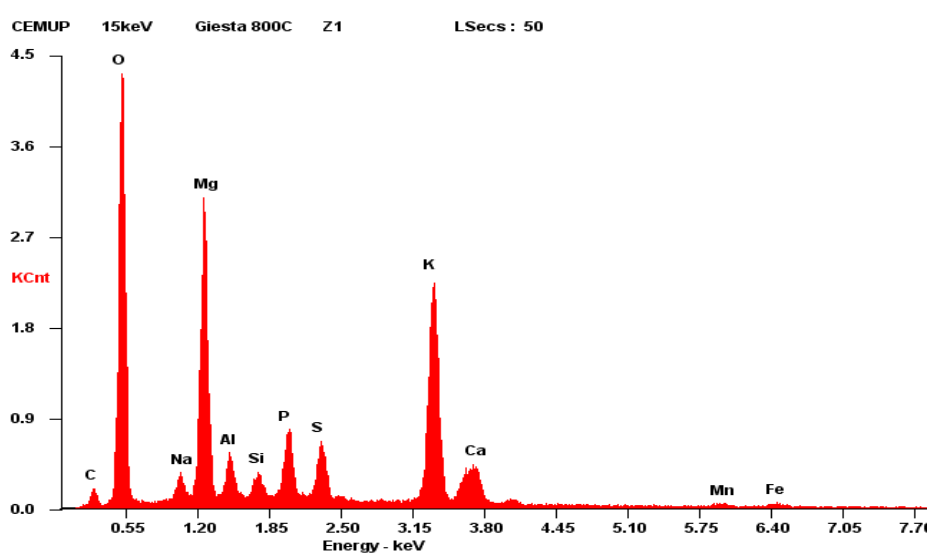


Figura 10.41 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 800 °C – Z1.

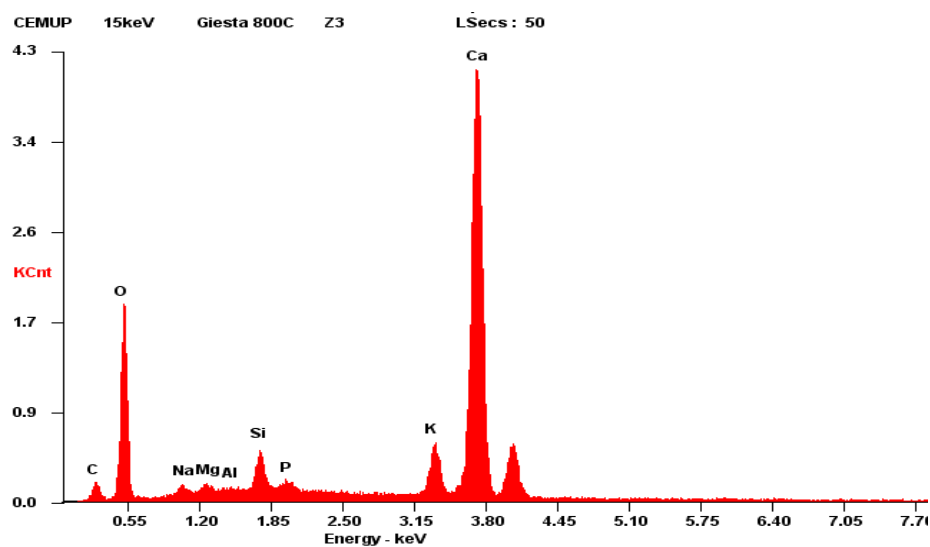


Figura 10.42 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 800 °C – Z3.

Nas cinzas de *Cytisus* obtidas a 800 °C foram detetadas quantidades expressivas de oxigénio, potássio, magnésio e fósforo.

Por último, as cinzas referentes à queima dos carvões de *Cytisus scoparius* a 900 °C encontram-se ilustradas na microfotografia seguinte, Figura 10.43.

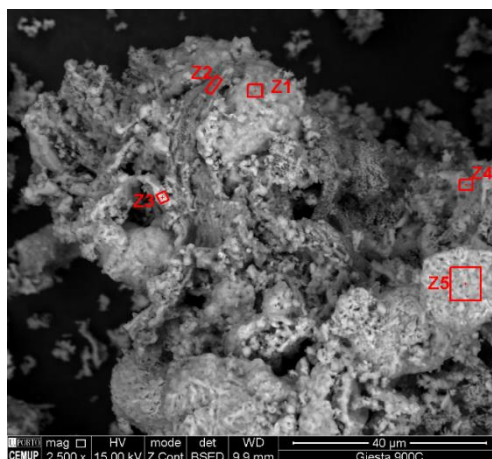


Figura 10.43 - Microfotografia das cinzas de *Cytisus scoparius* obtidas a 900 °C.

Nesta análise foram estudadas 5 zonas distintas. Os espectros mais representativos são referentes às zonas 1 e 5, Figuras 10.44 e 10.45.

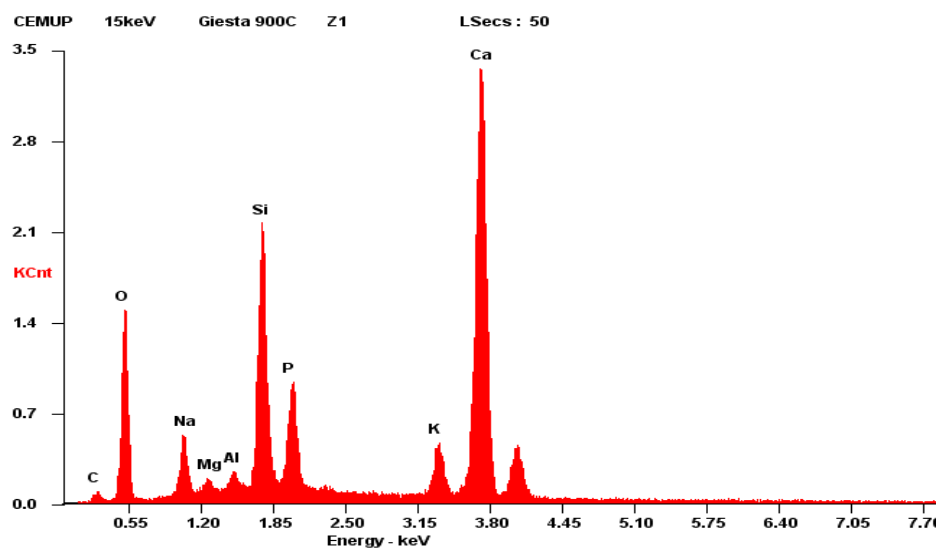


Figura 10.44 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 900 °C – Z1.

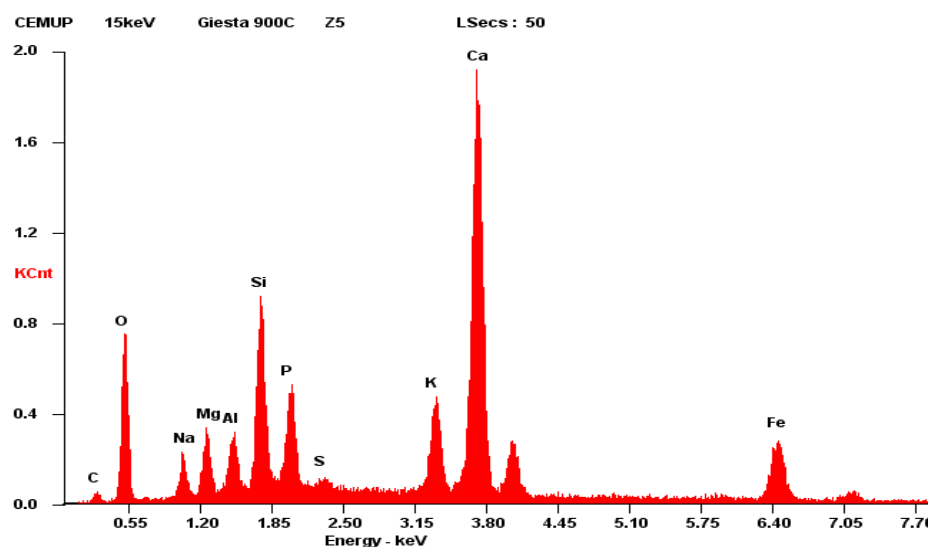


Figura 10.45 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 900 °C – Z5.

Da observação dos espectros referentes às zonas analisadas, verificou-se que as cinzas obtidas a 900 °C contêm quantidades significativas de oxigénio, cálcio, magnésio e silício.

Os resultados da composição média, em massa, das amostras de cinza referentes aos carvões de *Cytisus scoparius* a 700, 750, 800 e 900 °C encontram-se na Tabela 10.3. Uma vez mais, as frações mássicas de oxigénio e o carbono não se encontram representadas.

Tabela 10.3 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas de *Cytisus scoparius*.

T (°C)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
700	2,22	14,56	0,32	0,57	3,45	1,25	1,41	22,22	5,96	3,80	-
750	3,67	4,07	2,54	1,61	2,71	0,59	-	17,94	18,56	2,31	1,57
800	2,13	7,98	0,80	1,14	3,25	1,59	-	14,18	19,31	1,20	3,07
900	2,93	7,42	1,76	6,88	5,44	1,00	-	5,18	27,66	-	9,51

Da análise da tabela anterior, foi possível apurar que as cinzas dos carvões de *Cytisus scoparius* sofreram uma redução significativa de potássio, cerca de 63 %, entre os 800 e os 900 °C. A 700 °C pode concluir-se que a queima dos carvões de *Cytisus* ocorreu na presença de quantidades expressivas de alguns metais, nomeadamente de magnésio e potássio. Em contrapartida, as cinzas a 900 °C apresentaram elevadas quantidades de cálcio e ferro. Quanto ao fósforo, a sua fração mássica foi máxima também nas cinzas obtidas a 900 °C.

10.5 Discussão dos resultados

Como já referenciado anteriormente, a queima dos carvões vegetais, sobretudo de *Acacia* e *Cytisus*, ocorreu com manifestação de comportamentos atípicos, que foram consequência do efeito catalisador de certos elementos químicos constituintes das biomassas que deram origem aos carvões.

As análises SEM/EDS, efetuadas às cinzas obtidas a partir do carvão de *Pinus pinaster*, demonstraram que a presença dos metais alcalinos e alcalinoterrosos foi tendencialmente constante nas quatro temperaturas estudadas. Contudo, destacaram-se alguns compostos inorgânicos, como o cálcio, o potássio e o silício, por estarem presentes em quantidades significativas. Estes carvões foram obtidos de péletes comerciais de pinho, que poderão ter tido como matéria-prima resíduos de outras proveniências que incrementaram o teor de matéria inorgânica nos péletes.

Os resultados da composição das cinzas do carvão de *Pinus* vão de encontro aos resultados obtidos na queima destes carvões em leito fluidizado e leito fixo, onde o desempenho deste carvão foi o expectável. Nos ensaios deste carvão em leito fluidizado, o aumento da taxa de reação com a temperatura levou sempre a uma diminuição da resistência global da reação com essa temperatura, como se pode verificar no Capítulo 6, Figura 6.10. Já nos ensaios em leito fixo, os parâmetros difusivos apresentaram uma importância decrescente com o aumento da temperatura do leito, Tabela 8.2, Capítulo 8.

Relativamente às cinzas do carvão de *Acacia dealbata*, verificou-se que estas apresentaram um elevado teor de potássio, cálcio e magnésio. Estes metais, com um conhecido efeito catalisador, decerto influenciaram o desenrolar da combustão. As cinzas obtidas a 800 e a 900 °C apresentaram uma redução significativa de potássio, o que indica que entre os 750 e os 900 °C houve uma libertação significativa deste elemento a partir do carvão. Esta perda de potássio, 90 %, levou a um abrandamento da reação nesta gama de temperaturas. Para além do potássio, também se verificou uma perda significativa de sódio, silício, fósforo, enxofre e manganês, Tabela 10.4.

Tabela 10.4 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas de *Acacia* a 750 e 900 °C.

T (°C)	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe
750	1,82	3,93	0,31	0,53	5,85	0,87	21,85	19,58	0,88	0,51
900	1,24	12,94	0,42	0,29	3,55	0,51	2,18	25,72	0,51	1,22
Variação (%)	-31,9	229,5	36,6	-44,9	-39,4	-41,5	-90,0	31,4	-41,8	136,7

Nos ensaios de combustão em leito fluidizado, apresentados e discutidos no Capítulo 6, seria previsível que a 800 °C o aumento da temperatura de queima correspondesse a um aumento da taxa de reação e, consequentemente, a uma diminuição da resistência

global à combustão; contudo, a diminuição da ação dos catalisadores, dada a menor quantidade destes quando a temperatura subia além dos 800 °C, levou a uma queda da taxa de reação, isto é, a um aumento da resistência global à combustão.

Como referido anteriormente, na queima em leito fixo estacionário os parâmetros difusivos, obtidos na queima deste carvão, apresentaram um valor máximo para a temperatura de queima de 800 °C; entre os 800 e os 900 °C houve uma diminuição inesperada destes parâmetros. Devido à perda da influência catalítica de alguns componentes, sobretudo do potássio, a diminuição do parâmetro de competição interpartículas e do fator de constrição com o aumento da temperatura do leito não se verificou.

As análises SEM/EDS efetuadas às cinzas do carvão de *Cytisus scoparius* foram coerentes com os resultados obtidos na combustão em leito fixo estacionário. Também na queima destes carvões, foi verificado um comportamento anormal dos parâmetros difusivos que caracterizam a queima em leito fixo.

Quando analisada a Tabela 10.5, pode verificar-se que entre os 750 e os 900 °C houve uma perda significativa de potássio, 71,1 %, o que se traduziu numa diminuição da reatividade do carvão de *Cytisus*, por perda deste elemento catalisador.

Tabela 10.5 - Composição, em percentagem de massa, das cinzas de *Cytisus* a 750 e 900 °C.

T (°C)	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe
750	3,67	4,07	2,54	1,61	2,71	0,59	17,94	18,56	2,31	1,57
900	2,93	7,42	1,76	6,88	5,44	1,00	5,18	27,66	-	9,51
Variação (%)	-20,3	82,5	-30,4	328,4	101,0	69,0	-71,1	49,1	-100,0	505,4

Os resultados das análises SEM/EDS permitiram confirmar a hipótese, inicialmente, mencionada para os comportamentos assumidos como anormais na queima em leito fluidizado e leito fixo, apresentados nos Capítulos 6 e 8, respetivamente. A existência de componentes inorgânicos nas cinzas dos carvões, que possuem propriedades catalíticas ou inibidoras das reações de combustão, levam a alterações imprevisíveis na taxa de reação e, por conseguinte, na resistência global à combustão.

11 ESTUDO DE IGNIÇÃO ESPONTÂNEA DE PÉLETES

11.1 Introdução

O queimador de leito fixo translacional foi concebido para levar a cabo os ensaios de queima de pequenas cargas de carvão vegetal em leito móvel. No entanto, nos procedimentos iniciais de instalação deste novo reator laboratorial e nos seus ensaios de arranque, que foram levados a cabo numa primeira fase não só com péletes carbonizados, mas também com péletes tal e qual tinham sido produzidos, e por isso ainda não carbonizados, constatou-se, de uma leitura prévia da literatura científica e técnica, a ausência de quaisquer publicações que referissem resultados dos tempos de ignição de voláteis que se libertam dos péletes lenhosos durante o seu percurso numa grelha móvel. Como tal, face ao desafio que se constatou existir pela ausência de dados experimentais referentes à inflamação dos péletes lenhosos no seu percurso na grelha móvel, levou-se a cabo uma série de ensaios de medição do tempo de ignição de péletes de seis biomassas distintas. Foi uma situação típica em que o estudo acabou por ser condicionado e orientado por uma série de eventos de natureza experimental que se verificaram durante os procedimentos de receção e afinação da instalação experimental.

Os presentes ensaios de ignição, que se consideram um estudo prévio e, como tal não exaustivo, consistiram na caracterização da ignição dos voláteis libertados por seis tipos de péletes distintos. Na realização destes ensaios foram utilizadas cinco temperaturas médias da fornalha, a saber, 360, 385, 410, 435 e 460 °C. Para temperaturas médias da fornalha acima dos 460 °C os tempos de ignição eram tão curtos que não puderam ser determinados com um mínimo de precisão e, como tal, os resultados que então foram medidos foram logicamente descartados.

O comportamento da ignição foi estudado através da medição do tempo de inflamação, ou seja, do tempo decorrido entre a colocação da carga na tela transportadora do queimador e o momento da inflamação dos voláteis que se foram libertando da carga de péletes. Realça-se que por ignição de péletes, neste contexto particular, quer-se dizer ignição dos voláteis libertados dos péletes na fase inicial do seu percurso em cima da grelha móvel.

11.2 Preparação das cargas de péletes

Para este estudo particular foram utilizados seis tipos de péletes, produzidos a partir das espécies *Pinus pinaster* (pinho), *Acacia dealbata* (mimosa), *Cytisus scoparius* (giesta), *Cistus ladanifer* (esteva), *Paulownia cotevisa* (paulownia) e *Eucalyptus globulus* (eucalipto). Com exceção dos péletes comerciais de *Pinus*, os restantes foram produzidos pela equipa de investigação. O procedimento efetuado na obtenção dos péletes encontra-se descrito no Capítulo 4.

Depois de produzidos, os péletes foram cortados e lixados manualmente em partículas cilíndricas com comprimentos médios compreendidos entre 7-8 e 14-15 mm. A Figura 11.1 ilustra os péletes utilizados, com comprimentos compreendidos entre 14 e 15 mm.



Figura 11.1 - Fotografia de cargas das diferentes espécies vegetais.

As dimensões exatas, comprimento e diâmetro dos péletes, foram determinadas recorrendo a um paquímetro digital com uma resolução de 0,1 mm. A massa de cada pélete, que permitiu a determinação da massa volúmica média da carga, foi determinada numa balança digital da marca *Sartorius*, modelo *BP 310P*.

Para além das dimensões dos péletes, também foi calculada a massa volúmica média, o respetivo teor de humidade e teor de voláteis. A massa volúmica foi determinada pelo método das dimensões (Rabier et al., 2006), devido à facilidade da sua aplicação. Este método é baseado na relação entre a massa de um pélete e o volume correspondente, sendo este cálculo efetuado considerando-o um cilindro, Equações 11.1 e 11.2, respetivamente,

$$\rho_{\text{péletes}} = \frac{m_{\text{péletes}}}{V_{\text{péletes}}} \quad (11.1)$$

$$V_{\text{péletes}} = \pi \frac{D_{\text{péletes}}^2}{4} H_{\text{péletes}} \quad (11.2)$$

onde $D_{\text{péletes}}$ representa o diâmetro dos péletes e $H_{\text{péletes}}$ o seu comprimento.

O teor de humidade dos péletes foi obtido de acordo com a norma FprEN 14774-2:2009, como descrito no Subcapítulo 4.2; já o teor de voláteis foi determinado, de acordo com a norma EN 15148:2009, pelo Departamento de Engenharia do Ambiente da ESTGV.

Na Tabela 11.1 são apresentados o comprimento e o diâmetro médio, a massa volúmica e o teor de humidade dos péletes utilizados nos ensaios de inflamação.

Tabela 11.1 - Dimensões, massa volúmica, humidade e teor de voláteis dos péletes.

	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Massa volúmica (kg/m³)	Teor de humidade (% bs)	Teor de voláteis (% bs)
<i>Pinus</i> ⁽¹⁾	14,62	6,09	1162,77	7,24	83,70
<i>Acacia</i> ⁽¹⁾	14,48	6,22	1062,33	8,04	79,82
<i>Cytisus</i> ⁽¹⁾	14,49	6,13	997,04	8,71	82,58
<i>Cistus</i> ⁽¹⁾	14,61	6,08	1093,45	7,93	78,84
<i>Eucalyptus</i> ⁽¹⁾	14,42	6,56	1014,27	8,81	79,51
<i>Paulownia</i> ⁽¹⁾	14,50	6,10	1173,95	7,58	83,87
<i>Cistus</i> ⁽²⁾	14,65	6,10	1092,80	7,93	78,84
<i>Cistus</i> ⁽¹⁾	7,82	6,10	1014,37	7,93	78,84
<i>Paulownia</i> ⁽²⁾	14,50	6,09	1180,15	7,58	83,87
<i>Paulownia</i> ⁽¹⁾	7,83	6,11	1112,78	7,58	83,87

⁽¹⁾ Péletes utilizados nos ensaios realizados com cargas de 6 gramas.

⁽²⁾ Péletes utilizados nos ensaios realizados com cargas de 8 gramas.

Inicialmente, para os seis tipos de péletes, foram realizados ensaios de ignição com cargas de 6 gramas, que apresentavam um comprimento médio compreendido entre os 14 e os 15 mm. Depois de realizados estes ensaios, estudou-se a influência da massa inicial das cargas e do comprimento médio dos péletes no tempo de inflamação. Neste segundo conjunto de ensaios, realizaram-se experiências apenas com as espécies *Cistus ladanifer* e *Paulownia cotevisa*; assim utilizaram-se cargas de 6 gramas, constituídas por péletes com comprimento médio que variava entre os 7 e 8 mm, e cargas de 8 gramas, com péletes de comprimento médio compreendido entre os 14 e os 15 mm.

11.3 Instalação e procedimento experimental

Como já mencionado anteriormente, nos ensaios de inflamação foi utilizada a instalação experimental usada nos ensaios de queima em leito fixo translacional, descrita no Capítulo 5, sendo que os respetivos ensaios foram apresentados e discutidos no Capítulo 9.

O conjunto de instrumentos utilizado permitiu a medição e controlo da temperatura no interior do queimador, bem como do caudal de ar de alimentação. Durante todos os ensaios de inflamação utilizou-se um caudal de ar constante, de aproximadamente 43 mg/s, sendo a velocidade intersticial do ar aproximadamente igual a 0,016 m/s. A velocidade média da grelha em todos os ensaios foi de 1,1 mm/s.

O arranque da instalação experimental iniciava-se com a ligação das resistências de aquecimento do queimador e do controlador de temperatura, que era ajustado de acordo com a temperatura pretendida para os ensaios. Era ajustado o nível de água no manómetro diferencial e ligado o transdutor de pressão, destinados à medição da queda de pressão do ar a enviar ao queimador, através da respetiva placa-orifício, bem como os dois sistemas de aquisição de dados a serem usados. Quando a temperatura do queimador se encontrava estabilizada, eram iniciados os ensaios de ignição. Cada carga de partículas, previamente pesada e caracterizada, era colocada no alimentador e introduzida, pela zona de alimentação, no queimador, Figura 11.2. O procedimento de alimentação efetuado foi similar ao descrito para a realização dos ensaios de queima de cargas de carvão em leito fixo translacional, Capítulo 5. Assim que os péletes eram colocados na grelha transportadora era ativado um cronómetro, que era parado no instante em que a carga de péletes se inflamava.



Figura 11.2 - Procedimento de alimentação das cargas.

11.4 Medição da temperatura interior do queimador

Uma vez que os termopares posicionados no interior do queimador se encontravam num ambiente gasoso e a temperatura por eles medida era a temperatura de equilíbrio de radiação e não a temperatura real desse ambiente, foi necessário proceder à sua correção de acordo com o proposto por Holman (2012). Para tal, utilizou-se um termómetro de infravermelhos de alta temperatura, da marca *Testo*, modelo 835-T2, para se efetuarem medições de temperatura nas paredes do queimador, para a gama de temperaturas medidas durante os ensaios de inflamação. Este procedimento foi realizado por três pessoas em simultâneo, de modo a que fosse efetuado com a maior rapidez e exatidão possível.

Assim, no instante em que a porta do queimador era aberta, era registada a temperatura medida pelo termopar e, com o auxílio do termómetro de infravermelhos de alta temperatura, era também medida a temperatura das paredes da fornalha. Na Tabela 11.2 encontram-se representadas as temperaturas corrigidas, calculadas para as gamas de temperatura utilizadas nos ensaios.

Embora inicialmente se tivesse escrito que as temperaturas de realização dos ensaios eram de 360, 385, 410, 435 e 460 °C, doravante, tendo em atenção as temperaturas corrigidas para cada caso, passam a referir-se as temperaturas efetivas de realização dos ditos ensaios, respetivamente 359, 381, 403, 424 e 443 °C.

Tabela 11.2 - Temperatura interior do queimador corrigida.

Temperatura lida pelo termopar (°C)	Temperatura corrigida (°C)
360	359
385	381
410	403
435	424
460	443

11.5 Resultados

Como já referido anteriormente, os ensaios de inflamação consistiram na introdução de cargas de péletes, com 6 e 8 gramas de massa, no interior do queimador em grelha móvel que se encontrava pré-aquecido à temperatura pretendida, sendo o objetivo a determinação do tempo decorrido entre esse instante e o momento da inflamação dos voláteis de uma dada carga de péletes. A Figura 11.3 ilustra o momento da inflamação de uma carga de péletes de *Pinus pinaster*.



Figura 11.3 - Momento da inflamação de uma carga de péletes de *Pinus pinaster*.

A evolução da temperatura do queimador, durante os ensaios de inflamação, foi registada continuamente. Na Figura 11.4 encontram-se representadas graficamente as

curvas da evolução da temperatura ao longo de dois ensaios de inflamação realizados com os péletes de *Pinus pinaster* inicialmente a 359 e 443 °C, respetivamente.

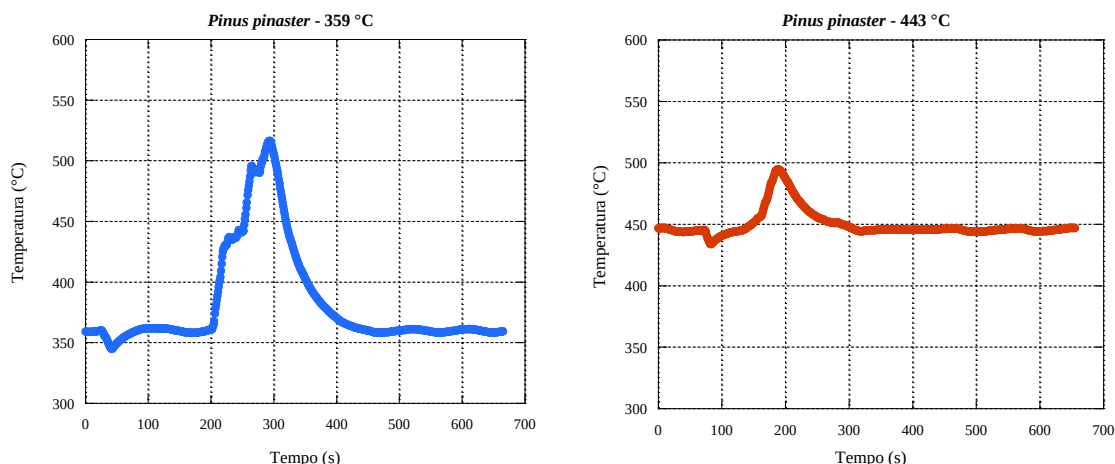


Figura 11.4 - Evolução da temperatura da fornalha durante ensaios de péletes de *Pinus pinaster*.

Da análise das figuras anteriores, pode concluir-se que a evolução da temperatura apresenta uma tendência análoga. Verifica-se que há uma ligeira queda de temperatura quando a carga é introduzida no queimador e que a temperatura máxima é atingida nos ensaios realizados a 359 °C. Esse aspeto estará relacionado com o facto de que a 359 °C a carga demorará mais tempo para se inflamar e, por isso, a sua posição na tela transportadora, no momento da inflamação, estará mais próxima do termopar.

Os resultados obtidos para os tempos de inflamação das cargas de 6 gramas e comprimento médio de 14-15 mm encontram-se graficamente representados na Figura 11.5, para as seis espécies e para as cinco temperaturas utilizadas.

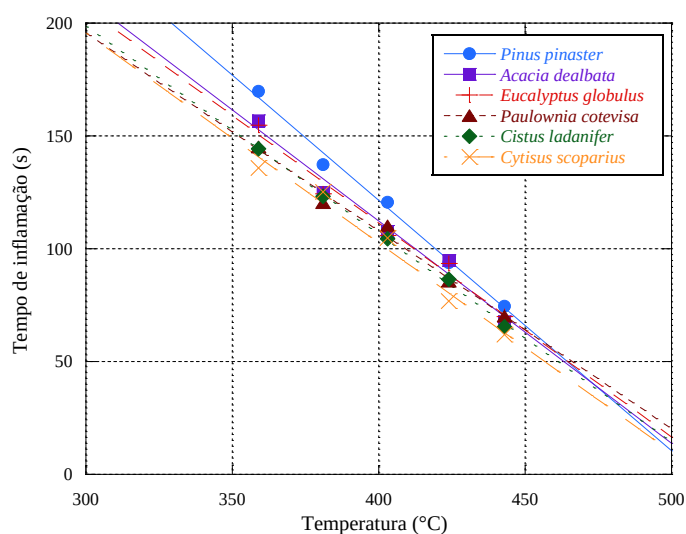


Figura 11.5 - Tempos de inflamação dos péletes em função da temperatura do queimador.

Da análise da figura anterior pode observar-se, como seria expectável, que, à medida que a temperatura do queimador aumenta, há uma diminuição do tempo de inflamação dos péletes. De um modo geral, a evolução do tempo de inflamação apresenta uma tendência linear.

A espécie vegetal *Pinus pinaster* foi a que apresentou um tempo de inflamação superior, sendo mais evidente essa diferença nos ensaios realizados a 359 °C, onde o tempo médio de inflamação de uma carga de *Pinus pinaster* foi cerca de 170 segundos. Já a *Cytisus scoparius*, para as mesmas condições, foi a espécie que demorou menos tempo a inflamar-se. Nos ensaios realizados a 359 °C, o tempo médio de inflamação desta espécie foi de 136 segundos.

Relativamente aos ensaios realizados com a *Paulownia cotevisa* e a *Cistus ladanifer*, utilizando cargas de 8 gramas e partículas de 14-15 mm e cargas de 6 gramas e partículas de 7-8 mm, a Figura 11.6 representa graficamente os tempos de inflamação obtidos às temperaturas de 359, 403 e 443 °C. Nestas figuras são também apresentados os tempos de inflamação determinados, para ambas as espécies, com cargas de péletes de 6 gramas e comprimento médio de 14-15 mm, apresentadas anteriormente na Figura 11.5.

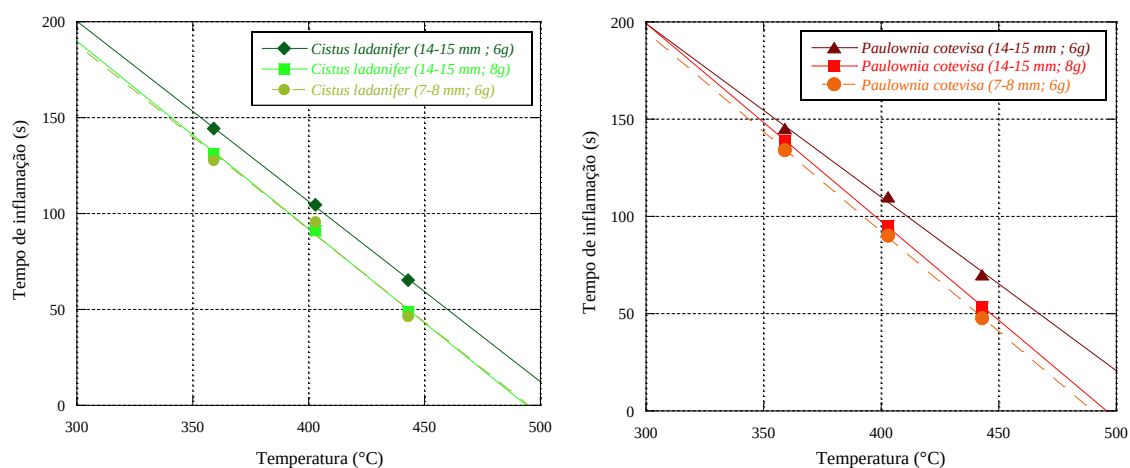


Figura 11.6 - Tempos de inflamação da *Paulownia cotevisa* e da *Cistus ladanifer* em função da temperatura do queimador e do tamanho e massa das cargas.

De um modo geral, as cargas de péletes de 6 gramas e comprimento médio de partículas inferior, 7-8 mm, são as que se inflamam mais rapidamente, quando comparadas com as duas condições reportadas anteriormente. Verifica-se que, para a mesma massa de carga de péletes, o tamanho das partículas constituintes da mesma tem uma influência significativa no tempo de inflamação. Quanto menor o tamanho das partículas, mais rápida será a sua inflamação. No caso dos ensaios realizados com as cargas de 8 gramas e partículas de 14-15 mm, foi possível verificar que, para ambas as espécies, o tempo de inflamação foi inferior ao obtido inicialmente com as cargas de 6 gramas.

11.6 Análise e discussão dos resultados

O facto de se utilizar uma carga com maior massa implica uma maior quantidade de matéria volátil e, conseqüentemente, uma razão de equivalência do combustível (ou riqueza da mistura) superior, uma vez que o caudal de ar foi mantido contante.

De acordo com a literatura (Zabetakis, 1965; Kanury, 1975; Gaydon & Wolfhard 1979), as curvas características de inflamabilidade dos combustíveis (variação da energia mínima de ignição, EMI, em função da concentração em volume do combustível) apresentam uma configuração em forma de “U”, como esboçado na Figura 11.7, onde se apresenta uma configuração genérica para a relação entre a energia mínima de ignição e a fração volúmica do combustível na mistura reagente. Estas curvas podem ter pelo menos duas parametrizações do eixo das ordenadas, a energia mínima de ignição, ou o atraso de ignição. O ponto inferior desta curva em “U” representará o mínimo, definindo-se para este mínimo a fração crítica de combustível na mistura, que levará a esta situação limite.

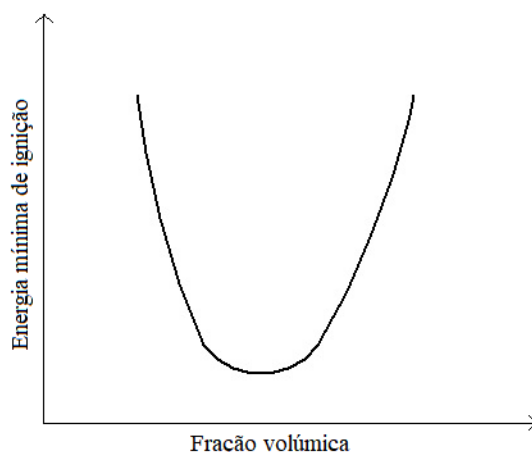


Figura 11.7 - Variação da EMI com a fração volúmica de um combustível.

Assim, o facto de se aumentar a massa das cargas de péletes com tamanho 14-15 mm possibilitou um aumento da fração em volume de combustível na mistura reagente, o que poderá ter exigido uma menor energia mínima de ignição e, conseqüentemente, um tempo de inflamação inferior. Isto verifica-se desde que a composição da mistura reagente esteja numa zona de frações de combustível abaixo do valor correspondente ao mínimo da curva. Se a fração de combustível estiver para lá desse mínimo, qualquer aumento da massa da carga de péletes levará a um aumento da energia de ignição ou do atraso da ignição.

Em termos muito gerais a evolução do tempo de ignição, quando se passa de uma carga de 6 gramas para uma carga de 8 gramas, pode ser facilmente compreendida através do esquema da Figura 11.8, onde se marcaram dois pontos genéricos A e B.

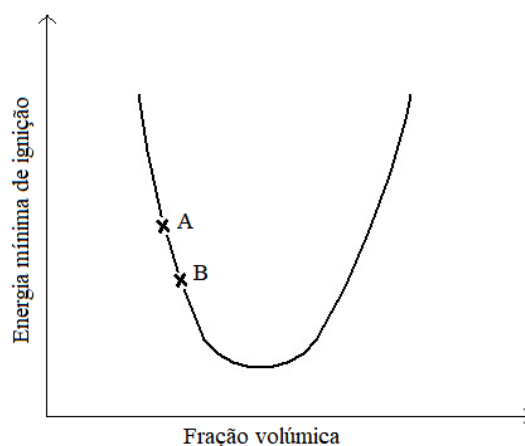


Figura 11.8 - Explicação genérica do efeito do tamanho da carga na inflamabilidade.

Nesta figura, o eixo das abcissas está parametrizado com a fração volúmica do combustível na mistura reagente, ar e voláteis libertados da biomassa, e o eixo das ordenadas está parametrizado, seja pela energia mínima de ignição, seja pelo tempo de ignição. Qualquer um destes dois parâmetros pode ser usado no eixo das abcissas, sendo a curva em forma de “U” igualmente válida para os dois casos (Kanury, 1975). Tendo em consideração que o caudal de ar usado em todos os testes foi o mesmo, pode-se dizer que para uma carga de 6 gramas a riqueza da mistura era tal que a condição de ignição estará representada pelo ponto A. Ao se passar para uma carga de 8 gramas, verifica-se que a riqueza da mistura aumentará, pois se a massa da carga é superior, a massa de voláteis libertados será igualmente superior para este caso e, portanto, poder-se-á dizer que, genericamente, o ponto representativo dessa mistura reagente será o ponto B, ou seja, o respetivo tempo de ignição será menor. Poder-se-á questionar porque não foram testados mais tamanhos de carga? Ora, anteriormente referiu-se que estes testes foram o resultado de um estudo preliminar desta problemática da ignição dos voláteis libertados dos péletes lenhosos e, como tal, foi um tema de certa forma marginal ao percurso principal do trabalho experimental que suportou esta tese. Salienta-se ainda que, se se aumentasse grandemente a massa da carga de péletes a introduzir no leito móvel, as condições térmicas no interior da fornalha se iriam alterar grandemente, sendo difícil garantir a constância da temperatura desta em todos os ensaios. Esta problemática da procura dos tempos ou limites de ignição dos voláteis libertados das cargas de péletes lenhosos obrigará a uma análise futura mais profunda e à utilização de, provavelmente, um tipo diferente de reator de teste, quiçá mais parecido com os reatores ou bombas de ensaios de explosividade (Pilão, 2002).

11.7 Trabalhos publicados

O presente capítulo deu origem à seguinte publicação: Ferreira, T., Marques, E., Paiva, J., & Pinho, C. (2022, setembro, 15). *A preliminary study on the ignition of some*

ligneous biomass pellets inside a traveling grate furnace. ICEER 2022 - 9th International Conference on Energy and Environmental Research, Porto, Portugal.

Em tempo oportuno, o artigo será publicado no Jornal *Energy Reports* da editora Elsevier.

12 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

12.1 Conclusões

Conforme referido precedentemente, este trabalho centrou-se fundamentalmente no estudo da queima de cargas de carvão vegetal, à escala laboratorial, em três sistemas de combustão distintos, leito fluidizado, leito fixo estacionário e leito fixo translacional.

Os carvões vegetais foram obtidos pelo processo de carbonização efetuado a péletes de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*. A produção dos carvões incluiu o pré-tratamento das espécies vegetais, a peletização, a carbonização, o corte e a caracterização das partículas de carvão. Todo o processo que levou à obtenção das cargas de carvões vegetais revelou ser incontornavelmente moroso, devido sobretudo às várias etapas envolvidas e ao seu carácter manual.

Os ensaios de combustão em leito fluidizado borbulhante foram realizados para os três carvões vegetais a temperaturas do leito de 700, 800 e 900 °C. A partir dos dados obtidos pelos ensaios experimentais, e com base no modelo de fluidização em duas fases, determinaram-se as evoluções da resistência global da reação em função do diâmetro das partículas constituintes das cargas de carvões.

A partir do desenvolvimento linear da evolução da resistência global à combustão, entre a gama de 25 a 75 % da fração mássica queimada, determinou-se, para cada tipo de carvão e temperatura, o número de Sherwood e a constante da taxa de reação em fase heterogénea. Numa primeira fase, esta análise foi efetuada individualmente para os três tamanhos de partículas de carvão. O número de Sherwood obtido experimentalmente foi comparado com valores calculados por três correlações distintas disponíveis na literatura. De um modo geral, os resultados do número de Sherwood obtidos nos ensaios laboratoriais foram semelhantes aos estimados pelas correlações, o que deu confiança aos processos experimentais utilizados e consistência aos valores obtidos.

Para uma análise global, os ensaios, realizados com os três tamanhos de partículas, foram agrupados por tipo de carvão e temperatura do leito. Esta análise permitiu a determinação da resistência global da reação para cada espécie e, consequentemente, o número de Sherwood e a constante da taxa de reação em fase heterogénea. Verificou-se, como seria previsível, uma diminuição da resistência global à combustão com o aumento da temperatura do leito; contudo, no caso dos carvões de *Acacia*, a diminuição da resistência global à combustão, nas gamas de temperatura do leito entre 800 e 900 °C, não foi tão significativa quanto o expectável. Os resultados indicaram que, em geral, o carvão de *Pinus* foi o carvão mais reativo e o de *Cytisus* o menos. Foi observada uma

tendência de subida da constante da taxa de reação em fase heterogênea com a temperatura; já o número de Sherwood, apresentou pequenas variações, com uma ligeira tendência de descida no caso do carvão de *Pinus pinaster*.

A temperatura de queima das partículas de carvão foi determinada através de um balanço energético a uma partícula de carbono. As diferenças entre a temperatura das partículas e a temperatura do leito foram máximas nos ensaios realizados a 700 °C, tendo variado entre 26,45 e 51,38 °C. Os carvões de *Pinus* apresentaram diferenciais de temperatura superiores e os carvões de *Acacia* inferiores, o que indicou que a temperatura de queima das partículas depende da respetiva massa volúmica.

A partir dos valores experimentais da constante da taxa de reação, determinaram-se, usando a lei de Arrhenius, as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais dos carvões vegetais, o que permitiu a obtenção de correlações gerais para a determinação da constante da taxa de reação de cada carvão. As energias de ativação determinadas, para os três carvões vegetais, foram similares às obtidas por outros autores que também utilizaram carvões vegetais.

Da análise do peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica do leito no tempo de queima de cargas de carvão em leito fluidizado, constatou-se que a difusão foi o fenómeno que apresentou uma maior influência; já a cinética foi o fenómeno menos significativo. O peso relativo da fluidodinâmica no tempo de queima apresentou uma tendência crescente com o aumento da temperatura do leito.

Na queima em leito fluidizado avaliou-se a fragmentação dos carvões de *Acacia dealbata* a 700 e 800 °C, através dos dados cinéticos e difusivos obtidos pela queima de carvões mecanicamente mais e menos frágeis. Obtiveram-se razões de fragmentação compreendidas entre 2,74 e 19,80; a 700 °C, as razões de fragmentação foram superiores, o que estará relacionado com o tempo de queima das partículas. A esta temperatura, as partículas demoraram mais tempo a queimar e, por isso, permaneceram durante mais tempo dentro do leito, o que possibilitou uma maior fragmentação secundária.

Os ensaios de queima em leito fixo estacionário foram realizados, igualmente, a 700, 800 e 900 °C e utilizando os mesmos tamanhos de partículas. Através do modelo de queima em leito fixo estacionário, determinaram-se alguns parâmetros difusivos, concretamente o parâmetro de competição interpartículas e o fator de constrição.

Inicialmente, com recurso à medição das partículas de carvão constituintes das cargas, foram calculadas as esfericidades médias, tendo-se obtido valores médios compreendidos entre 0,791 e 0,869.

As porosidades e as tortuosidades do leito foram também avaliadas e não se verificaram variações significativas com a espécie de carvão e a temperatura do leito; contudo, o tamanho das partículas apresentou alguma influência na porosidade e na tortuosidade do leito.

Os números de Sherwood foram estimados com recurso a duas correlações distintas, disponíveis na literatura. Os valores obtidos, por ambas as correlações, apresentaram valores díspares, com uma variação entre 60 e 66 %.

Com base nas informações cinéticas obtidas nos ensaios de queima em leito fluidizado, nos números de Sherwood e nos tempos de queima medidos nos ensaios em leito fixo, foram determinados os parâmetros de competição interpartículas para cada carvão, temperatura do leito e tamanho de partículas.

Para os carvões de *Pinus pinaster*, os valores médios apresentados revelaram que um aumento da temperatura do leito levou a uma diminuição do parâmetro de competição interpartículas; quanto ao tamanho das partículas, verificou-se que o parâmetro de competição interpartículas é, na maioria das situações, superior nas partículas de maior tamanho; para uma fração mássica queimada de 50 %, o parâmetro de competição interpartículas variou entre 0,154 e 0,538.

Nos ensaios realizados com os carvões de *Acacia* e *Cytisus*, constatou-se que o parâmetro de competição interpartículas aumentou com o aumento da temperatura do leito de 700 para 800 °C; contudo, a 900 °C este parâmetro apresentou um decréscimo. Em média, para uma fração mássica queimada de 50 %, o parâmetro de competição interpartículas variou entre 0,256 e 0,426 para os carvões de *Acacia* e entre 0,512 e 0,906 para os carvões de *Cytisus*.

Não foi observado um efeito significativo do número de Sherwood na determinação do parâmetro de competição interpartículas, o que indica que a escolha da correlação não afetou os demais parâmetros difusivos avaliados.

Quanto ao fator de constrição, este parâmetro também apresentou uma tendência de descida com o aumento da temperatura do leito, no caso dos carvões de *Pinus*. Relativamente à influência do tamanho das partículas, não foi verificada uma tendência bem definida. Em média, o fator de constrição variou entre 0,369 e 1,292 nos ensaios efetuados com os carvões de *Pinus pinaster*.

O comportamento do fator de constrição nos ensaios realizados com os carvões de *Acacia* e *Cytisus* foi semelhante ao observado com o parâmetro de competição interpartículas, isto é, este fator foi máximo na temperatura intermédia do leito, 800 °C. Para uma fração mássica queimada de 50 %, o fator de constrição variou, em média, entre 0,611 e 1,024 para os carvões de *Acacia* e entre 1,236 e 1,965 para os carvões de *Cytisus*.

Com base nos tempos de queima medidos experimentalmente e nos parâmetros difusivos calculados, avaliou-se o peso relativo da difusão, da cinética e da fluidodinâmica na queima de cargas em leito fixo estacionário. Os resultados permitiram concluir que a fluidodinâmica foi o fenómeno que apresentou uma maior influência no tempo de queima e a difusão uma menor. Em média, a fluidodinâmica do leito teve um peso que variou entre os 60 e 80 %; a difusão teve apenas uma influência de 3 a 10 %.

Para os carvões de *Pinus pinaster*, a cinética variou entre 20 e 40 % e apresentou uma tendência de diminuição com o aumento da temperatura do leito. Nos carvões de *Acacia* e *Cytisus*, a importância da cinética foi máxima aos 700 °C e mínima aos 800 °C, o que revelou, uma vez mais, um comportamento anormal nestes carvões.

Comparativamente ao leito fluidizado, a importância da cinética e da fluidodinâmica no tempo de queima em leito fixo foi superior; no caso da difusão, o peso relativo deste fenómeno foi inferior no leito fixo.

Tendo em conta os comportamentos anormais acima referidos, detetados nos carvões de *Acacia* e *Cytisus* na queima em leito fluidizado e leito fixo, foram feitas análises às cinzas por microscopia eletrónica de varrimento SEM/EDS. As análises foram efetuadas às cinzas dos três carvões vegetais, obtidas a 700, 750, 800 e 900 °C. Das análises efetuadas às cinzas dos carvões de *Pinus pinaster* verificou-se que a queima deste carvão decorreu na presença de quantidades moderadas de metais alcalinos e alcalinoterrosos, não tendo sido detetadas tendências expressivas na evolução das percentagens mássicas dos diversos elementos químicos com a temperatura. Relativamente às análises realizadas às cinzas de *Acacia*, estas revelaram elevadas quantidades de potássio, cálcio e magnésio. As cinzas obtidas a 800 e 900 °C indicaram uma perda significativa de potássio e, em menor quantidade, de outros elementos químicos. Entre os 750 e os 900 °C foi detetada uma perda de 90 % de potássio. Quanto às cinzas de *Cytisus*, a sua análise demonstrou que a queima dos carvões desta espécie a 700 °C ocorreu na presença de quantidades significativas de magnésio e potássio; já as cinzas obtidas a 900 °C apresentaram elevadas quantidades de cálcio e ferro. Entre os 750 e os 900 °C foi detetada uma perda de potássio de 71 %. Os resultados das análises às cinzas permitiram concluir que, na gama de temperaturas onde os comportamentos anormais foram detetados, os carvões tiveram uma libertação substancial de alguns compostos inorgânicos, nomeadamente componentes com propriedades catalíticas. As cinzas revelam assim uma influência significativa no desenrolar do processo de combustão.

O estudo da queima de carvões em leito fixo translacional foi realizado a duas temperaturas distintas, 700 e 800 °C. No caso particular dos carvões de *Cytisus*, foram ainda realizados ensaios a 750 °C. A impossibilidade de se realizarem ensaios a 900 °C esteve relacionada com uma insuficiente potência de aquecimento e ainda com limitações estruturais do queimador.

Os ensaios foram realizados com queima incompleta dos carvões, isto é, no final do percurso da carga de carvões pela grelha móvel o processo de combustão era interrompido.

Da análise dos produtos resultantes da combustão dos carvões vegetais em leito fixo translacional, verificou-se que o processo de queima foi estável, com reduzidas emissões de monóxido de carbono e óxidos de azoto.

Os tempos de queima, incompleta, foram determinados experimentalmente, tendo-se verificado, como seria expectável, um tempo similar entre ensaios; o tempo de residência das cargas de carvões no leito fixo translacional variou entre 980 e 1058 segundos.

Com base nos dados experimentais recolhidos nos ensaios de combustão, foram determinadas as frações mássicas queimadas. Como seria previsível, o aumento da temperatura de combustão levou a um aumento da fração mássica queimada. Para as duas temperaturas, 700 e 800 °C, as menores frações mássicas queimadas foram obtidas para os carvões de *Pinus pinaster*, 62,14 %, e as maiores para os carvões de *Acacia dealbata*, 82,35 %. Os resultados revelaram que a fração mássica queimada apresentou uma dependência com a massa volúmica dos carvões.

Também na análise da queima em leito fixo translacional foi utilizada a informação cinética obtida pela queima dos carvões vegetais em leito fluidizado. Quanto aos números de Sherwood, estes foram determinados através das duas correlações utilizadas no leito fixo estacionário; os valores médios situaram-se em torno de 2,2 e 3,7.

Recorrendo ao modelo de queima em leito translacional e aos resultados experimentais, foi determinada a fração de curto-circuito verificada no ar de alimentação do queimador em leito fixo translacional. Embora seja discutível, nesta análise considerou-se desprezável a competição interpartículas pelo oxigénio disponível, atendendo a que a dimensão do leito era pequena quando comparada com a área total da grelha móvel. Como tal, o fator de competição interpartículas foi assumido como sendo igual a 1 e a 0,9.

Os resultados indicaram que o fator de *bypass* apresentou uma diminuição com o aumento do tamanho das partículas de carvão, a única exceção foi verificada nos ensaios realizados com o carvão de *Cytisus* a 700 °C. O aumento da temperatura de combustão não teve qualquer influência sobre este parâmetro.

Avaliou-se a influência da diminuição do parâmetro de competição interpartículas no fator de *bypass*: uma redução de 10 % levou a um decréscimo do fator de *bypass* em 10, 14 e 24 % para os carvões de *Pinus*, *Acacia* e *Cytisus*, respetivamente; contudo, esta análise em nada permitiu compreender qual o valor do parâmetro de competição interpartículas que melhor traduz as condições reais dos ensaios realizados.

Fora do objetivo primordial deste trabalho, foi realizado um estudo preliminar de ignição espontânea de péletes lenhosos. Os ensaios foram efetuados no queimador em leito fixo translacional, com seis tipos de péletes, a cinco temperaturas distintas. Foi analisada a influência da massa inicial das cargas de péletes e do seu comprimento médio no tempo de inflamação.

O aumento da temperatura do queimador levou, como esperado, a uma diminuição do tempo de inflamação dos péletes; a variação deste com a temperatura do queimador revelou ser linear.

Os primeiros ensaios foram realizados com cargas de 6 gramas e com partículas de comprimento médio compreendido entre 14 e 15 mm e envolveram as seis espécies vegetais, a cinco temperaturas. Os péletes de *Pinus* foram os que apresentaram um tempo de inflamação superior, sendo essa diferença mais acentuada nas temperaturas mais baixas, 359, 381 e 403 °C. Nos ensaios realizados a 359 °C, o tempo médio de inflamação dos péletes de *Pinus* foi de 170 segundos; a *Cytisus* foi a espécie que, a esta temperatura, apresentou um menor tempo de inflamação, 136 segundos.

O segundo grupo de ensaios foi realizado apenas com os péletes de *Paulownia cotevisa* e *Cistus ladanifer*. Nestes ensaios, foram variadas as massas das cargas e o tamanho dos péletes; realizaram-se ensaios com cargas de 8 gramas e com péletes de comprimento médio compreendido entre 14 e 15 mm e cargas de 6 gramas com péletes de 7 a 8 mm de comprimento. Os resultados obtidos indicaram que, para a mesma massa de carga de péletes, um menor tamanho de partículas levou a um menor tempo de inflamação. Para o mesmo tamanho de partículas, um aumento da massa das cargas, de 6 para 8 gramas, conduziu a um tempo de inflamação inferior. Como os ensaios foram realizados com o mesmo caudal mássico de ar, o incremento da massa das cargas traduziu-se num aumento da riqueza da mistura; a massa de voláteis libertados foi obviamente superior, as condições verificadas permitiram uma menor energia mínima de ignição e, consequentemente, um menor tempo de inflamação.

12.2 Propostas para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos durante este trabalho sugere-se a realização de ensaios de combustão em leito fluidizado e em leito fixo com outras espécies vegetais, utilizando diferentes tamanhos de partículas e temperaturas de queima.

Na sequência dos comportamentos anormais detetados com os carvões de *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius*, sugere-se um estudo mais detalhado da influência dos componentes inorgânicos presentes nas cinzas destes carvões: concretamente, um estudo da perda de massa durante a combustão dos carvões através de análises termogravimétricas. Outro caminho será o de se usarem carvões dopados com soluções salinas de modo a se poder estudar, com maior detalhe, a importância dos componentes alcalinos e alcalinoterrosos na cinética da reação em fase heterogénea.

Será necessário um aumento da potência de aquecimento da instalação experimental utilizada na queima em leito fixo translacional, associado a uma alteração de alguns dos materiais nela usados, para que seja possível a realização de ensaios de queima a temperaturas superiores, em condições de estabilidade operacional. Será ainda essencial efetuarem-se alguns melhoramentos estruturais e mecânicos no queimador, nomeadamente a criação de um acesso facilitado ao interior do mesmo, a colocação de um apoio para as resistências elétricas, de modo a evitar o seu contacto com a estrutura,

o afastamento das chumaceiras das paredes do queimador e sincronização dos veios da grelha móvel, para evitar escorregamento, através de pinhões e correntes no exterior.

Finalmente, sugere-se um estudo pormenorizado do processo de inflamação de diferentes tipos de péletes, através de ensaios realizados com cargas de diferentes massas e tamanhos de partículas. O uso da instalação de queima em leito fixo translacional para este estudo embora continue a ser uma opção experimental a considerar, deverá ser complementado pelo recurso a reatores em carga, nos quais a definição e controlo das condições de teste sejam mais adequados. Nestas últimas circunstâncias será certamente factível uma uniformização dos teores de humidade e da massa volúmica dos péletes a testar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbasi, T., & Abbasi, S. (2010). Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 919-937. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.006>
- Adánez, J., Abánades, J., & Diego, L. (1994). Determination of coal combustion reactivities by burnout time measurements in a batch fluidized bed. *Fuel*, 73(2), 287-293. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90127-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90127-9)
- Adánez, J., Diego, L., García-Labiano, F., Abad, A., & Abanades, J. (2001). Determination of biomass char combustion reactivities for FBC applications by a combined method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(20), 4317-4323. <https://doi.org/10.1021/ie0102394>
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2022). *Plano Nacional de Energia e Clima (PNEC)*. APA. <https://apambiente.pt/clima/plano-nacional-de-energia-e-clima-pnec>
- Almeida, A. (2020). *Valorização energética de glicerol bruto e gordura animal por gasificação* [Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <https://hdl.handle.net/10216/130663>
- Alves, A., Pereira, J., & Silva, J. (2007). *O eucaliptal em Portugal: Impactes ambientais e investigação científica*. ISAPress. https://www.gpp.pt/images/GPP/O_que_disponibilizamos/Publicacoes/CULTIVAR14/CULTIVAR14SeccaoIIILeituras.pdf
- Arena, U., Chirone, R., D'Amore, M., & Massimilla, L. (1984). Carbon attrition in the fluidized combustion of a metallurgical coke. *Combustion and Flame*, 57(1), 12-125. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(84\)90142-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(84)90142-1)
- Associação de Empresas Renováveis. (2022). *Balanço da Produção de Eletricidade de Portugal Continental em 2022*. APREN. <https://www.apren.pt/pt/energias-renovaveis/producao>
- Associação Sistema Terrestre Sustentável. (2022). Barómetro anual sobre a indústria dos pellets em Portugal. ZERO. <https://zero.org/wp-content/uploads/2022/06/barometro-2022-pt-.pdf>
- Avedesian, M., & Davidson, J. (1973). Combustion of carbon particles in a fluidised bed. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 51, 121-131.
- Balat, M. (2006). Biomass energy and biochemical conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 28(6), 517-525. <https://doi.org/10.1080/009083190927994>
- Baptista, M. (2013). *Ultrafiltração de extrato de casca de Eucalyptus globulus para recuperação de compostos polifenólicos* [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da

- Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/69584>
- Barbosa, L., Filomeno, L., & Teixeira, R. (2016). Chemical variability and biological activities of *Eucalyptus* spp. essential oils. *Molecules*, 21(12), 1671-1704. <https://doi.org/10.3390/molecules21121671>
- Basu, P. (2006). *Combustion and gasification in fluidized beds*. Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420005158>
- Basu, P., Broughton, J., & Elliott, D. (1975). Combustion of single coal particle in fluidized beds. Institute of Fuel Symposium Series nº1: *Fluidised Combustion*, A3.
- Batish, D., Singh, H., Kohli, R., & Kaur, S. (2008). Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. *Forest Ecology and Management*, 256(12), 2166-2174. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2008.08.008>
- Beça, A. (2011). *Estudo prévio da queima de carvão de cortiça em leito fluidizado e obtenção de dados cinéticos* [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <http://hdl.handle.net/10216/59669>
- Benyahia, F., & O'Neill, K. (2005). Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes. *Particle Science and Technology*, 23, 169-177. <https://doi.org/10.1080/02726350590922242>
- Bergström, D., Israelsson, S., Öhman, M., Dahlqvist, S., Gref, R., Boman, C., & Wästerlund, I. (2008). Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of scots pine sawdust fuel pellets. *Fuel Processing Technology*, 89(12), 1324-1329. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.001>
- Bioenergy Europe. (2022). *Pellets statistical report 2022*. BE. <https://bioenergyeurope.org/article/389-sr-22-pellets.html>
- Borman, G., & Ragland, K. (1998). *Combustion engineering*. McGraw-Hill.
- Bridgwater, A., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479-1493. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)
- Broek, R., Faaij, A., & Wijk, A. (1996). Biomass combustion for power generation. *Biomass and Bioenergy*, 11(4), 271-281. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(96\)00033-5](https://doi.org/10.1016/0961-9534(96)00033-5)
- Campbell, E., & Davidson, J. (1975). The combustion of coal in fluidised beds. Institute of Fuel Symposium Series, *Fluidised Combustion*, artigo A2.
- Cao, Y., Sun, G., Zhai, X., Xu, P., Ma, L., Deng, M., Zhao, Z., Yang, H., Dong, Y., Shang, Z., Lv, Y., Yan, L., Liu, H., Cao, X., Li, B., Wang, Z., Zhao, X., Yu, H., Wang, F., Ma, W., Huang, J., & Fan, G. (2021). Genomic insights into the fast growth of paulownias and the

- formation of *Paulownia* witches' broom. *Molecular Plant*, 14, 1668-1682. <https://doi.org/10.1016/j.molp.2021.06.021>
- Caposciutti, G., Barontini, F., Francesconi, M., & Antonelli, M. (2017). Experimental investigation on the fixed bed of a small size biomass boiler. *Energy Procedia*, 142, 468-473. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.073>
- Carvalho, A., Rabaçal, M., Costa, M., Alzueta, M., & Abián, M. (2017). Effects of potassium and calcium on the early stages of combustion of single biomass particles. *Fuel*, 209, 787-794. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.045>
- Centro PINUS, (2022). Novos indicadores de consumo de madeira e reciclados. <https://www.centropinus.org/news/novos-indicadores-de-consumo-de-madeira-e-reciclados>
- Chakraborty, R., & Howard, J. (1978). Burning rates and temperatures of carbon particles in a shallow fluidized-bed combustor. *Journal of The Institute of Fuel*, 220-224.
- Chakraborty, R., & Howard, J. (1980). Carbon combustion rates and temperatures in shallow fluidized beds. *Chemical Engineering Communications*, 4(6), 705-719. <https://doi.org/10.1080/00986448008935942>
- Chen, H., Pan, P., Jiao, J., Wang, Y., & Zhao, Q. (2017). Low-temperature ash deposition and dewpoint corrosion of a coal-fired travelling grate boiler. *Applied Thermal Engineering*, 117, 752-761. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.02.052>
- Chirat, C. (2017). Use of vegetal biomass for biofuels and bioenergy. Competition with the production of bioproducts and materials?. *Comptes Rendus Physique*, 18(7-8) 462-468. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.10.002>
- Chirone, R., D'Amore, M., Massimilla, L., & Mazz, A. (1985). Char attrition during the batch fluidized bed combustion of a coal. *AIChE Journal*, 31, 812-820. <https://doi.org/10.1002/aic.690310517>
- Chirone, R., Salatino, P., & Massimilia, L. (1989). Secondary fragmentation of char particles during combustion in a fluidized bed. *Combustion and Flame*, 77(1), 79-90. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(89\)90106-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90106-5)
- Chirone, R., Salatino, P., Scala, F., Solimene, R., & Urciuolo, M. (2008). Fluidized bed combustion of pelletized biomass and waste-derived fuels. *Combustion and Flame*, 155(1-2), 21-36. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.05.013>
- Chomiak, J. (1990). *Combustion: A study in theory, fact and application*. Abacus Press/Gordon & Breach.
- Coelho, M., & Guedes de Carvalho, J. (1988). Transverse dispersion in granular beds. Part II - Mass transfer from large spheres immersed in fixed or fluidized beds of small inert particles. *Chemical Engineering Research and Design*, 66, 178-189.
- Coelho, P., & Costa, M. (2012). *Combustão* (2ª ed.). Edições Orion.

- Coleman, H., & Steele, W. (1999). *Experimentation and uncertainty analysis for engineers* (2nd ed.). John Wiley and Sons.
- Collazo, J., Porteiro, J., Patiño, D., & Granada, E. (2012). Numerical modelling of the combustion of densified wood under fixed-bed conditions. *Fuel*, 93, 149-159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.044>
- Comiti, J., Mauret, E., & Renaud, M. (2000). Mass transfer in fixed beds: Proposition of a generalized correlation based on an energetic criterion. *Chemical Engineering Science*, 55(22), 5545-5554. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00150-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00150-0)
- Costa, N. (2020). *O leito fluidizado como técnica de determinação de dados cinéticos e difusivos de combustão e sua aplicação a péletes de biomassa aditivados com glicerol* [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <https://hdl.handle.net/10216/128186>
- Darton, R., Lanauze, R., Davidson, J., & Harrison, D. (1977). Bubble growth due to coalescence in fluidized beds. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 55(4), 274-280.
- Davidson, J., & Harrison, D. (1963). *Fluidized particles*. Cambridge University Press.
- De Soete, G. (1976). *Aspects fondamentaux de la combustion en phase gazeuze*. Editions Technip.
- De Soete, G., & Feugier, A. (1976). *Aspects physiques et chimiques de la combustion en phase gazeuze*. Editions Technip.
- Decreto-Lei n.º 92/2019, de 10 de julho. Diário da República n.º 130/2019, Série I de 2019-07-10, páginas 3428 – 3442. Presidência do Conselho de Ministros. <https://data.dre.pt/eli/dec-lei/92/2019/07/10/p/dre/pt/html>
- Delgado, J. (2002). *Transferência de massa no escoamento de leitos fixos* [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <http://hdl.handle.net/10216/11269>
- Delgado, J., Serrano, J., López, F., & Acosta, F. (2001). Heat shock, mass-dependent germination, and seed yield as related components of fitness in *Cistus ladanifer*. *Environmental and Experimental Botany*, 46(1), 11-20. [https://doi.org/10.1016/S0098-8472\(01\)00076-4](https://doi.org/10.1016/S0098-8472(01)00076-4)
- Demirbas, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41(6), 633-646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)
- Demirbas, A. (2005a). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(2), 171-192. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>

- Demirbas, A. (2005b). Bioethanol from cellulosic materials: A renewable motor fuel from biomass. *Energy Sources*, 27, 327-337. <https://doi.org/10.1080/00908310390266643>
- Demirbas, M., Balat, M., & Balat, H. (2009). Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management*, 50(7), 1746-1760. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.03.013>
- Dennis, J., Lambert, R., Milne, A., Scott, S., & Hayhurst, A. (2005). The kinetics of combustion of chars derived from sewage sludge. *Fuel*, 84(2-3), 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.020>
- Direção Geral de Energia e Geologia. (2021). *Energia em números. Edição 2021*. DGEG. <https://www.dgeg.gov.pt/media/32skj5iv/dgeg-aen-2021e.pdf>
- Direção Geral de Energia e Geologia. (2022). *Energia em números. Edição 2022*. DGEG. <https://www.dgeg.gov.pt/media/zuffmfm4/dgeg-aen-2022e.pdf>
- Direção Nacional das Fileiras Florestais. (2010). *Culturas energéticas florestais – Primeira abordagem do levantamento da situação actual*. DNFF. <http://www2.icnf.pt/portal/florestas/fileiras/resource/doc/biom/biomass-gtce-jun10>
- Diretiva UE 2018/2001, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro de 2018 relativa à promoção da utilização de energia de fontes renováveis.
- Resolução do Conselho de Ministros nº53/2020. (2020). Plano Nacional Energia e Clima 2030 (PNEC 2030). Diário da República, 1ª série. DRE. <https://files.dre.pt/1s/2020/07/13300/0000200158.pdf>
- Duffy, N. (2012). *Investigation of biomass combustion in grate furnaces using CFD* [Tese de Doutoramento, Universidade Nacional da Irlanda]. Repositório NUI Galway. <http://hdl.handle.net/10379/3823>
- Durão, D., Ferrão, P., Gulyurtlu, I., & Heitor, M. (1990). Combustion kinetics of high-ash coals in fluidized beds. *Combustion and Flame*, 79(2), 162-174. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90041-O](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90041-O)
- EN 14774-2:2010 - Solid biofuels - Methods for the determination of moisture content - Oven dry method - Part 2: Total moisture - Simplified method.
- Energy Information Administration. (2021). *International Energy Outlook 2021 Narrative*. EIA. https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2021_Narrative.pdf
- Estabrook, G. (2006). Neither wild nor planted: Essential role of giesta (*Cytisus*, *Fabaceae*) in traditional agriculture of Beira Alta, Portugal, *Economic Botany*, 60, 307-320. <https://www.jstor.org/stable/4257139>
- European Commission. (2018). *Climate strategies & targets*. EC. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies_pt

- European Environment Agency. (2013). *EU achieves 20-20-20 climate targets, 55 % emissions cut by 2030 reachable with more efforts and policies*. EEA. <https://www.eea.europa.eu/highlights/eu-achieves-20-20-20>
- Faaij, A. (2006). Bio-energy in Europe: Changing technology choices. *Energy Policy*, 34(3), 322-342. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2004.03.026>
- Fabião, A., & Oliveira, A. (2006). *A Floresta em Portugal*. Texto de apoio às aulas das disciplinas de Silvicultura Geral e Silvicultura, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa. http://webpages.icav.up.pt/Pessoas/mccunha/Silvicultura/Aulas/dendrologia/forma%C3%A7%C3%B5es_florestais.pdf
- Ferreira, S., Monteiro, E., Brito, P., & Vilarinho, C. (2017). Biomass resources in Portugal: Current status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 1221-1235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.140>
- Ferreira, S., Moreira, N., & Monteiro, E. (2009). Bioenergy overview for Portugal. *Biomass and Bioenergy*, 33(11), 1567-1576. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.07.020>
- Ferrero, F., Lohren, C. Schmidt, B., Noll, M., & Malow, M. (2009). A mathematical model to predict the heating-up of large-scale wood pile. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 22(4), 439-448. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.02.009>
- Fogler, H. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (4th ed.). Prentice Hall.
- Frössling, N. (1938). The evaporation of falling drops. *Gerlands Beiträge zur Geophysik*, 52, 170-216.
- Fuentes, M., Nowakowski, D., Kubacki, M., Cove, J., Bridgeman, T., & Jones, J. (2008). Survey of influence of biomass mineral matter in thermochemical conversion of short rotation willow coppice. *Journal of the Energy Institute*, 81(4), 234-41. <https://doi.org/10.1179/014426008X370942>
- Gajewski, W., & Kosowska, M. (2005, novembro,16). *A study of the fragmentation of coal particles during fluidized-bed combustion*. [Comunicação oral]. Industrial Fluidization South Africa, África do Sul.
- Garcia, H. (2017). *A floresta em Portugal. Causas e consequências da expansão do eucalipto. Caso de estudo: O concelho de Torres Vedras* [Dissertação de Mestrado, Universidade Nova]. Repositório Universidade Nova. <http://hdl.handle.net/10362/26122>
- García, R., Pizarro, C., Álvarez, A., Lavín, A., & Bueno, J. (2015). Study of biomass combustion wastes. *Fuel*, 148, 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.079>
- Gaspar, M., Lousada, J., Rodrigues, J., Aguiar, A., & Almeida, M. (2009). Does selecting for improved growth affect wood quality of *Pinus pinaster* in Portugal?. *Forest Ecology and Management*, 258(2), 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2009.03.046>

- Gaydon, A., & Wolfhard, H. (1979). *Flames – their structure, radiation and temperature* (4th ed.). John Wiley & Sons.
- Godinho, P., Azevedo, A., & Rego, F. (2005). Carta da tipologia florestal de Portugal continental. *Silva Lusitana*, 13(1), 1-34. <http://marioloureiro.net/ciencia/biomass/tipologiaFlorestal.pdf>
- Gonçalves, J., Teixeira, P., & Carneiro, S. (2019). Valorizar o Pinheiro-bravo: a perspetiva de mercado. Centro PINUS. https://www.centropinus.org/files/upload/edicoes_tecnicas/edicao-mercado-digital.pdf
- González, N., Ribeiro, D., Fernandes, E., Nogueira, D., Conde, E., Moure, A., Vinardell, M., Mitjans, M., & Domínguez, H. (2013). Potential use of *Cytisus scoparius* extracts in topical applications for skin protection against oxidative damage. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 125, 83-89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2013.05.003>
- Grammelis, P. (2011). *Solid biofuels for energy - A lower greenhouse gas alternative*. Springer.
- Greenpro. (2004). *Bioenergia - manual sobre tecnologias, projecto e instalação*. Altener. http://www.moretti.agrarias.ufpr.br/eletrificacao_rural/livro_bioenergia_manual_sobre%20tecnologias_projetos_e_instalacoes_2004.pdf
- Grotkjær, T., Johansen, K., Jensen, A., & Glarborg, P. (2003). An experimental study of biomass ignition. *Fuel*, 82(7), 825-833. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00369-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00369-1)
- Grover, P., & Mishra, S. (1996). Biomass briquetting: Technology and practices. Regional wood energy development programme in Asia. <http://leehite.org/biomass/documents/Biomass%20Briquetting%20Technology%20and%20Practices%20FAO.pdf>
- Guedes de Carvalho, J., & Alves, M. (1999). Mass transfer and dispersion around active sphere buried in a packed bed. *AIChE Journal*, 45(12), 2495-2502. <https://doi.org/10.1002/aic.690451205>
- Guedes de Carvalho, J., Pinto, A., & Pinho, C. (1991). Mass transfer around carbon particles burning in fluidised beds. *Chemical Engineering Research and Design*, 69, 63-70.
- Guerreiro, O. (2018). Inclusion of *Cistus ladanifer* in ruminant diets: An approach to improve the nutritional value of edible fats [Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa]. Repositório da Universidade de Lisboa. <http://hdl.handle.net/10400.5/15786>
- Hansen, M., Jein, A., Hayes, H., & Bateman, P. (2009). *English handbook for wood pellet combustion*. European Biomass Industry Association.
- Hayhurst, A., & Parmar, M. (1998). Does solid carbon burn in oxygen to give the gaseous intermediate CO or produce CO₂ directly? Some experiments in a hot bed of sand fluidized by air. *Chemical Engineering Science*, 53(3), 427-438. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00334-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00334-5)

- Hernández, J., Lapuerta, M., Monedero, E., & Pazo, A. (2018). Biomass quality in power plants: Technical and economical implications. *Renewable Energy*, 115, 908-916. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.026>
- Holman, J. (2012). *Experimental methods for engineers* (8th ed.). McGraw-Hill.
- Hovmand, S., Freedman, W., & Davidson, J. (1971). Chemical Reaction in a pilot scale fluidized bed. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 49, 149-162.
- Huang, H., Gao, Y., Chen, H., Wu, Y., Wang, J., Yu, C., Li, J., & Zou, C. (2022). Biomass briquette fuel, boiler types and pollutant emissions of industrial biomass boiler: A review. *Particuology*, 77, 79-90. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.08.016>
- Hupa, M., Karlström, O., & Vainio, E. (2017). Biomass combustion technology development - It is all about chemical details. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1), 113-134. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.152>
- Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas. (2019). 6^o Inventário florestal nacional 2015 - Relatório final. ICNF. <https://www.icnf.pt/api/file/doc/5b9b8e9a51fd0792>
- International Energy Agency. (2021). *Key world energy statistics 2021*. IEA. <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>
- International Energy Agency. (2022). *Data and statistics*. IEA. <https://www.iea.org/data-and-statistics>
- Jakubowski, M. (2022). Cultivation potential and uses of paulowia wood: A review. *Forests*, 13, 668-683. <https://doi.org/10.3390/f13050668>
- Jancauskas, A., & Buinevicius, K. (2020). Grate-firing boilers grate movement impact onto NO_x, SO₂ emissions. *Mechanika*, 26(6), 503-510. <http://dx.doi.org/10.5755/j01.mech.26.6.26034>
- Jenkins, B., Baxter, L., & Miles, T. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1-3), 17-46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
- Jing, Q., Lou, H., Mo, L., & Zheng, X. (2006). Comparative study between fluidized bed and fixed bed reactors in methane reforming with CO₂ and O₂ to produce syngas. *Energy Conversion and Management*, 47(4), 459-469. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.05.006>
- Johansson, R., Thunman, H., & Leckner, B. (2007). Influence of intraparticle gradients in modeling of fixed bed combustion. *Combustion and Flame*, 149(1-2), 49-62. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.12.009>
- Jones, J., Darvell, L., Bridgeman, T., Pourkashanian, M., & Williams, A. (2007). An investigation of the thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 3(2), 1955-1963. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.093>
- Jones, J., Saddawi, A., Dooley, B., Mitchell, E., Werner, J., Waldron, D., Weatherstone, S., & Williams, A. (2015). Low temperature ignition of biomass. *Fuel Processing Technology*, 134, 372-377. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.019>

- Jung, K., & La Nauze, R. (1983). *Sherwood numbers for burning particles in fluidized beds*. Fourth International Conference on Fluidization, Japan.
- Jung, K., & Stanmore, B. (1980). Fluidized bed combustion of wet brown coal. *Fuel*, 59(2), 74-80. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90045-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90045-9)
- Kaliyan, N., & Morey, R. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 337-359. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.005>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Kanury, A. (1975). *Introduction to combustion phenomena*. Gordon and Breach Science Publishers.
- Khajeh, S., Aboosadi, Z., & Honarvar, B. (2014). A comparative study between operability of fluidized-bed and fixed-bed reactors to produce synthesis gas through tri-reforming. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 19, 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.05.005>
- Khan, A., Jong, W., Jansens, P., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 21-50. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>
- Khor, A., Ryu, C., Yang, Y., Sharifi, V., & Swithenbank, J. (2007). Straw combustion in a fixed bed combustor. *Fuel*, 86(1-2), 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.006>
- Kipnetich, P., Kiplimo, R., Tanui, J., & Chisale, P. (2022). Optimization of combustion parameters of carbonized rice husk briquettes in a fixed bed using RSM technique. *Renewable Energy*, 198, 61-74. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.07.130>
- Klass, D. (1998). *Biomass for renewable energy, fuels, and chemical*. Academic Press.
- Klinzing, G. (1981). *Gas-solid transport*. McGraw-Hill Book Company.
- Komatina, M., Manovic, V., & Dakic, D. (2006). An experimental study of temperature of burning coal particle in fluidized bed. *Energy & Fuels*, 20(1), 114-119. <https://doi.org/10.1021/ef050222o>
- Koornneef, J., Junginger, M., & Faaij, A. (2007). Development of fluidized bed combustion - An overview of trends, performance and cost. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(1), 19-55. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.07.001>
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). *Fluidization engineering* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
- La Nauze, R., Jung, K., & Kastl, J. (1984). Mass transfer to large particles in fluidised beds of smaller particles. *Chemical Engineering Science*, 39(11), 1623-1633. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)80089-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(84)80089-5)

- Lackner, M., Palotás, A., & Winter, F. (2013). *Combustion - From basics to applications*. Wiley-VCH.
- Lanfrey, P., Kuzeljevic, Z., & Dudukovic, M. (2010). Tortuosity model for fixed beds randomly packed with identical particles. *Chemical Engineering Science*, 65(5), 1891-1896. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.11.011>
- Le Maitre, D., Gaertner, M., Marchante, E., Ens, E., Holmes, P., Pauchard, A., O'Farrell, P., Rogers, A., Blanchard, R., Blignaut, J., & Richardson, D. (2011). Impacts of invasive Australian acacias: implications for management and restoration. *Diversity and Distributions*, 17, 1015-1029. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4642.2011.00816.x>
- Lee, S., Speight, J., & Loyalka, S. (2007). *Handbook of alternative fuel technologies*. Taylor & Francis Group. <http://www.liu.umd.edu/files/Handbook%20of%20Alternative%20Fuel%20Technologies.pdf>
- Li, L., Duan, L., Tong, S., & Anthony, E. (2019). Combustion characteristics of lignite char in a fluidized bed under O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/H₂O atmosphere. *Fuel Processing Technology*, 186, 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.007>
- Liang, L., Sun, R., Fei, J., Wu, S., Liu, X., Dai, K., & Yao, N. (2008). Experimental study on effects of moisture content on combustion characteristics of simulated municipal solid wastes in a fixed bed. *Bioresource Technology*, 99(15), 7238-7246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.061>
- Lin, P., Ji, J., Luo, Y., & Wang, Y. (2009). A non-isothermal integrated model of coal-fired traveling grate boilers. *Applied Thermal Engineering*, 29(1-15), 3224-3234. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.04.028>
- Litoun, D., Ryabov, G., & Pchelincev, A. (2019). Fragmentation of biomass particles in fixed and fluidized bed combustion and gasification. *Journal of Physics*, 1261, 12-21. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1261/1/012021>
- Loo, S., & Koppejan, J. (2008). *The handbook of biomass combustion and co-firing* (2nd ed). Earthscan. <https://doi.org/10.4324/9781849773041>
- Lorenzo P., González L., & Reigosa M. (2010). The genus *Acacia* as invader: The characteristic case of *Acacia dealbata* Link in Europe. *Annals of Forest Science*, 67, 101-112. <https://doi.org/10.1051/forest/2009082>
- Lorenzo, P., Pérez, A., Reigosa, M., & González, L. (2011). Allelopathic interference of invasive *Acacia dealbata* Link on the physiological parameters of native understory species. *Plant Ecology*, 212, 403-412. <https://doi.org/10.1007/s11258-010-9831-9>
- Mahmoudi, A., Markovic, M., Peters, B., & Brem, G. (2015). An experimental and numerical study of wood combustion in a fixed bed using Euler-Lagrange approach (XDEM). *Fuel*, 150, 573-582. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.008>

- Mani, S., Tabil, L., & Sokhansanj, S. (2006). Specific energy requirement for compacting corn stover. *Bioresource Technology*, 97(12), 1420-1426. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.06.019>
- Marchante, H. (2001). *Invasão dos ecossistemas dunares portugueses por Acacia: Uma ameaça para a biodiversidade nativa* [Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra]. Repositório Científico da Universidade de Coimbra. <http://hdl.handle.net/10316/13460>
- Marchante, H., Morais, M., Freitas, H., & Marchante, E. (2014). *Guia prático para identificação de plantas invasoras em Portugal*. Imprensa da Universidade de Coimbra. <http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0786-3>
- Marques, E. (2019). *Caracterização do potencial energético de culturas arbustivas, herbáceas e gramíneas* [Tese de Doutoramento, Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <https://hdl.handle.net/10216/121798>
- Marques, E., Ferreira, T., Pereira, C., Paiva, J., & Pinho, C. (2019). Analysis of kinetic and diffusive data from the combustion of char pellets made with hybrid mixtures. *Energy*, 181, 1179-1188. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.188>
- Marzoug, H., Romdhane, M., Lebrihi, H., Mathieu, F., Couderc, F., Abderraba, M., Khouja, M., & Bouajila, J. (2011). *Eucalyptus oleosa* essential oils: Chemical composition and antimicrobial and antioxidant activities of the oils from different plant parts (stems, leaves, flowers and fruits). *Molecules*, 16, 1695-1709. <https://doi.org/10.3390/molecules16021695>
- Mateus, S., Ferreira, V., Sanches, A., Resende, P., & Pinho, C. (2021). Determination of combustion kinetic data of some agricultural wastes from the Galicia-Northern Portugal euroregion. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 3091-3107. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01227-7>
- McGowan, T., Bulpitt, W., Brown, M., & Wash, J. (2009). *Biomass and alternate fuel systems - An engineering and economic guide*. Wiley.
- McKendry, P. (2002a). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- McKendry, P. (2002b). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83(1), 47-54. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)
- Memmott, J., Fowler, S., Paynter, Q., Sheppard, A., & Syrett, P. (2000). The invertebrate fauna on broom, *Cytisus scoparius*, in two native and two exotic habitats. *Acta Oecologica*, 21(3), 213-222. [https://doi.org/10.1016/S1146-609X\(00\)00124-7](https://doi.org/10.1016/S1146-609X(00)00124-7)
- Menor, L., Soto, A., Catalán, E., Segura, C., Carretero, A., & Micol, V. (2013). Correlation between the antibacterial activity and the composition of extracts derived from various Spanish *Cistus* species. *Food and Chemical Toxicology*, 55, 313-322. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.01.006>

- Molino, A., Nanna, F., & Villone, A. (2014). Characterization of biomasses in the southern Italy regions for their use in thermal processes. *Applied Energy*, 131, 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.013>
- Monteiro, E., Mantha, V., & Rouboa, A. (2012). Portuguese pellets market: Analysis of the production and utilization constrains. *Energy Policy*, 42, 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.11.056>
- Morais, M., Marchante, E., & Marchante, H. (2017). Big troubles are already here: Risk assessment protocol shows high risk of many alien plants present in Portugal. *Journal for Nature Conservation*, 35, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jnc.2016.11.001>
- Moreira, D., Ferreira, V., Resende, P., & Pinho, C. (2020). Determination of kinetic data through the fluidized bed combustion of chars made from vine and kiwi pruning wastes. *Energy Reports*, 6, 615-619. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.09.035>
- Moreira, N. (2007). *Caracterização da combustão de carvões vegetais em leito fluidizado* [Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Repositório aberto da Universidade do Porto. <http://hdl.handle.net/10216/12817>
- Morin, M., Pécate, S., & Hémati, M. (2018). Kinetic study of biomass char combustion in a low temperature fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 331, 265-277. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.063>
- Mota, O., & Campos, J. (1995). Combustion of coke with high ash content in fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, 50(3), 433-439. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00242-J](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00242-J)
- Mota, O., Pinto, A., & Campos, J. (1994). Fluidised-bed combustion of a charge of coke with a wide distribution of particles sizes. *Chemical Engineering Science*, 49(8), 1097-1105. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)85082-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)85082-8)
- Muazu, R., Borrión, A., & Stegemann, J. (2017). Life cycle assessment of biomass densification systems. *Biomass and Bioenergy*, 107, 384-397. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.026>
- Navigator. (2020). The Newsletter. Conhecer o eucalipto. Do imaginário florestal coletivo ao desenvolvimento ambiental, social e económico do país. http://www.thenavigatorcompany.com/var/ezdemo_site/storage/original/application/a5eb5d7c3491f0ef009d7bcde3c80958.pdf
- Neves, D. (2007). *Reacções heterogéneas de gasificação de carbonizados em leito fluidizado* [Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro]. Repositório Institucional da Universidade de Aveiro. <http://hdl.handle.net/10773/543>
- Novo, C. (2009). *Cozimento e branqueamento da pasta kraft da Paulownia* [Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro]. Repositório Institucional da Universidade de Aveiro. <http://hdl.handle.net/10773/3117>

- Nunes, L., Casau, M., & Dias, M. (2021). Portuguese wood pellets market: Organization, production and consumption analysis. *Resources*, 10(12), 130-154. <https://doi.org/10.3390/resources10120130>
- Nunes, L., Matias, J., & Catalão, J. (2013). Energy recovery from cork industrial waste: Production and characterisation of cork pellets. *Fuel*, 113, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.052>
- Nussbaumer, T. (2003). Combustion and co-combustion of biomass: Fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. *Energy and Fuels*, 17(6), 1510-1521. <https://doi.org/10.1021/ef030031q>
- Obernberger, I. (1998). Decentralized biomass combustion: State of the art and future development. *Biomass and Bioenergy*, 14(1), 33-56. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00034-2)
- Obernberger, I., & Thek, G. (2004). Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior. *Biomass and Bioenergy*, 27(6), 653-669. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.07.006>
- Obernberger, I., & Thek, G. (2010). *The pellet handbook - The production and thermal utilization of biomass pellets*. Earthscan.
- Oka, S. (2004). *Fluidized bed combustion*. Marcel Dekker, Inc.
- Okekunle, P., Itabiyi, O., Adetola, S., Alayande, I., Ogundiran, H., & Odeh, K. (2016). Biofuel production by pyrolysis of cassava peel in a fixed bed reactor. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 17(1), 57-65. <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2017018176>
- Paiva, J. (2009). Estufa solar para a bioenergia. <http://bioestufasolar.blogspot.pt>
- Paiva, J. (2001). *Influência da granulometria das partículas sobre o comportamento hidrodinâmico de leitos fluidizados* [Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra]. Repositório Científico da Universidade de Coimbra. <http://hdl.handle.net/10316/2130>
- Pan, M., Lei, Q., & Zhang, H. (2020). Prediction and confirmation of active ingredients in *Eucalyptus globulus* Labill leaves. *Industrial Crops & Products*, 154, 112631. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112631>
- Patón, D., Azocar, P., & Tovar, J. (1998). Growth and productivity in forage biomass in relation to the age assessed by dendrochronology in the evergreen shrub *Cistus ladanifer* (L.) using different regression models. *Journal of Arid Environments*, 38(2), 221-235. <https://doi.org/10.1006/jare.1997.0328>
- Pereira, C. (2012). *Queima de biomassa de origem nacional em leito fluidizado borbulhante* [Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <https://hdl.handle.net/10216/72679>

- Pereira, C., & Pinho, C. (2013). Determination of fluidized bed combustion kinetic and diffusive data of four wood chars from the central region of Portugal. *Energy Fuels*, 27(12), 7521-7530. <https://doi.org/10.1021/ef4017834>
- Pereira, C., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.072>
- Pereira, C., & Pinho, C. (2015). Analysis of the fluidized bed combustion behavior of *Quercus ilex* char. *Applied Thermal Engineering*, 81, 346-352. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.055>
- Pereira, C., Marques, E., Paiva, J., & Pinho, C. (2013, novembro, 3). *Cistus ladanifer shrub - Some combustion data from pelletized samples: A small contribution to energy sustainability* [Comunicação oral]. COBEM 2013 - 22nd International Congress of Mechanical Engineering, Ribeirão Preto, Brazil.
- Pereira, O., Silva, A., Domingues, M., & Cardoso, S. (2012). Identification of phenolic constituents of *Cytisus multiflorus*. *Food Chemistry*, 131(2), 652-659. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.045>
- Pilão, R. (2002). *Estudo da explosão do pó de cortiça* [Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <http://hdl.handle.net/10216/13000>
- Pinho, C. (1984). *Combustão de coque em leito fluidizado: Recolha de dados cinéticos à escala laboratorial* [Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <http://hdl.handle.net/10216/12633>
- Pinho, C. (2006). Fragmentation on batches of coke or char particles during fluidized bed combustion. *Chemical Engineering Journal*, 115(3), 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.10.001>
- Pinho, C. (2011). *Sebenta de combustão*. Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Pinho, C. (2012). The positive displacement method for calibration of gas flow meters. The influence of gas compressibility. *Applied Thermal Engineering*, 41, 111-115. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.12.012>
- Pinho, C., & Guedes de Carvalho, J. (1984). The combustion of coke particles in a fluidised bed. Some aspects of kinetic data collection. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 87, 77-84.
- Pinho, C., Ferreira, T., Marques, E., Almeida, D., Pereira, C., & Paiva, J. M. (2014). Steady state fixed bed combustion of wood pellets. A simple theoretical model. *Thermal Engineering*, 13, 59-66. <https://revistas.ufpr.br/reterm/article/view/62097/36445>

- Porteiro, J., Patiño, D., Collazo, J., Granada, E., Moran, J., & Miguez, J. (2010). Experimental analysis of the ignition front propagation of several biomass fuels in a fixed-bed combustor. *Fuel*, 89, 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.024>
- Pradhan, P., Mahajani, S., & Arora, A. (2018). Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review. *Fuel Processing Technology*, 181, 215-232. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.021>
- Prévosto, B., Robert, A., & Coquillard, P. (2004). Development of *Cytisus scoparius* L. at stand and individual level in a mid-elevation mountain of the French Massif Central. *Acta Oecologica*, 25(1-2), 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.actao.2003.11.005>
- Prins, W., Casteleijn, T., Draijer, W., & Swaaij, W. (1985). Mass transfer from a freely moving single sphere to the dense phase of a gas fluidized bed of insert particles. *Chemical Engineering Science*, 40(3), 481-497. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85109-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85109-5)
- Quaak, P., Knoef, H., & Stassen, H. (1999). *Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies*. The World Bank. <https://doi.org/10.1596/0-8213-4335-1>
- Rabier, F., Temmerman, M., Böhm, T., Hartmann, H., Jensen, P., Rathbauer, J., Carrasco, J., & Fernández, M. (2006). Particle density determination of pellets and briquettes. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 954-963. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.006>
- Raja, S., Ahamed, K., Kumar, V., Mukherjee, K., Bandyopadhyay, A., & Mukherjee, K. (2007). Antioxidant effect of *Cytisus scoparius* against carbon tetrachloride treated liver injury in rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 109(1), 41-47. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.06.012>
- Ramos, M., Rangel, N., & Pinho, C. (2012). Fluidized-bed combustion of selected wood chars from the semi-arid northeastern region of Brazil. *Energy and Fuels*, 26, 400-406. <https://doi.org/10.1021/ef201354f>
- Rangel, N., & Pinho, C. (2009). Considerations on experimental studies of vegetable char combustion in fluidized bed. *International Journal for a Clean Environment*, 10(1-4), 203-215. <https://doi.org/10.1615/InterJenerCleanEnv.2011002039>
- Rangel, N., & Pinho, C. (2010). Fragmentation effect on batches of pine wood char burning in a fluidized bed. *Energy and Fuels*, 24, 318-323. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef900806z>
- Rangel, N., & Pinho, C. (2011). Kinetic and diffusive data from batch combustion of wood chars in fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 35(10), 4124-4133. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.020>
- Raposo, M., Gomes, C., & Nunes, L. (2021). Evaluation of species invasiveness: A case study with *Acacia dealbata* Link on the slopes of Cabeça (Seia-Portugal). *Sustainability*, 13(20), 11233. <https://doi.org/10.3390/su132011233>

- Rodríguez, M., Oria-de-Rueda, J., & Pinto, P. (2013). Post-fire fungal succession in a Mediterranean ecosystem dominated by *Cistus ladanifer* L. *Forest Ecology and Management*, 289, 48-57. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2012.10.009>
- Roscoe, J., Kwiatkowski, A., & Harrison, D. (1980). The temperature of coke particles in fluidised combustor. *Trans. Inst. Chem. Engrs*, 58, 69-72.
- Ross, I. (1979). *The Efficiency of fluidized bed combustion* [Tese de Doutorado, Universidade de Cambridge].
- Ross, I., & Davidson, J. (1982). The combustion of carbon particles in a fluidised bed. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 60, 108-114.
- Ross, I., Patel, M., & Davidson, J. (1981). The temperature of burning carbon particles in fluidised beds. *Trans IchemE*, 59, 83-88.
- Ryu, C., Yang, Y., Khor, A., Yates, N., Sharifi, V., & Swithenbank, J. (2006). Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments-fuel type, equivalence ratio and particle size. *Fuel*, 85(7-8), 1039-1046. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.019>
- Safar, M., Lin, B., Chen, W., Langauer, D., Chang, J., Raclavska, H., Pétrissans, A., Rousset, P., & Pétrissans, M. (2019). Catalytic effects of potassium on biomass pyrolysis, combustion and torrefaction. *Applied Energy*, 235, 346-355. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.065>
- Saidur, R., Abdelaziz, E., Demirbas, A., Hossain, M., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262-2289. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- Salinero, J., Barea, A., Cano, D., & Leckner, B. (2017). The effect of using thermocouples on the char particle combustion in a fluidized bed reactor. *Fuel*, 207, 615-624. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.085>
- Salinero, J., Gómez-Barea, A., Fuentes-Cano, D., & Leckner, B. (2018). Measurement and theoretical prediction of char temperature oscillation during fluidized bed combustion. *Combustion and Flame*, 192, 190-204. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.02.005>
- Salinero, J., Gómez-Barea, A., Tripiñana, A., & Leckner, B. (2016). Measurement of char surface temperature in a fluidized bed combustor using pyrometry with digital camera. *Chemical Engineering Journal*, 288, 441-450. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.098>
- Santos, E. (2007). *Potencial de utilização de Cistus ladanifer L. na vegetalização de áreas mineiras* [Dissertação de Mestrado, Universidade do Algarve]. Repositório da Universidade do Algarve. <http://hdl.handle.net/10400.1/1798>
- Santos, F., & Junior, L. (2008). Experimental aspects of biomass fuels in a bubbling fluidized bed combustor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(9-10), 1541-1549. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.07.004>

- Sanz, F., Latour, S., Neves, M., Bastet, E., Pischedda, D., Pineiro, G., Gauthier, T., Lesbats, J., Plantier, C., Marques, A., Lanvin, J., Santos, J., Touza, M., Pedras, F., Parrot, J., Reuling, D., & Faria, C. (2007). *Aplicações industriais do pinheiro bravo*. <http://www.cismadeira.com/castelan/downloads/l.aplicacionespinasterpt.pdf>
- Scala, F., & Chirone, R. (2004). Fluidized bed combustion of alternative solid fuels. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28(7), 691-699. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2003.12.005>
- Scala, F., & Chirone, R. (2010). Fluidized bed combustion of single coal char particles at high CO₂ concentration. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 902-906. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.059>
- Scala, F., & Salatino, P. (2002). Modeling fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels. *Chemical Engineering Science*, 57(7), 1175-1196. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00004-0)
- Scala, F., Chirone, R., & Salatino, P. (2003). The influence of fine char particles burnout on bed agglomeration during the fluidized bed combustion of a biomass fuel. *Fuel Processing Technology*, 84(1-3), 229-241. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00108-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00108-5)
- Scala, F., Chirone, R., & Salatino, P. (2006). Combustion and attrition of biomass chars in a fluidized bed. *Energy Fuels*, 20(1), 91-102. <https://doi.org/10.1021/ef050102g>
- Scala, F., Salatino, P., & Chirone, R. (2000). Fluidized bed combustion of a biomass char (*Robinia pseudoacacia*). *Energy Fuels*, 14(4), 781-790. <https://doi.org/10.1021/ef9901701>
- Seoane, P., Reinoso, B., Moure, A., & Domínguez, H. (2020). Potential of *Paulownia sp.* for biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 155, 112739. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112739>
- Serralves (2022). Flora - *Eucalyptus globulus* Labill. <http://sig.serralves.pt/pt/flora/detalhe.php?id=343>
- Shah, M., Deng, L., Bennadji, H., & Fisher, M. (2015). Pyrolysis of potassium-doped wood at the centimeter and submillimeter scales. *Energy&Fuels*, 29, 7350-7357. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01776>
- Shen, Y., Wang, J., Ge, X., & Chen, M. (2016). By-products recycling for syngas cleanup in biomass pyrolysis - An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 1246-1268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.077>
- Sheppard A., Shaw R., & Sforza R. (2006). Top 20 environmental weeds for classical biological control in Europe: A review of opportunities, regulations and other barriers to adoption. *Weed Research*, 46(2), 93-117. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3180.2006.00497.x>
- Shrestha, A., Mustafa, A., Htike, M., You, V., & Kakinaka, M. (2022). Evolution of energy mix in emerging countries: Modern renewable energy, traditional renewable energy, and non-renewable energy. *Renewable Energy*, 199, 419-432. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.018>

- Tabarés, J., Ortiz, L., Granada, E., & Viar, F. (2000). Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes), *Fuel*, 79(10), 1229-1237. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00256-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00256-2)
- Talavera, S., Gibbs, P., & Herrera, J. (1993). Reproductive biology of *Cistus ladanifer* (Cistaceae). *Plant Systematics and Evolution*, 186, 123-134. <https://doi.org/10.1007/BF00940792>
- Tanui, J., Kioni, P., Mirre, T., Nowitzki, M., & Karuri, N. (2020). The influence of particle packing density on wood combustion in a fixed bed under oxy-fuel conditions. *Energy*, 194, 116863. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116863>
- Thunman, H., & Leckner, B. (2001). Ignition and propagation of a reaction front in cross-current bed combustion of wet biofuels. *Fuel*, 80(4), 473-481. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00127-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00127-7)
- Tognotti, L., Petarca, L., & Zanelli, S. (1989). Spontaneous combustion in beds of cool particles. *Symposium on combustion*, 22(1), 201-210. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(89\)80026-8](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80026-8)
- Tomé, N. (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]. Repositório Aberto da Universidade do Porto. <http://hdl.handle.net/10216/61546>
- Tomé, N., Rangel, N., & Pinho, C. (2012, março, 28). *Temperature of wood char particles burning in a fluidized bed reactor* [Comunicação oral]. International Conference on Renewable Energies and Power Quality, Santiago de Compostela, Espanha.
- Tomé, N., Rangel, N., & Pinho, C. (2013). Reactivity of biomass chars from Mozambique in a fluidized bed combustor. *International Review of Chemical Engineering*, 5(2), 121-125.
- Tomeczek, J. (1979). *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 57, 215.
- Torrent, J., Gómez, Á., Arogón, E., Olmedo, C., & Pejic, L. (2012). Determination of the risk of self-ignition of coals and biomass materials. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214, 230-235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.086>
- Tsukada, M., Yamada, H., & Kamiya, H. (2003). Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures. *Advanced Powder Technology*, 14(6), 707-717. <https://doi.org/10.1163/15685520360731990>
- Tumuluru, J., Wright, C., Kenny, K., & Hess, J. (2010). *A review on biomass densification technologies for energy application*. Idaho National Laboratory.
- Turns, S. (2000). *An introduction to combustion: Concepts and applications* (2nd ed.). McGraw Hill.
- United Nations Climate Change. (2022). *The Paris agreement*. UNCC. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>

- Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. (2022). Jardim botânico, *Pinus pinaster*. UTAD. https://jb.utad.pt/especie/Pinus_pinaster
- Urciuolo, M., Solimene, R., Chirone, R., & Salatino, P. (2012). Fluidized bed combustion and fragmentation of wet sewage sludge. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 43, 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.03.019>
- Van der Lans R., Pedersen, L., Jense, A., Glarborg, P., & Dam-Johansen, K. (2000). Modelling and experiments of straw combustion in a grate furnace. *Biomass and Bioenergy*, 19(3), 199-208. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00033-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00033-7)
- Varunkumar, S., Rajan, N., & Mukunda, H. (2011). Single particle and packed bed combustion in modern gasifier stoves - density effects. *Combustion Science and Technology*, 183, 1147-1163. <https://doi.org/10.1080/00102202.2011.576658>
- Verma, V., Bram, S., Delattin, F., & Ruyck, J. (2013). Real life performance of domestic pellet boiler technologies as a function of operational loads: A case study of Belgium. *Applied Energy*, 101, 357-362. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.017>
- Wadell, H. (1933). Sphericity and roundness of rock particles. *The Journal of Geology*, 41(3), 310-331. <http://www.jstor.org/stable/30058841>
- Wang, H., Duan, J., Zhang, P., Cheng, Y., Wu, J., & Wang, G. (2013). Microsatellite markers in *Paulownia kawakamii* (Scrophulariaceae) and cross-amplification in other *Paulownia* species. *Genetics and Molecular Research*, 12(3), 3750-3754. <http://dx.doi.org/10.4238/2013.September.19.6>
- Wang, Y., Qiu, X., Niu, X., Zhou, Z., Duan, Y., & Duan, L. (2022). Particulate matter formation mechanism in pressurized fluidized bed combustion of various solid fuels. *Journal of the Energy Institute*, 105, 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.08.010>
- Warnecke, R. (2000). Gasification of biomass: Comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier. *Biomass and Bioenergy*, 18(6), 489-497. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00009-X)
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E., Ogata, T., & Siagi, Z. (2000). Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(1), 1-27. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(99\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(99)00005-2)
- Williams, A., Pourkashanian, M., & Jones, L. (2000). The combustion of coal and some other solid fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*. 28(2), 2141-2162. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(00\)80624-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80624-4)
- Wornat, M., Hurt, R., Yang, N., & Headley, T. (1995). Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion. *Combustion and Flame*, 100(1-2), 131-143. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00055-W](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00055-W)
- Xia, Z., Shan, P., Chen, C., Du, H., Huang, J., & Bai, L. (2020). A two-fluid model simulation of an industrial moving grate waste incinerator. *Waste Management*, 104, 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.016>

- Xu, M., Zhu, X., Li, X., Hu, Z., Huang, Y., Xia, A., & Yao, H. (2021). Investigation of the combustion behaviors and kinetic modelling of municipal solid waste char under isothermal conditions using a micro-fluidized bed. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105974. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105984>
- Yi, B., Yuan, Q., Cao, H., Niu, W., Wang, M., Zhu, Y., & Yan, S. (2018). Effect of alkali and alkaline earth metal species on the combustion characteristics of cattle manures. *RSC Advances*, 8, 11705-11713. <https://doi.org/10.1039/C8RA00965A>
- Yin, C., Rosendahl, L., & Kær, S. (2008). Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 725-754. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.05.002>
- Zabetakis, M. (1965). *Flammability characteristics of combustible gases and vapors*. U.S Dept of the Interior.
- Zang, G., Jia, J., Shi, Y., Sharma, T., & Ratner, A. (2019). Modeling and economic analysis of waste tire gasification in fluidized and fixed bed gasifiers. *Waste Management*, 89, 201-211. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.070>
- Zhang, H., Cen, K., Yan, J., & Ni, M. (2002). The fragmentation of coal particles during the coal combustion in a fluidized bed. *Fuel*, 81(14), 1835-1840. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00111-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00111-4)
- Zhang, R., Lei, K., Ye, B., Cao, J., & Liu, D. (2018). Effects of alkali and alkaline earth metal species on the combustion characteristics of single particles from pine sawdust and bituminous coal. *Bioresource Technology*, 268, 278-285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.145>
- Zhang, S., Xiao, R., & Zheng, W. (2014). Comparative study between fluidized-bed and fixed-bed operation modes in pressurized chemical looping combustion of coal. *Applied Energy*, 130, 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.05.049>
- Zhou, H., Jensen, A., Glarborg, P., Jensen, P., & Kavaliauskas, A. (2005). Numerical modelling of straw combustion in a fixed bed. *Fuel*, 84(4), 389-403. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.09.020>
- Zhu, H., Chao, J., Lu, Y., & Xiong, G. (1986). *Paulownia in China: Cultivation and utilization*. Chinese Academy of forestry. Asian Network for Biological Sciences and International Development Research Centre.
- Zuazo, V., Bocanegra, J., Torres, F., Pleguezuelo, C., & Martínez, J. (2013). Biomass yield potential of *Paulownia* trees in a semi-arid mediterranean environment (S Spain). *International Journal of Renewable Energy Research*, 3(4), 789-793. <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/148267>

APÊNDICE A - CALIBRAÇÕES

Durante o decorrer do presente trabalho foi necessário proceder à calibração do medidor de placa-orifício, utilizado na medição do caudal de ar durante os ensaios de combustão, e do analisador de dióxido de carbono. Para tal, foram previamente calibrados dois rotâmetros.

A.1 Calibração dos rotâmetros

Os rotâmetros utilizados na medição do caudal mássico de azoto e de dióxido de carbono foram, respetivamente, o 2D150 e o 2B150, da marca *KDG*, com flutuador de rubi.

Estes dispositivos foram calibrados pelo método do deslocamento positivo, recorrendo a uma instalação experimental já existente (Pereira, 2012). Este processo de calibração consiste na introdução de um determinado gás num reservatório que se encontra cheio de água; assim, por força da introdução do gás no reservatório, a água é empurrada para fora. Através da pesagem da massa de água que saiu do reservatório, num determinado intervalo de tempo, é possível determinar o respetivo caudal mássico médio nesse intervalo. Posteriormente é calculado o caudal de gás introduzido no reservatório, uma vez que o caudal volúmico de gás introduzido é igual ao caudal volúmico de água que saiu (Pinho, 2012).

A calibração dos rotâmetros consistiu na determinação do caudal mássico de dióxido de carbono e de azoto que correspondia a cada posição do flutuador do respetivo rotâmetro. Na Figura A.1 encontra-se representada a instalação utilizada na calibração dos rotâmetros.

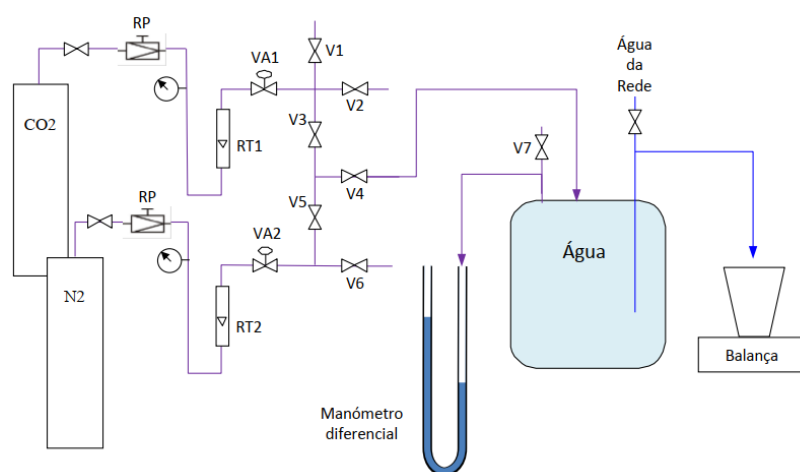


Figura A.1 - Esquema da instalação experimental utilizada na calibração dos rotâmetros (Pereira, 2012).

A instalação experimental era constituída por dois reservatórios, um de CO₂ e o outro de N₂, que se encontravam ligados, quando necessário e alternadamente, a um depósito de água e à atmosfera. O reservatório continha uma tubagem em “T”, que permitia tanto o enchimento com água da rede, como a saída da água para o recipiente utilizado no processo de calibração. Este último, encontrava-se, ainda, ligado a um manómetro diferencial de coluna de água, através de uma toma de pressão.

No início de cada ensaio de calibração, o depósito era completamente cheio de água. De seguida, ajustava-se a posição do flutuador do rotâmetro, sendo o acerto realizado por uma válvula de agulha. Através de uma válvula redutora, a pressão na linha de alimentação era regulada para 1 bar de pressão relativa e, durante este procedimento, o CO₂ ou o N₂, conforme o rotâmetro que estava a ser calibrado, eram encaminhados para a atmosfera. Nesse momento a instalação encontrava-se pronta para o início do ensaio; deste modo, o gás era encaminhado para o depósito e a água lá contida começava a sair, sendo encaminhada para um recipiente secundário. Rapidamente, a água era dirigida para um recipiente previamente pesado e, simultaneamente, era iniciada a contagem do tempo com um cronómetro. Durante o ensaio eram realizadas leituras consecutivas de pressão no manómetro de coluna de água.

O ensaio terminava com a paragem da contagem do tempo e com o encaminhamento da água, novamente, para o recipiente secundário. De seguida, o CO₂ ou o N₂ eram, de novo, encaminhados para a atmosfera. A temperatura ambiente e a pressão atmosférica eram também registadas no final de cada ensaio.

O recipiente que captava a água era posteriormente pesado e preparado para um novo ensaio. A calibração de cada posição do flutuador era repetida no mínimo 3 vezes. Depois de realizados os ensaios foram obtidas as curvas de calibração de ambos os rotâmetros.

O caudal volúmico de água foi calculado recorrendo à seguinte equação:

$$\dot{V}_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{\Delta t \rho_{\text{água}}} \quad (\text{A.1})$$

onde $m_{\text{água}}$ representa a massa de água recolhida no ensaio, Δt o intervalo de tempo em que decorreu o ensaio e $\rho_{\text{água}}$ a massa volúmica da água.

Considerando o gás, o CO₂ ou o N₂, como um gás ideal, mas tendo em conta os efeitos de compressibilidade, o seu caudal volúmico pode ser calculado através da Equação A.2.

$$\dot{V}_g = Z \dot{m}_g \frac{\bar{R} T_g}{M_g P_g} \quad (\text{A.2})$$

onde Z representa o fator de compressibilidade do gás, $\bar{R}$ constante universal dos gases perfeitos, M_g representa a massa molar do gás, T_g e P_g representam, respetivamente, a temperatura e pressão do gás.

Igualando as Equações A.1 e A.2 e considerando que $T_g = T_{ambiente}$ e $P_g = P_{atm.} + \Delta P$, em que ΔP é a média da pressão diferencial lida no manômetro de coluna de água durante a execução de cada ponto de calibração, o caudal mássico de gás foi calculado através da seguinte equação:

$$\dot{m}_g = \frac{m_{\text{água}}}{\Delta t \rho_{\text{água}}} \frac{1}{Z} \frac{M_g (\Delta P + P_{atm})}{\bar{R} T_{amb}} \quad (\text{A.3})$$

As Figuras A.2 e A.3 representam as curvas de calibração dos rotâmetros, para as 10 posições do flutuador, à pressão relativa de 1 bar.

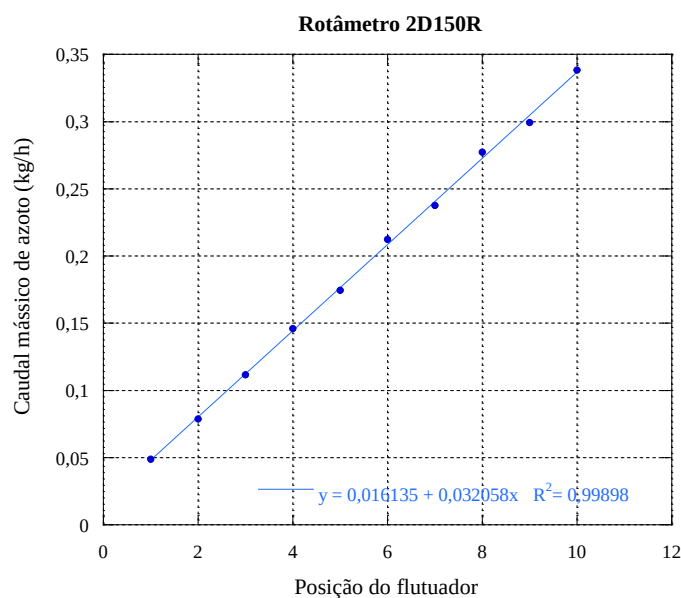


Figura A.2 - Curva de calibração do rotâmetro 2D150R, com azoto à pressão relativa de 1 bar.

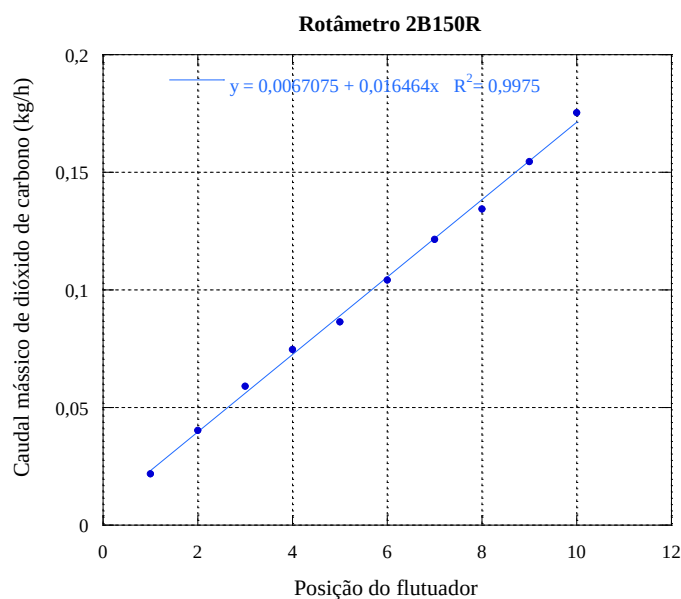


Figura A.3 - Curva de calibração do rotâmetro 2B150R, com dióxido de carbono à pressão relativa de 1 bar.

A.2 Calibração do analisador de dióxido de carbono

O analisador de dióxido de carbono, *ADC 7000*, foi utilizado durante os ensaios de combustão em leito fluidizado e leito fixo estacionário, assim como no processo de calibração do medidor de placa-orifício e, como tal, foi necessário efetuar sucessivas calibrações deste equipamento. Durante os ensaios de queima, a calibração do analisador era realizada periodicamente, através de dois procedimentos: o acerto do zero e a calibração da gama de medição.

O acerto do zero era realizado automaticamente pelo analisador, através de um procedimento que recorre a um granulado de cal sodada (*soda lime*), que se encontra inserido no próprio analisador e que funcionava como um agente absorvente do dióxido de carbono. No começo de cada ensaio, o acerto do zero era selecionado no comando do analisar e este dava automaticamente início ao procedimento.

Para a calibração da gama de medição foi necessário recorrer-se a um gás com uma concentração molar de dióxido de carbono conhecida. Uma vez que a instalação experimental existente já continha os equipamentos necessários para a calibração do analisador de gases, foi apenas necessário utilizá-los.

Nos ensaios de queima usou-se a gama de medida do analisador de 0 a 20 % (v/v ou n/n); deste modo foi utilizada uma mistura de N_2 e CO_2 com uma concentração molar de CO_2 de 14 %. O procedimento da calibração consistia na ligação da linha da mistura de gases à entrada do analisador, indicada para a calibração. Os caudais de ambos os gases eram afinados recorrendo a válvulas de agulhas, mantendo a pressão de 1 bar relativo nas duas linhas. O valor da concentração molar de CO_2 da mistura, 14 %, era então introduzido, manualmente, no analisador e dava-se início ao processo de calibração. Depois de terminado, a mistura era encaminhada para a entrada do analisador, própria para a análise de gases, e o valor de calibração era confirmado. Em caso de desacerto, a calibração era repetida.

A.3 Calibração do medidor de placa-orifício

A placa-orifício utilizada na medição do caudal mássico de ar, usada nos ensaios de combustão, foi calibrada para uma pressão de 1 bar relativo pelo método do gás traçador.

Este método consiste na introdução de um gás, com um caudal conhecido, no escoamento que se pretende estudar. No presente trabalho foi utilizado o dióxido de carbono como gás traçador. O seu caudal era conhecido devido à calibração prévia do rotâmetro 2B150 e do analisador de dióxido de carbono. A fração volúmica de CO_2 da mistura, medida com recurso ao analisador de gases, permitiu determinar o caudal de ar desconhecido.

A calibração da placa-orifício possibilitou estabelecer uma relação entre o caudal de ar e a queda de pressão que este sofre ao passar pelo orifício da placa. O procedimento

foi realizado na instalação experimental construída por Pereira (2012) e que se encontra esquematizada na Figura A.4.

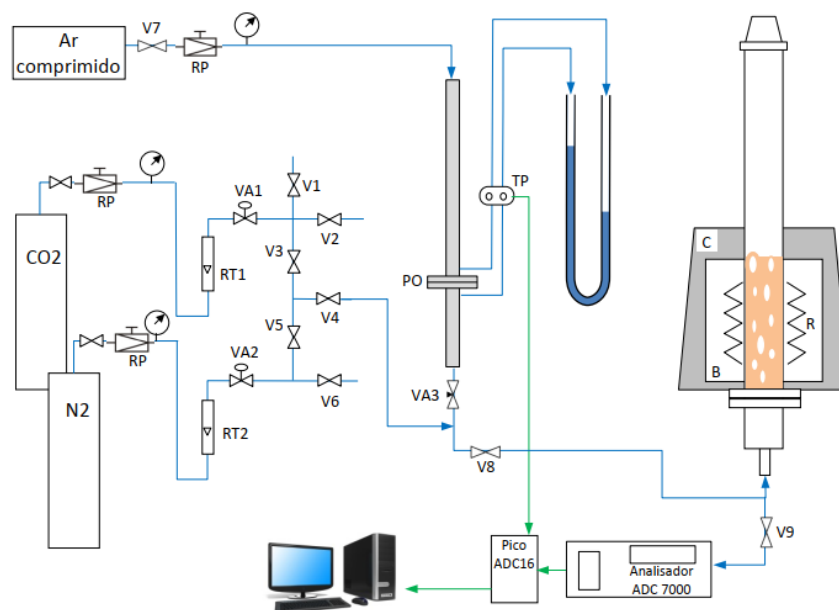


Figura A.4 - Esquema da instalação experimental utilizada na calibração do medidor de placa-orifício (Pereira, 2012).

A montante e a jusante da placa-orifício encontravam-se duas tomas de pressão que foram ligadas a um manómetro de coluna de água e a um transdutor diferencial de pressão da marca *Ómega*, modelo *PX143-2,5BD5V*, o que permitia a medição do diferencial de pressões.

A pressão relativa das linhas, de ar e de dióxido de carbono, foi regulada para 1 bar, sendo ajustada através das válvulas reguladoras de pressão. O procedimento efetuado na calibração da placa-orifício iniciava-se com o registo da temperatura ambiente, da pressão atmosférica e da concentração volúmica de dióxido de carbono presente no ar comprimido. O caudal de CO₂, previamente conhecido, era adicionado ao escoamento de ar que passava pela placa-orifício e, posteriormente, depois de bem misturados, era feita uma recolha da mistura e encaminhada para o analisador de CO₂. Os diferentes caudais de dióxido de carbono e de ar eram conseguidos pela regulação da respetiva válvula de agulha.

Cada ponto de calibração correspondeu a uma posição específica do flutuador do rotâmetro e da válvula de agulha que se encontrava a jusante da placa. Durante cada medição eram registadas as concentrações de CO₂ medidas pelo analisador, a pressão diferencial lida no manómetro de coluna de água e o sinal de tensão medido pelo transdutor de pressão.

Tratando o ar e o CO₂ como gases perfeitos e efetuando um balanço de massa a ambos, obtêm-se respetivamente:

$$(\dot{m}_{ar})_{ent} = (\dot{m}_{ar})_{sai} \Leftrightarrow \frac{P}{RT} [\dot{V}_{ar} (1 - X_{CO_2})]_{ent} = \frac{P}{RT} [\dot{V}_{mistura} (1 - X_{CO_2})]_{sai} \quad (A.4)$$

$$(\dot{m}_{CO_2})_{ent} = (\dot{m}_{CO_2})_{sai} \Leftrightarrow \frac{P}{RT} (\dot{V}_{CO_2})_{ent} + \frac{P}{RT} (\dot{V}_{ar} X_{CO_2})_{ent} = \frac{P}{RT} (\dot{V}_{mistura} X_{CO_2})_{sai} \quad (A.5)$$

onde $\dot{V}_{ar}$ é o caudal volúmico de ar, $\dot{V}_{CO_2}$ é o caudal volúmico de CO_2 , $\dot{V}_{mistura}$ é o caudal volúmico da mistura de CO_2 e ar e X_{CO_2} é a fração molar de CO_2 .

Resolvendo as Equações A.4 e A.5 em ordem a $\dot{V}_{ar}$ obtém-se:

$$(\dot{V}_{ar})_{ent} = \frac{(1 - X_{CO_2})_{sai}}{(X_{CO_2})_{sai} - (X_{CO_2})_{ent}} (\dot{V}_{CO_2})_{ent} \quad (A.6)$$

e, depois de conhecido o caudal volúmico de ar, o caudal mássico foi calculado através da Equação A.7,

$$\dot{m}_{ar} = \dot{V}_{ar} \rho_{ar} \quad (A.7)$$

onde ρ_{ar} representa a massa volúmica do ar.

Na Figura A.5 encontra-se representada a curva de calibração da placa-orifício obtida pelo método do gás traçador, com ar à pressão relativa de 1 bar.

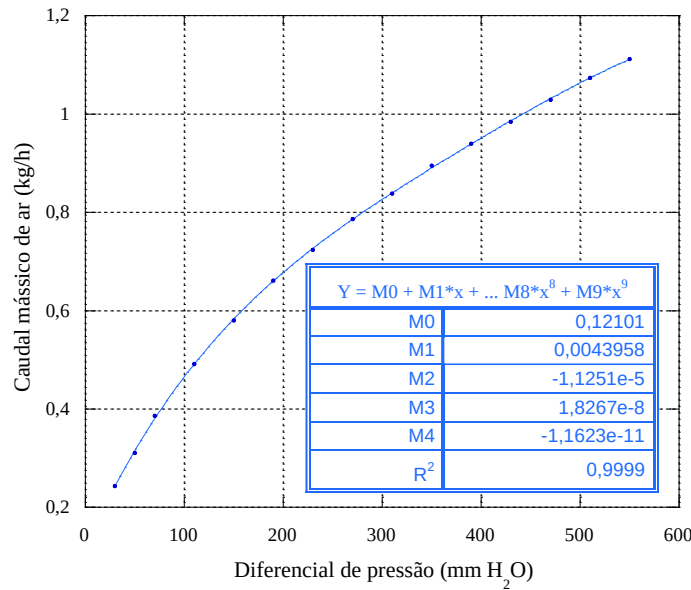


Figura A.5 - Curva de calibração da placa-orifício.

APÊNDICE B – ANÁLISES ÀS CINZAS DOS CARVÕES VEGETAIS

Neste apêndice são apresentados os espectros resultantes das análises efetuadas às cinzas dos carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* a 700, 750, 800 e 900 °C, das zonas analisadas que não foram apresentadas no Capítulo 10.

B.1 Espectros referentes às cinzas de *Pinus* obtidas a 700 °C

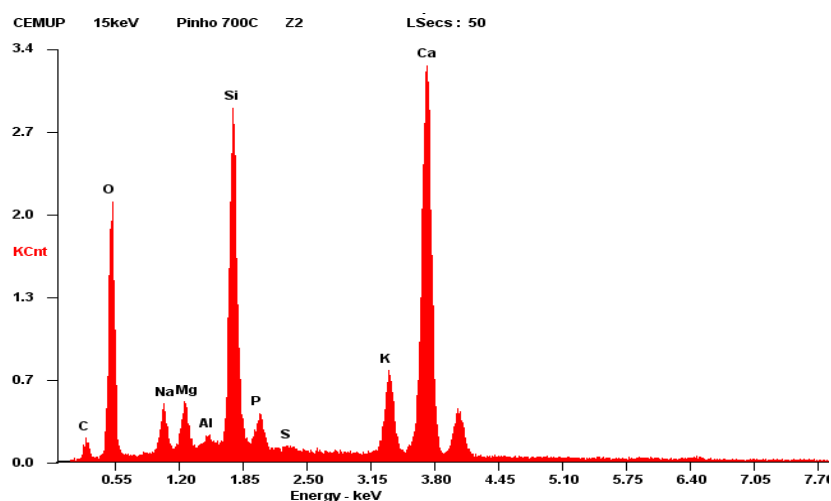


Figura B.1 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 700 °C – Z2.

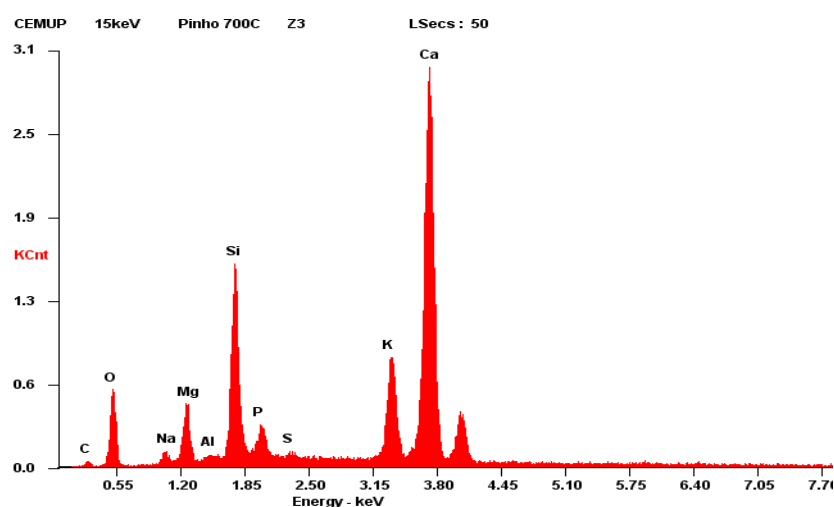


Figura B.2 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 700 °C – Z3.

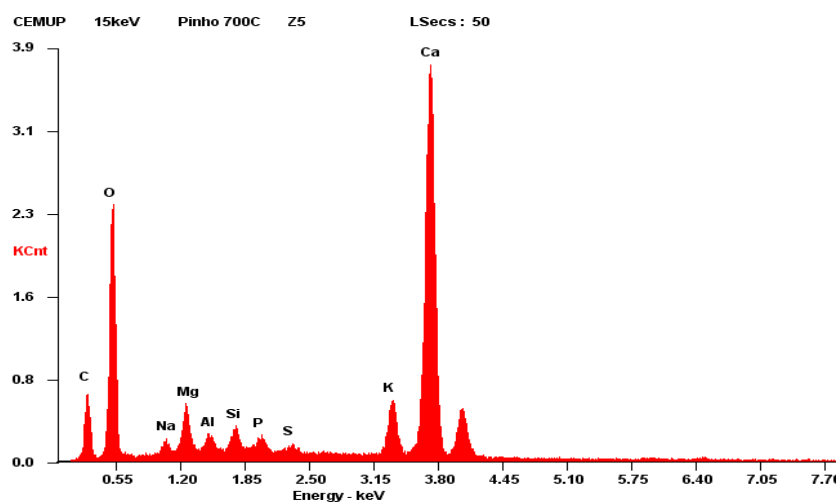


Figura B.3 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 700 °C – Z5.

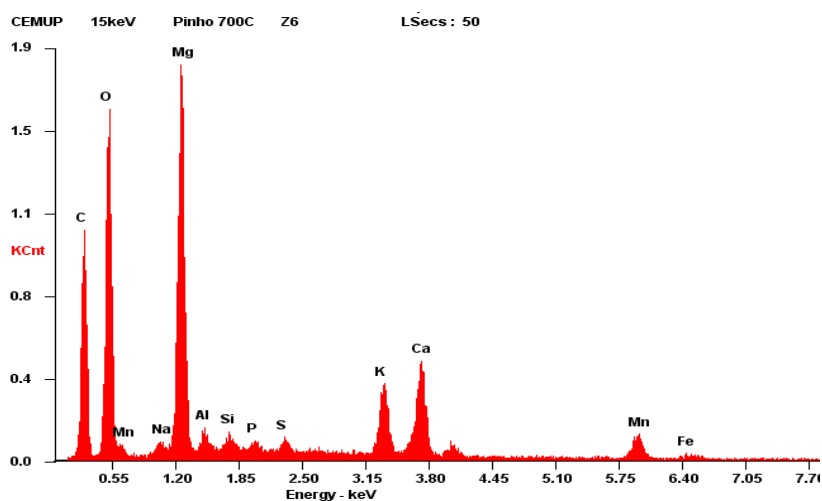


Figura B.4 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 700 °C – Z6.

B.2 Espectros referentes às cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C

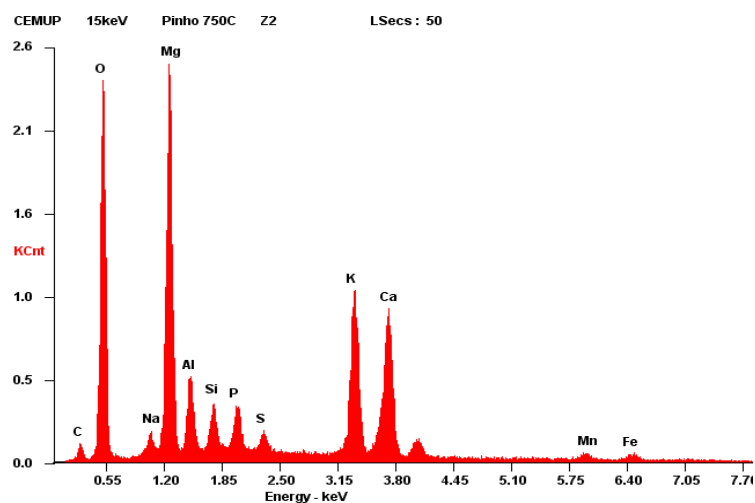


Figura B.5 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C – Z2.

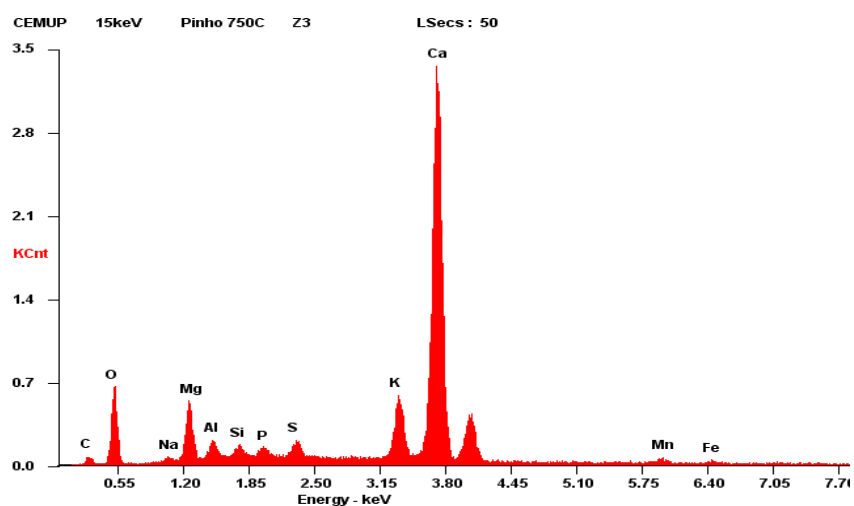


Figura B.6 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C – Z3.

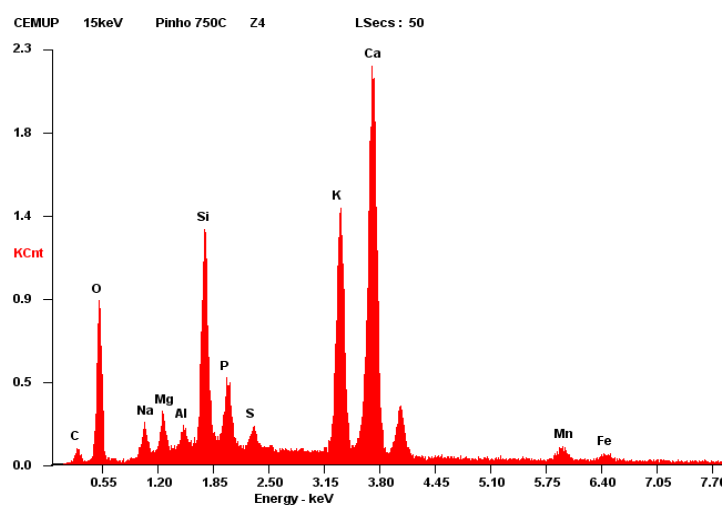


Figura B.7 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C – Z4.

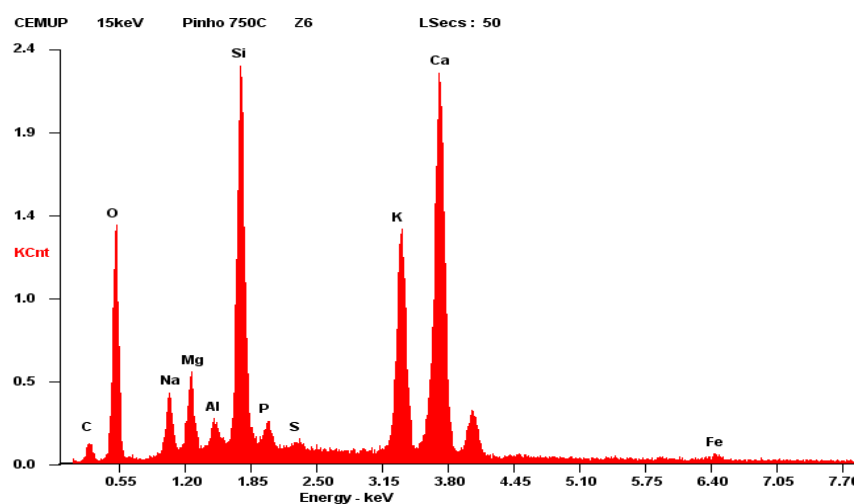


Figura B.8 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C – Z6.

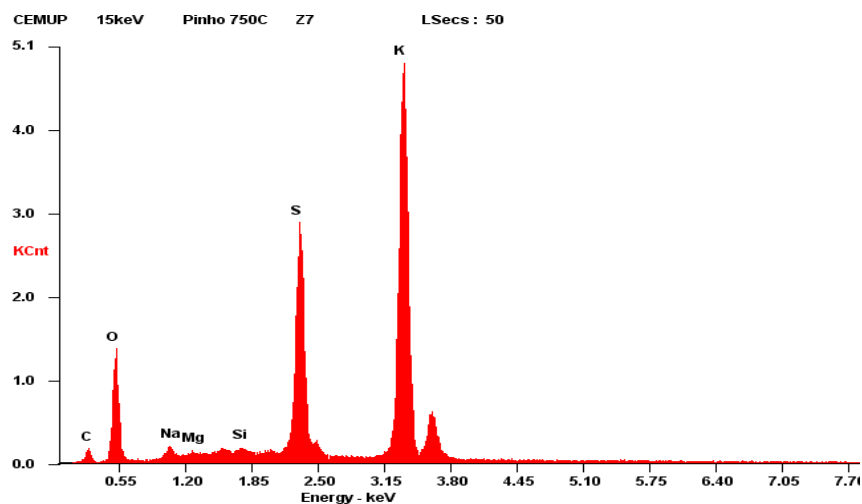


Figura B.9 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C – Z7.

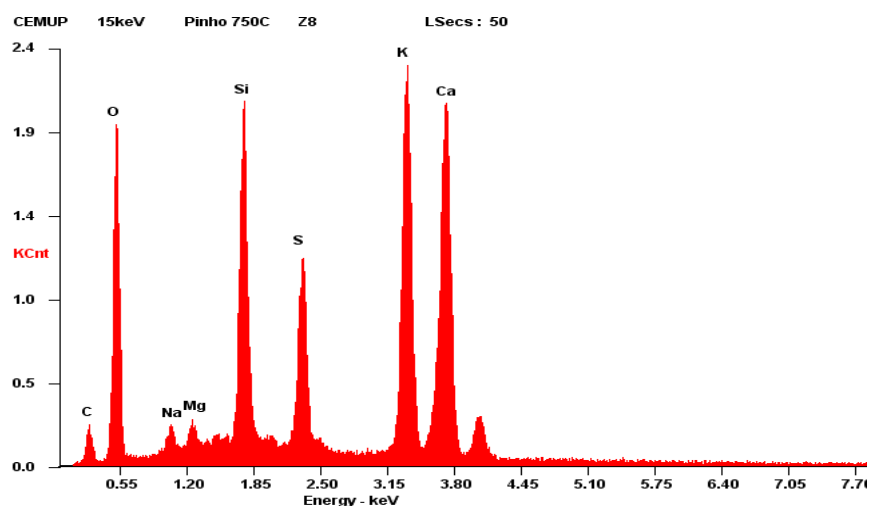


Figura B.10 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 750 °C – Z8.

B.3 Espectros referentes às cinzas de *Pinus* obtidas a 800 °C

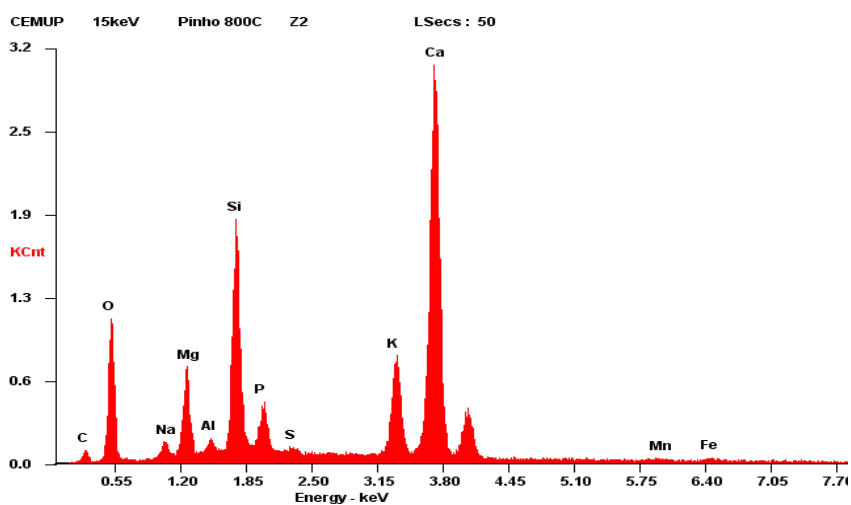


Figura B.11 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 800 °C – Z2.

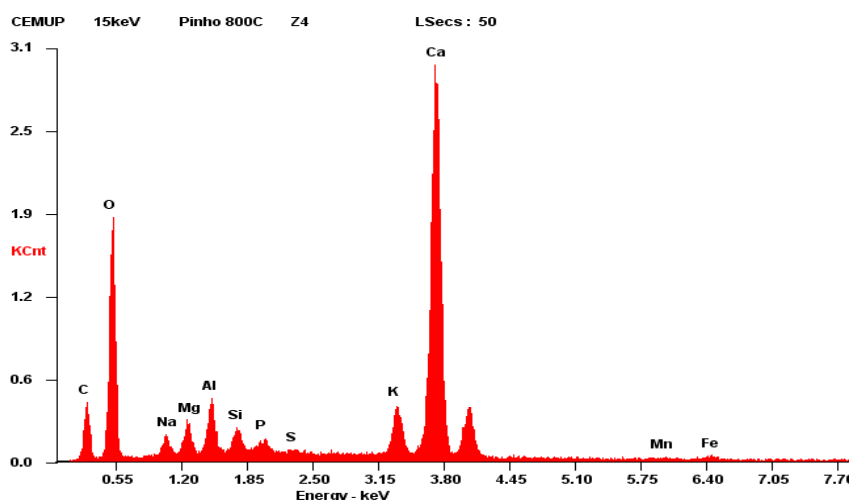


Figura B.12 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 800 °C – Z4.

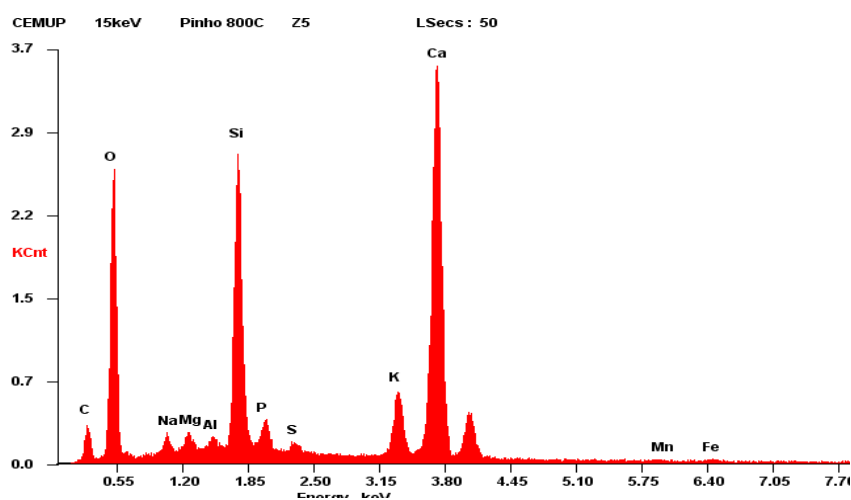


Figura B.13 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 800 °C – Z5.

B.4 Espectros referentes às cinzas de *Pinus* obtidas a 900 °C

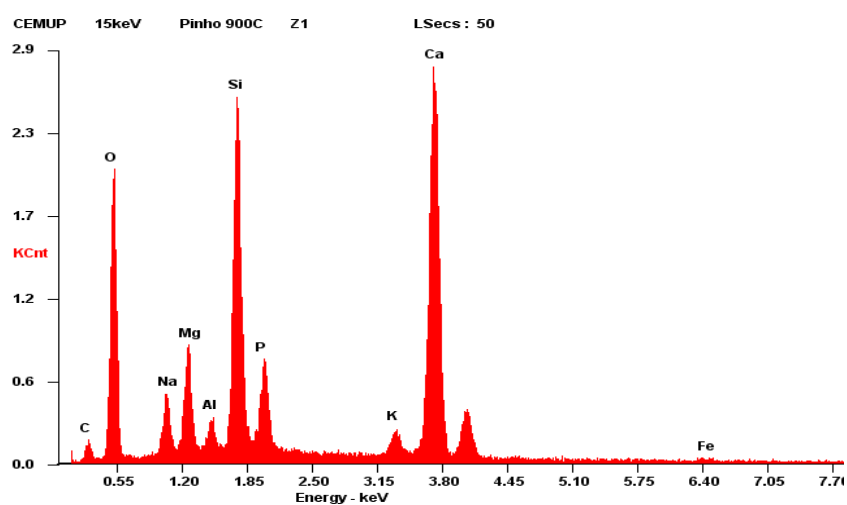


Figura B.14 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 900 °C – Z1.

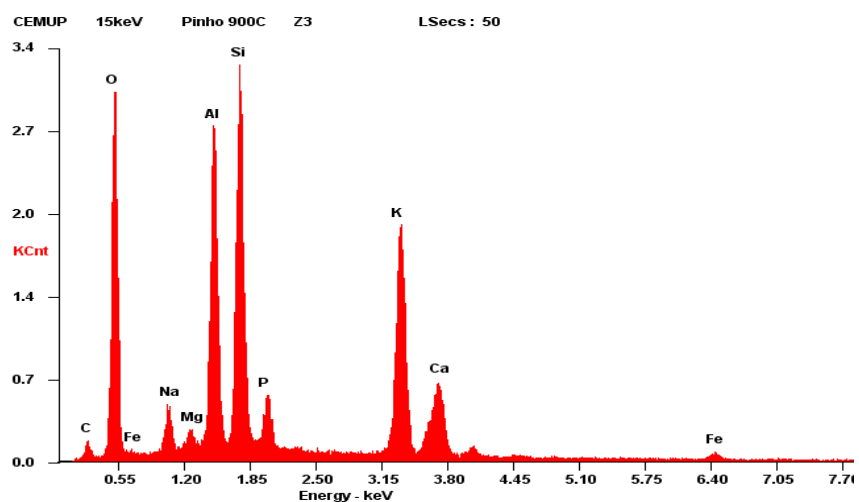


Figura B.15 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 900 °C – Z3.

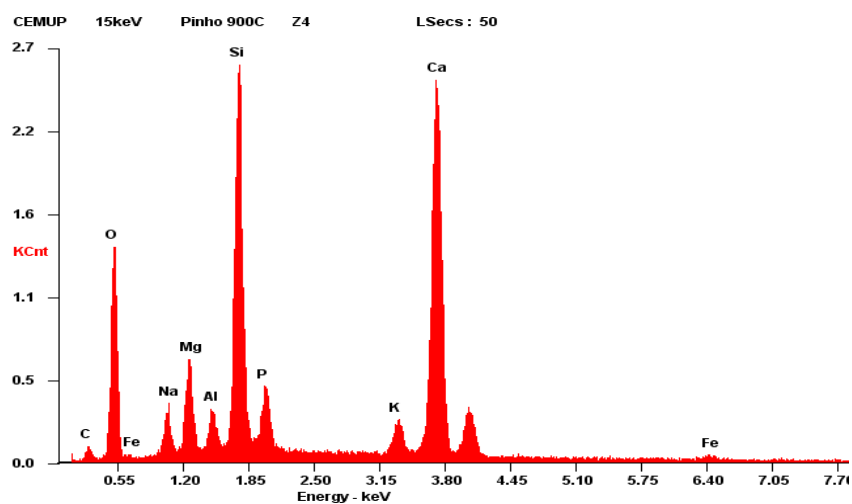


Figura B.16 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 900 °C – Z4.

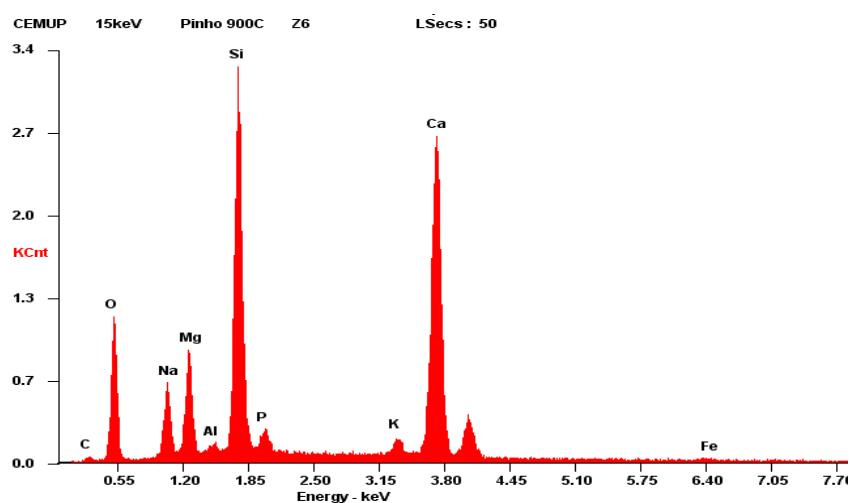


Figura B.17 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 900 °C – Z6.

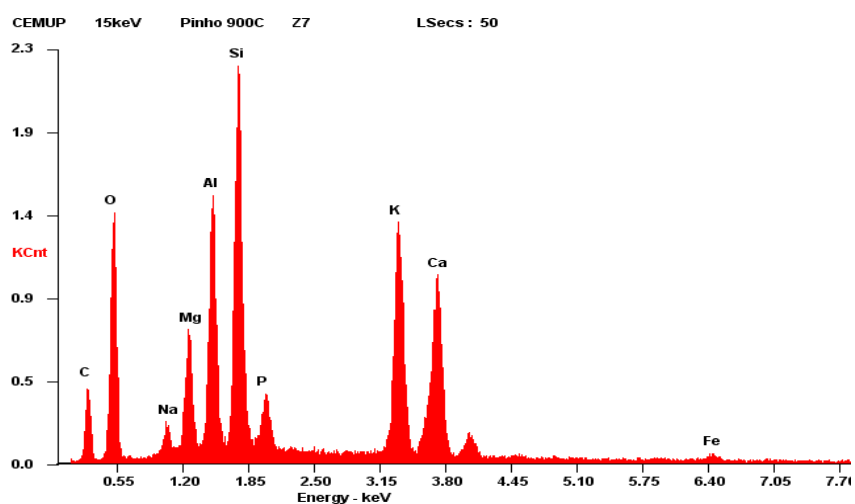


Figura B.18 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Pinus* obtidas a 900 °C – Z7.

B.5 Espectros referentes às cinzas de *Acacia* obtidas a 700 °C

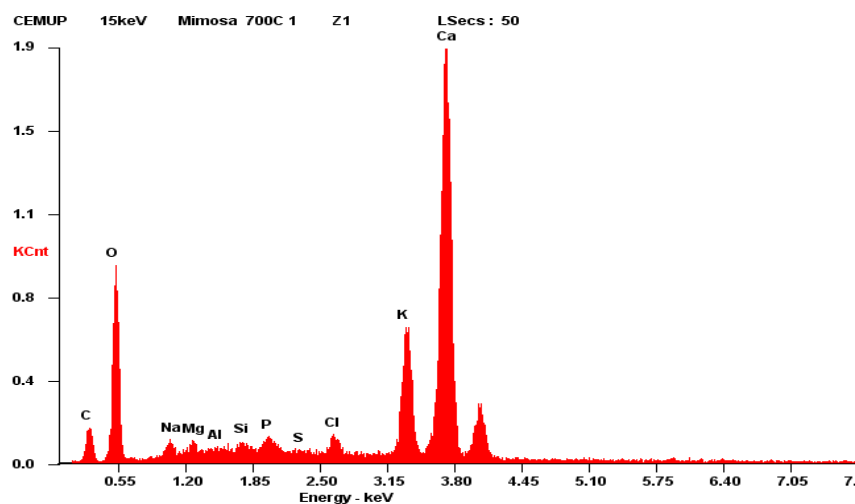


Figura B.19 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 1 obtidas a 700 °C – Z1.

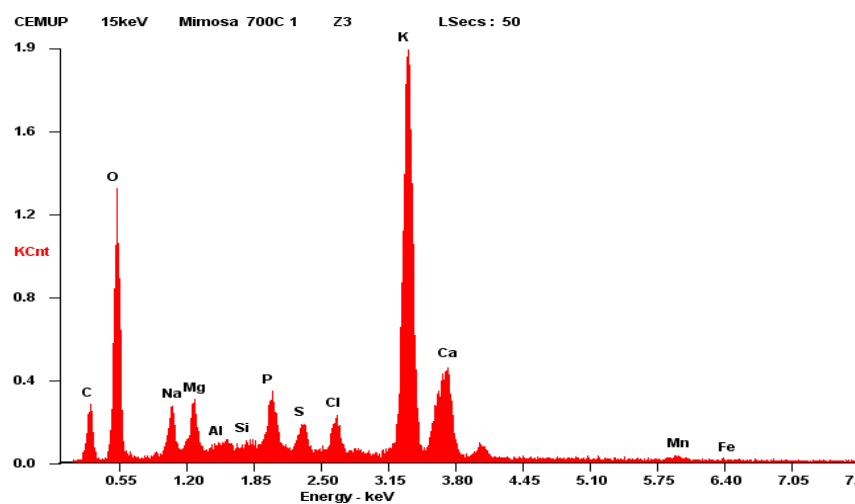


Figura B.20 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 1 obtidas a 700 °C – Z3.

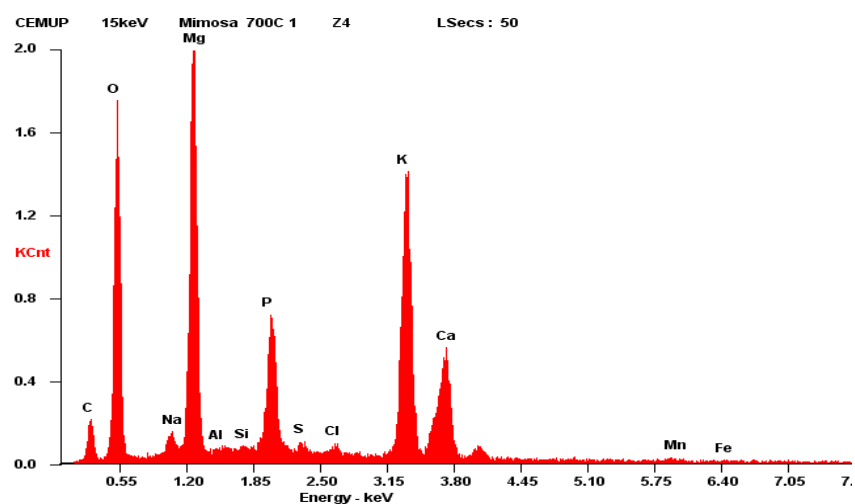


Figura B.21 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 1 obtidas a 700 °C – Z4.

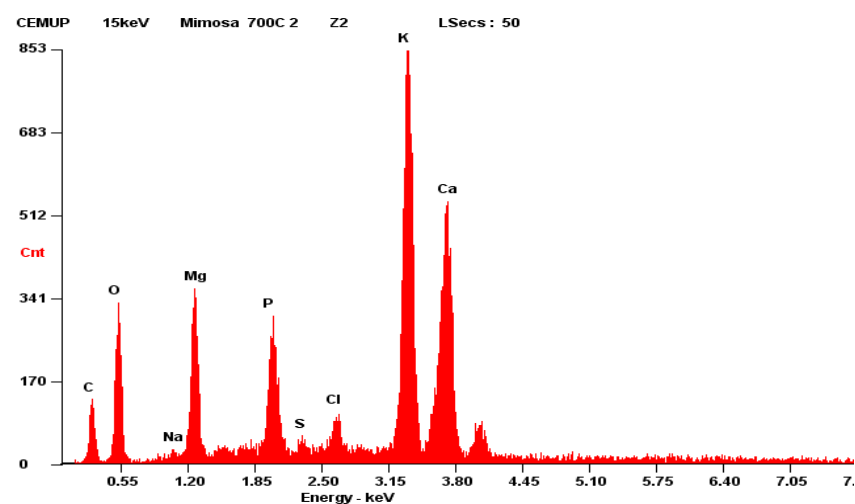


Figura B.22 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 2 obtidas a 700 °C – Z2.

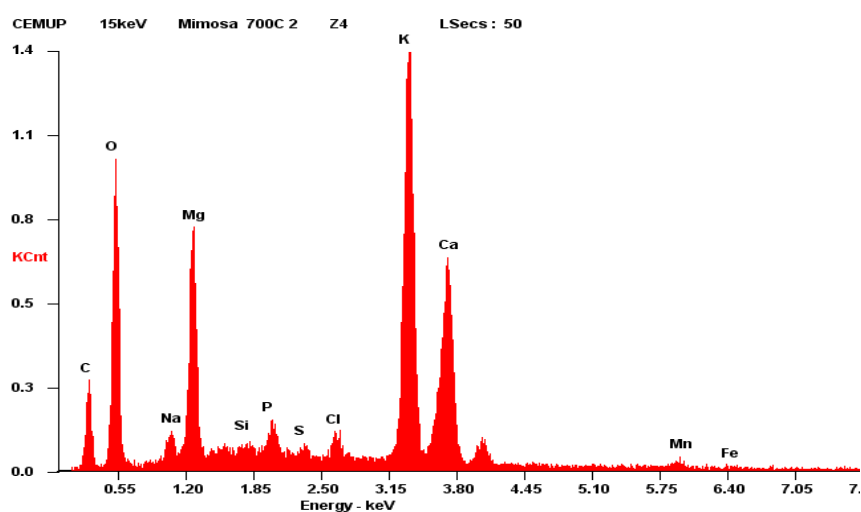


Figura B.23 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 2 obtidas a 700 °C – Z4.

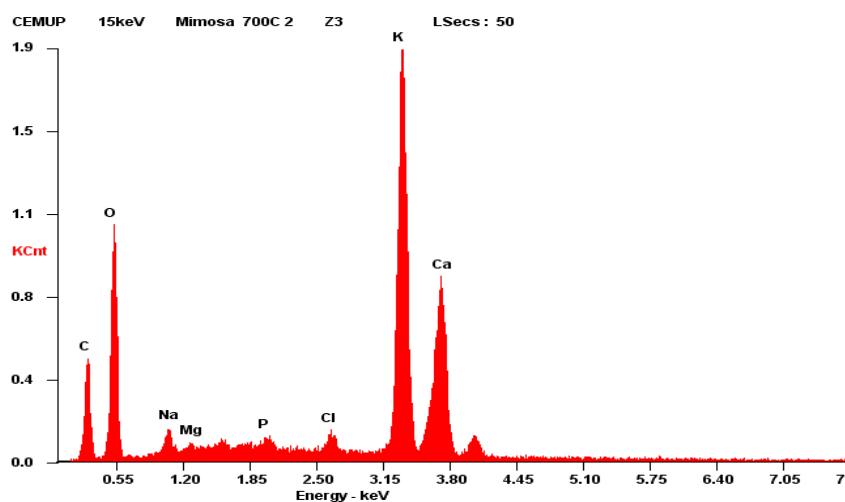


Figura B.24 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 2 obtidas a 700 °C – Z3.

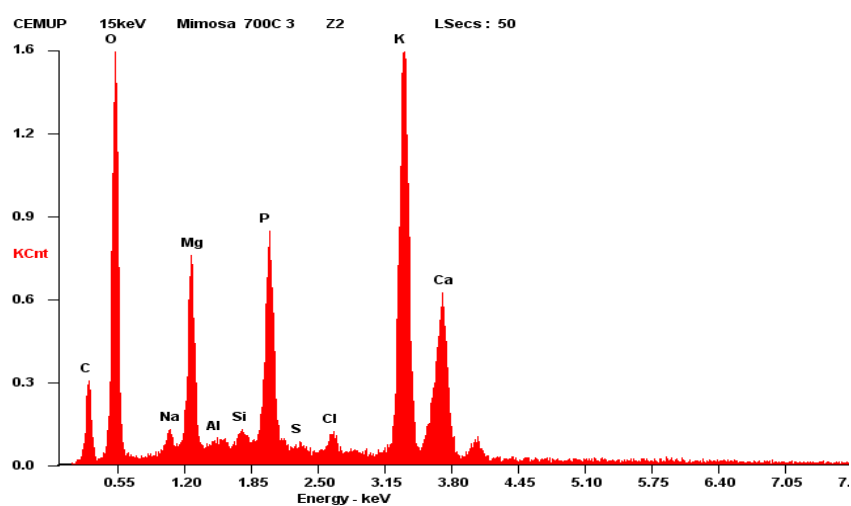


Figura B.25 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 3 obtidas a 700 °C – Z2.

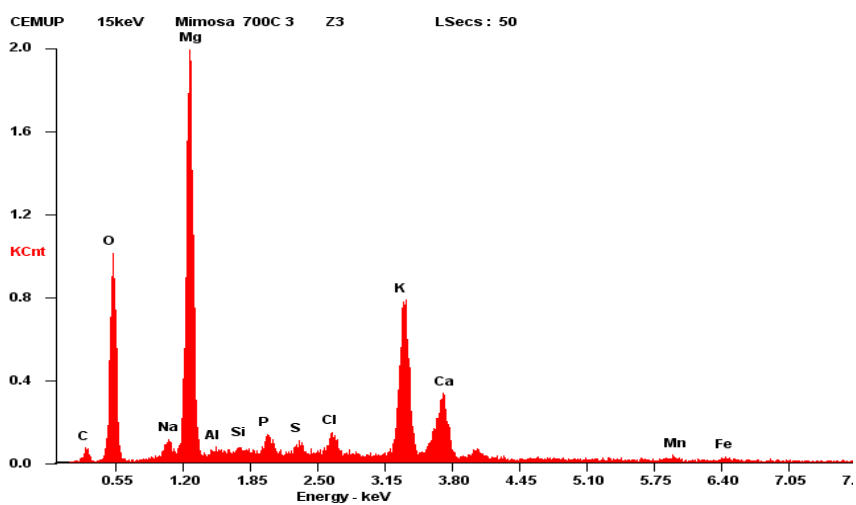


Figura B.26 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 3 obtidas a 700 °C – Z3.

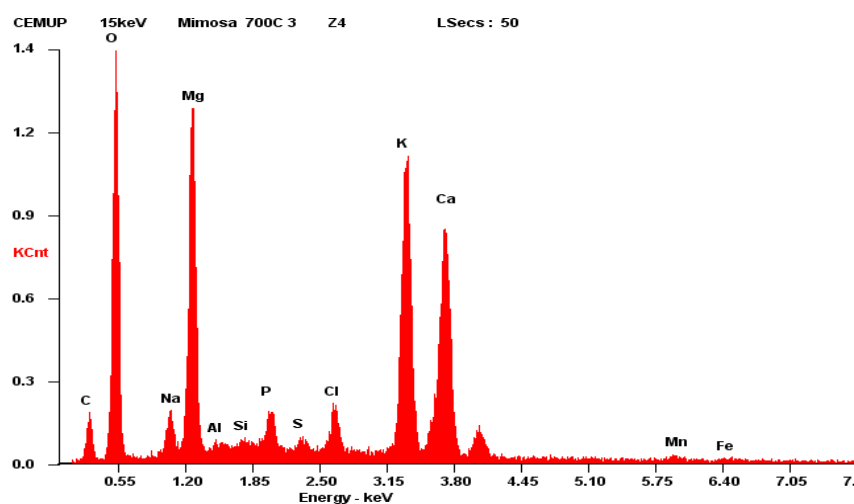


Figura B.27 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 3 obtidas a 700 °C – Z4.

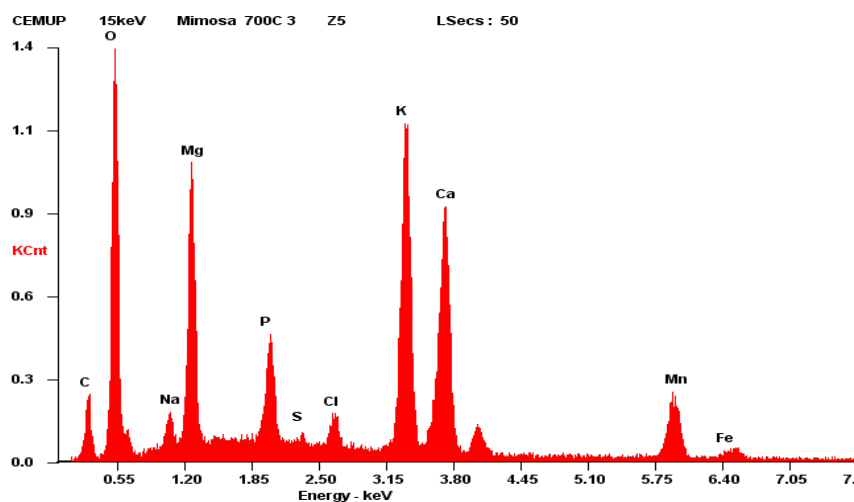


Figura B.28 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 3 obtidas a 700 °C – Z5.

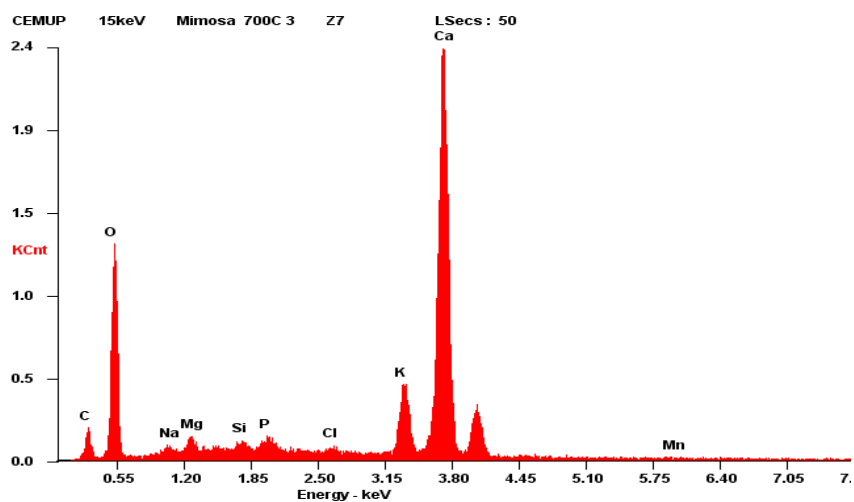


Figura B.29 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* 3 obtidas a 700 °C – Z7.

B.6 Espetros referentes às cinzas de *Acacia* obtidas a 750 °C

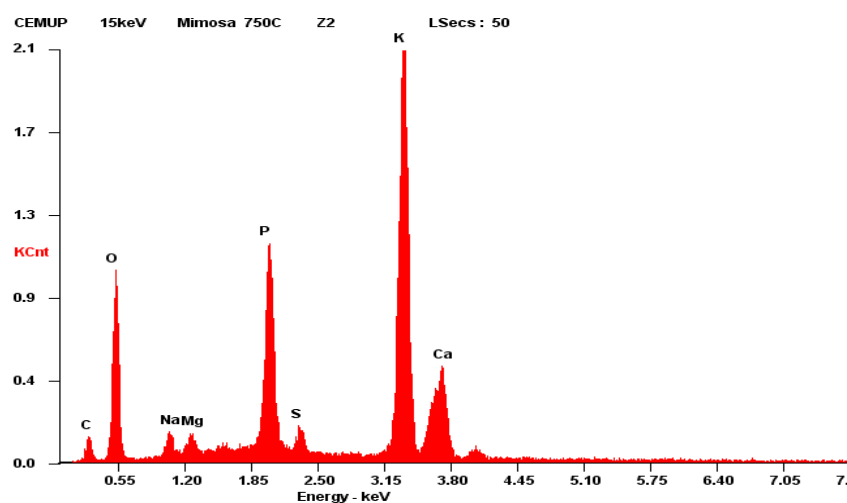


Figura B.30 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 750 °C – Z2.

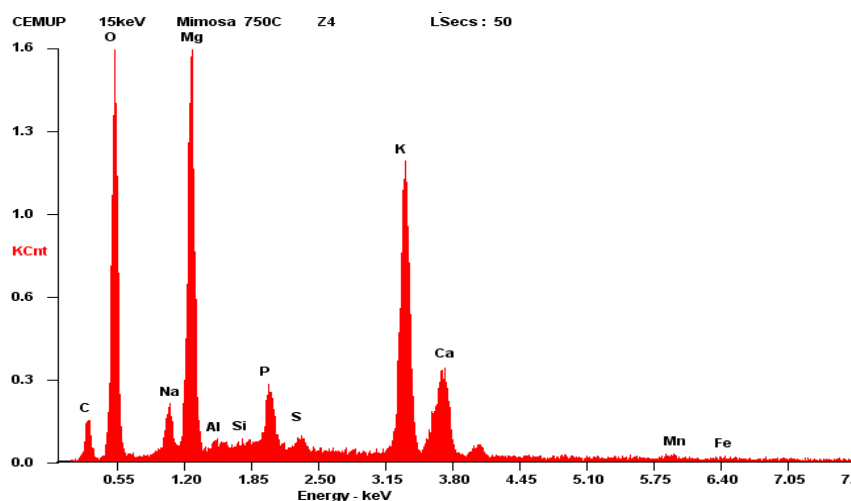


Figura B.31 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 750 °C – Z4.

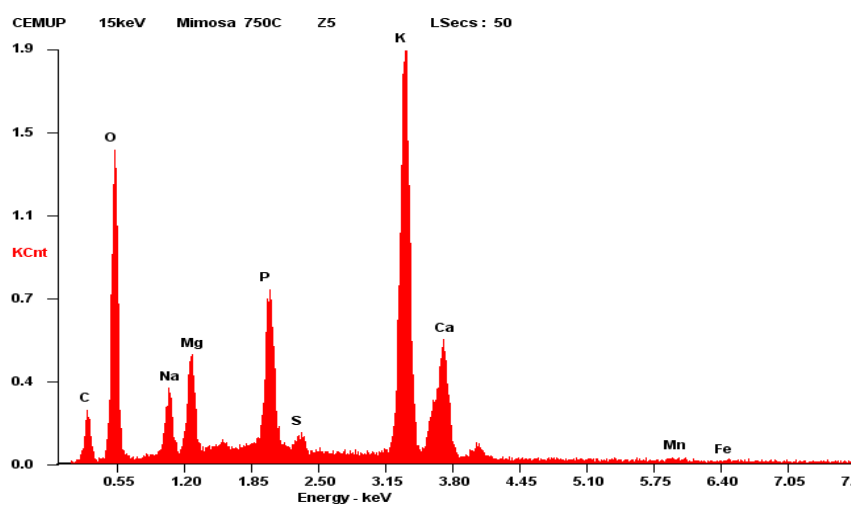


Figura B.32 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 750 °C – Z5.

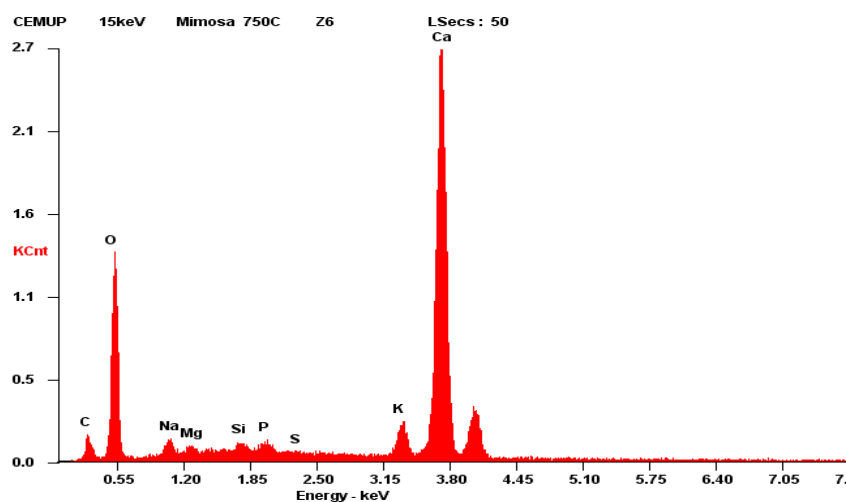


Figura B.33 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 750 °C – Z6.

B.7 Espectros referentes às cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C

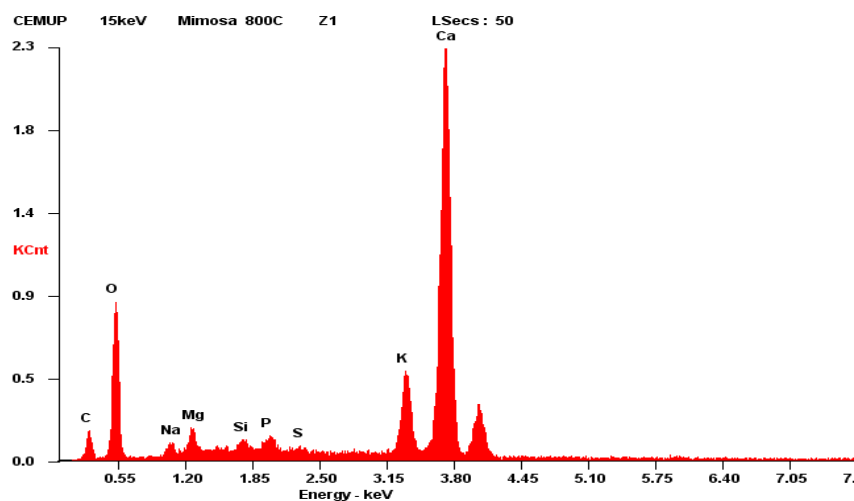


Figura B.34 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C – Z1.

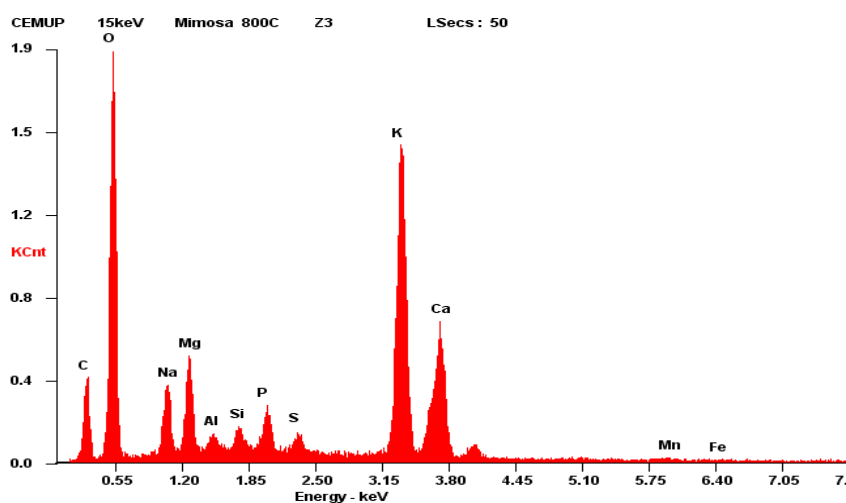


Figura B.35 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C – Z3.

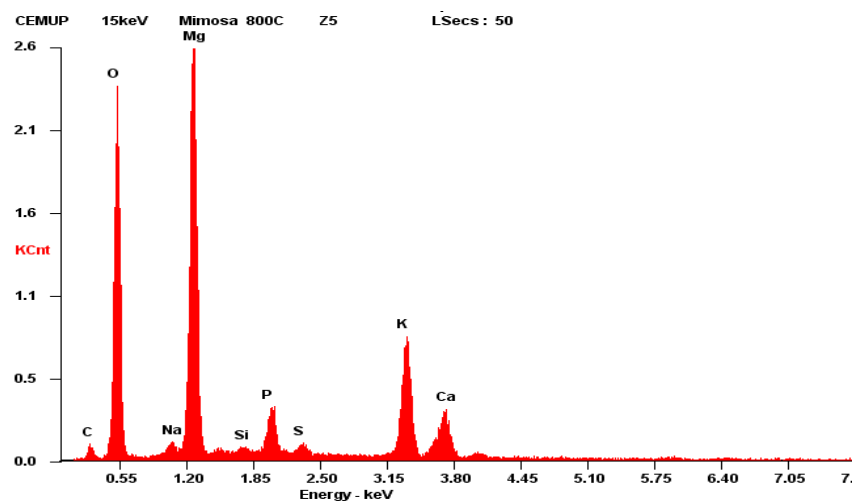


Figura B.36 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C – Z5.

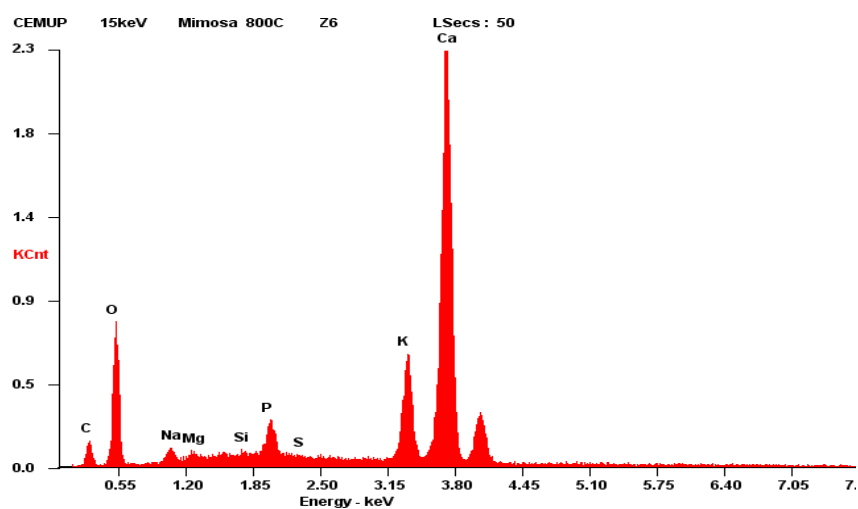


Figura B.37 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C – Z6.

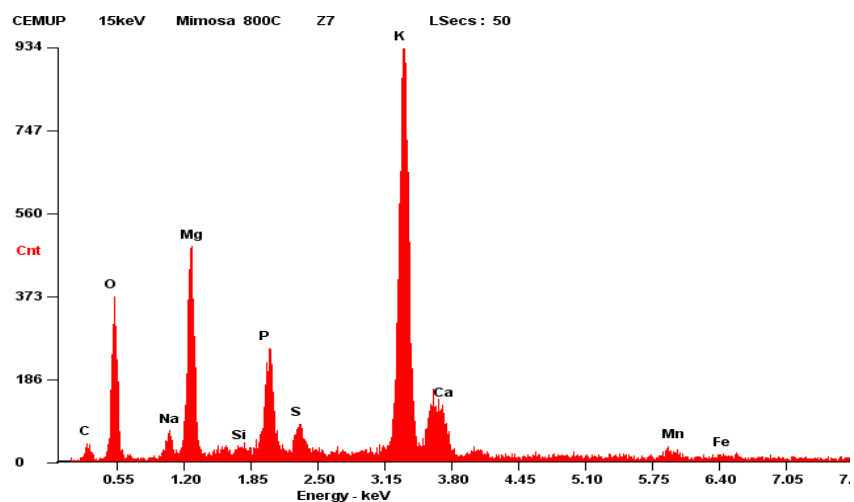


Figura B.38 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 800 °C – Z7.

B.8 Espetros referentes às cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C

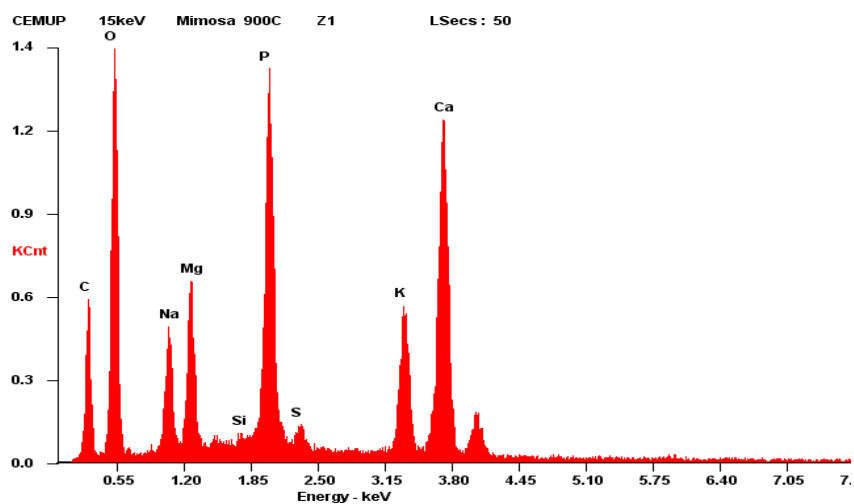


Figura B.39 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z1.

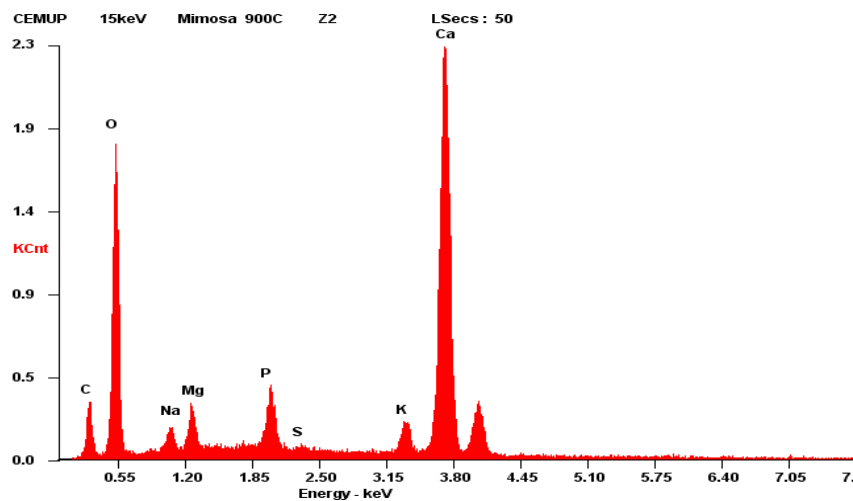


Figura B.40 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z2.

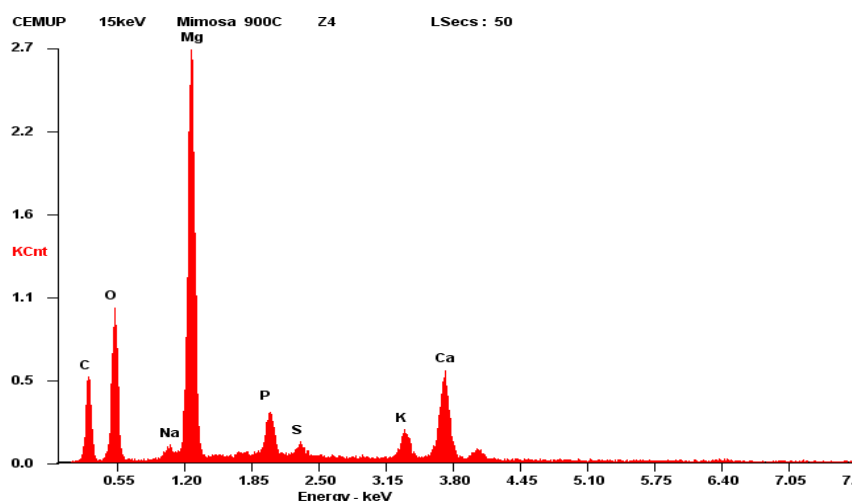


Figura B.41 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z4.

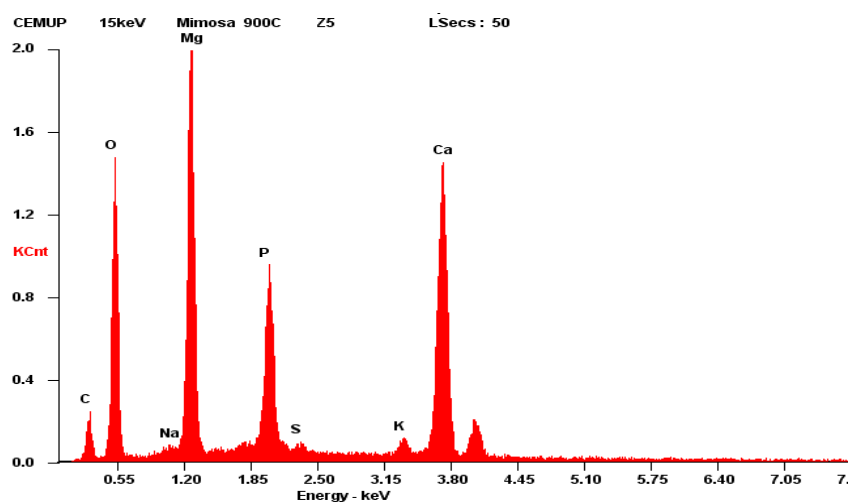


Figura B.42 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z5.

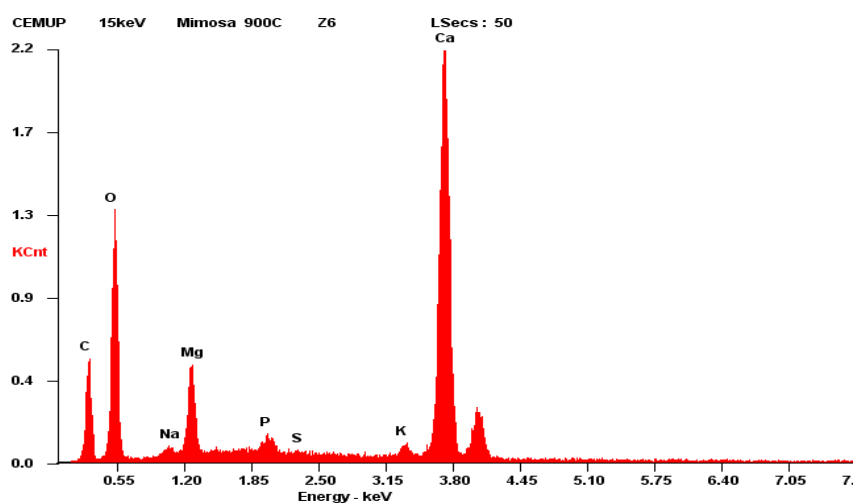


Figura B.43 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z6.

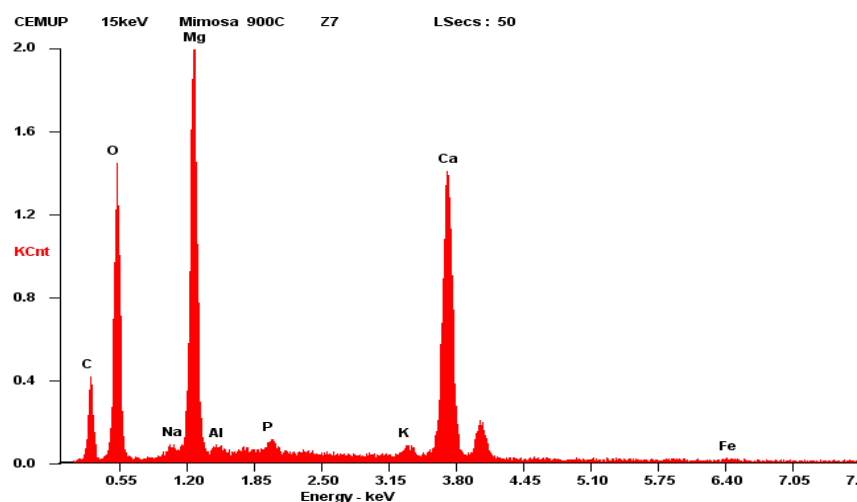


Figura B.44 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z7.

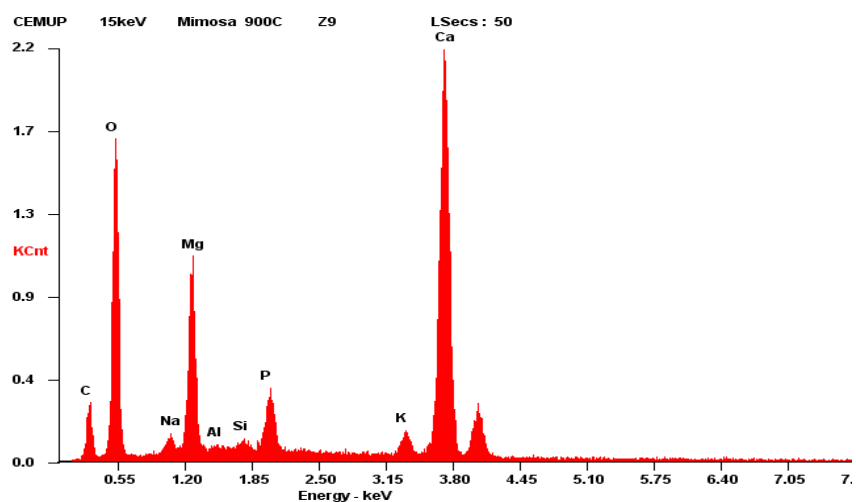


Figura B.45 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Acacia* obtidas a 900 °C – Z9.

B.9 Espectros referentes às cinzas de *Cytisus* obtidas a 700 °C

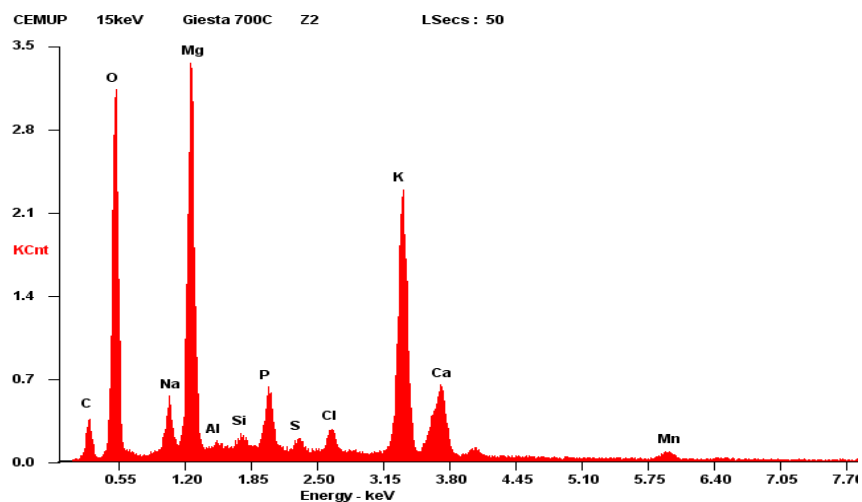


Figura B.46 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 700 °C – Z2.

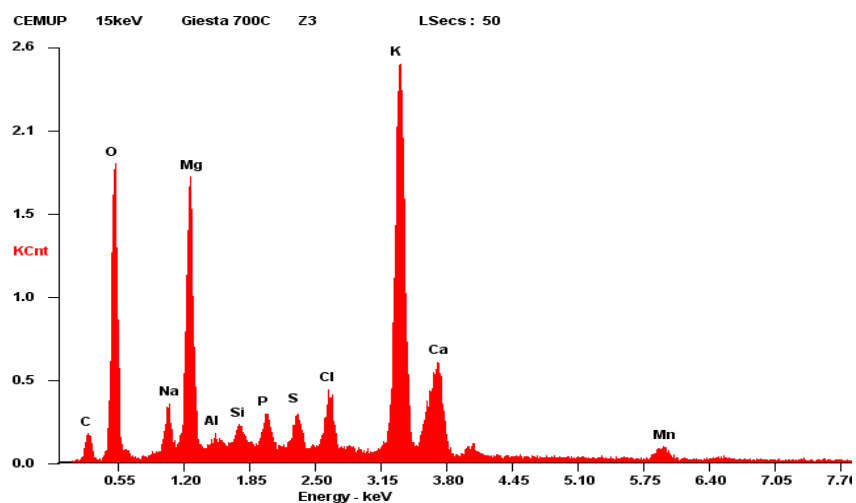


Figura B.47 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 700 °C – Z3.

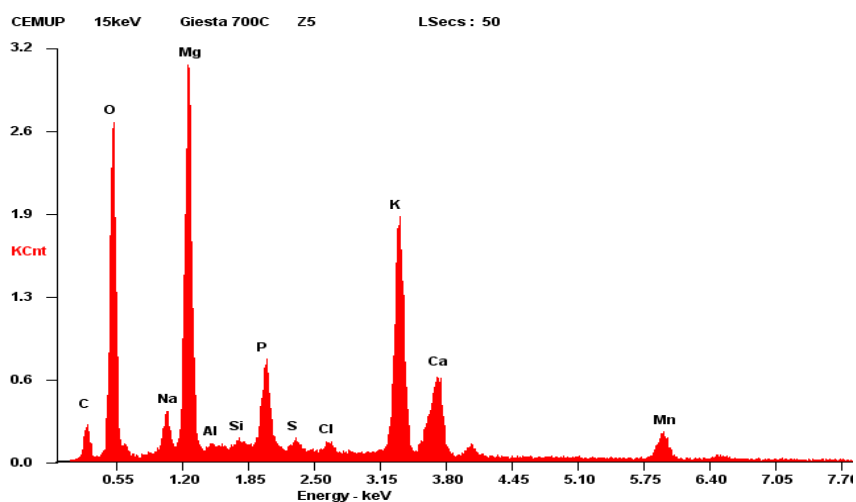


Figura B.48 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 700 °C – Z5.

B.10 Espetros referentes às cinzas de *Cytisus* obtidas a 750 °C

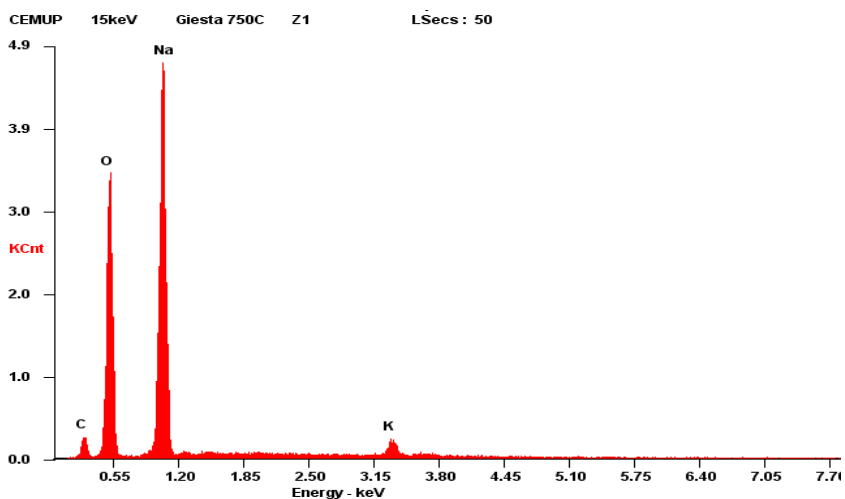


Figura B.49 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 750 °C – Z1.

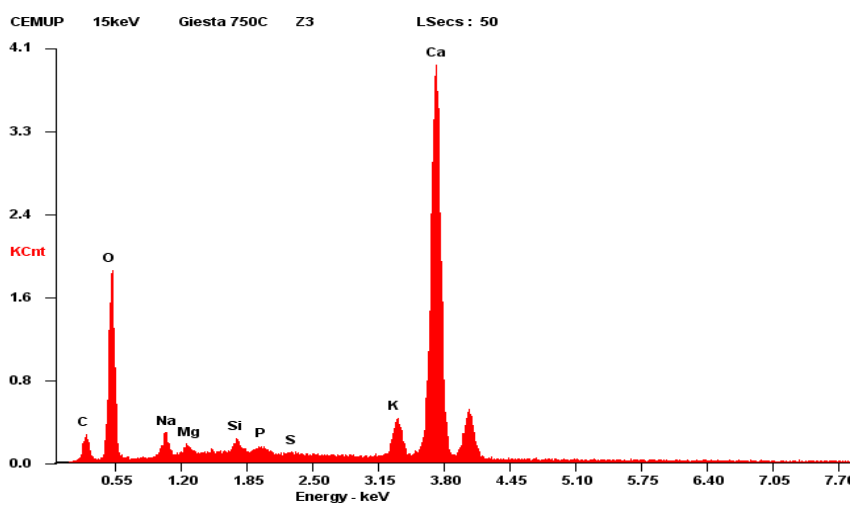


Figura B.50 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 750 °C – Z3.

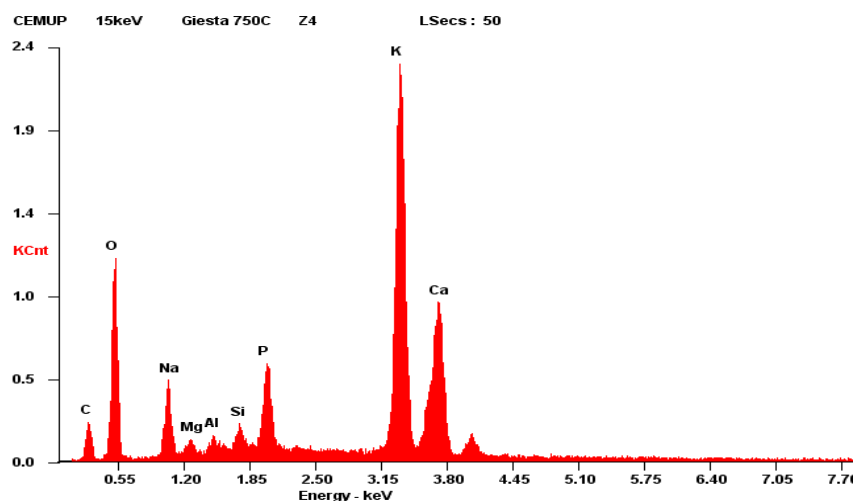


Figura B.51 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 750 °C – Z4.

B.11 Espectros referentes às cinzas de *Cytisus* obtidas a 800 °C

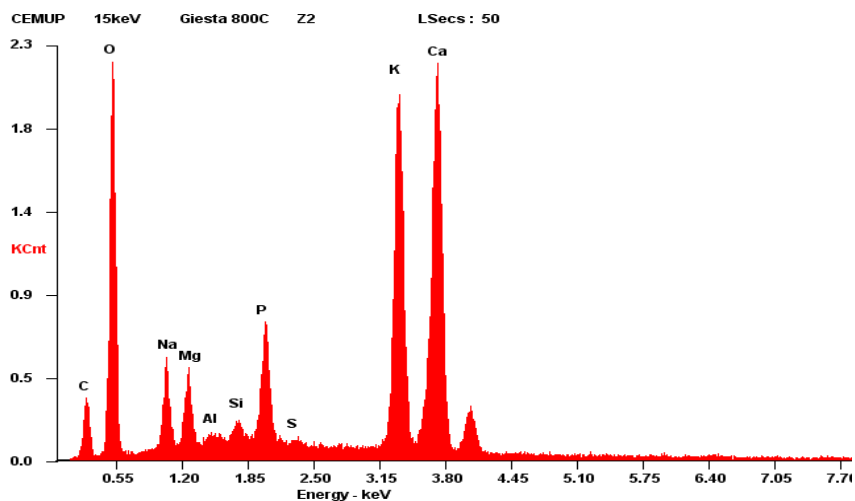


Figura B.52 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 800 °C – Z2.

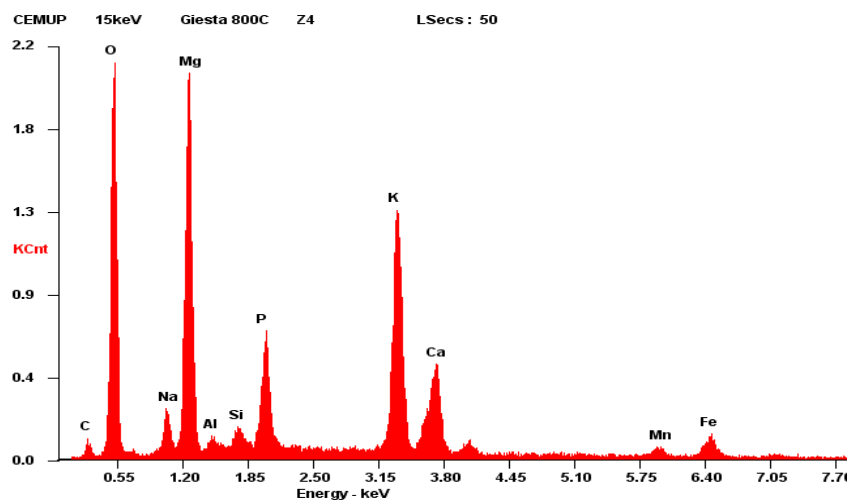


Figura B.53 - Espectro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 800 °C – Z4.

B.12 Espetros referentes às cinzas de *Cytisus* obtidas a 900 °C

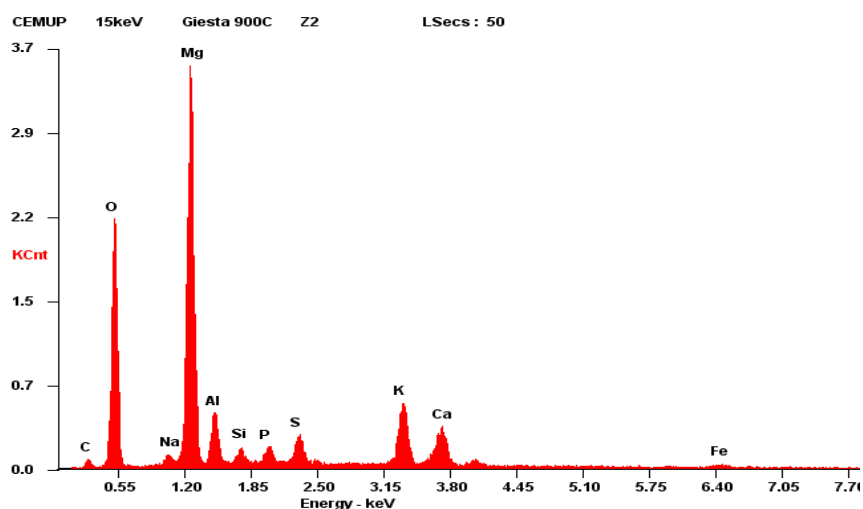


Figura B.54 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 900 °C – Z2.

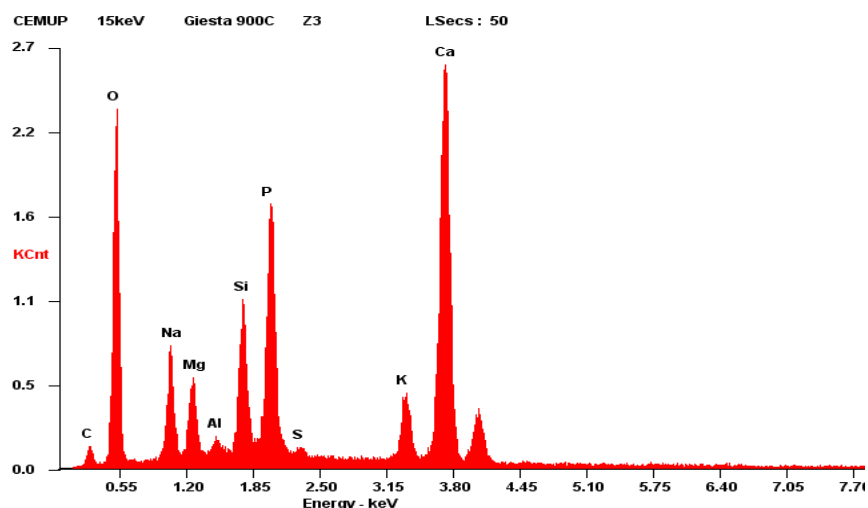


Figura B.55 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 900 °C – Z3.

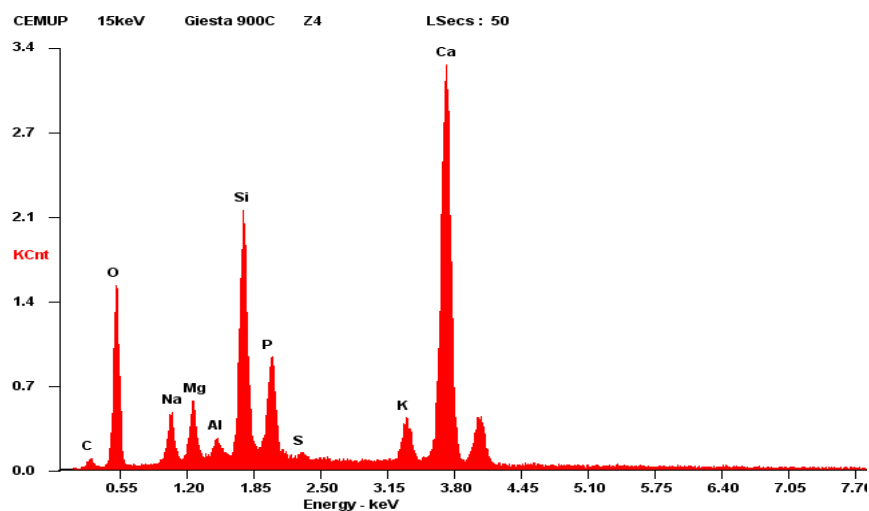


Figura B.56 - Espetro SEM/EDS das cinzas de *Cytisus* obtidas a 900 °C – Z4.

APÊNDICE C - DESENHOS TÉCNICOS DO QUEIMADOR EM LEITO FIXO TRANSLACIONAL

Neste apêndice são apresentadas algumas fotografias relativas aos desenhos técnicos elaborados pela empresa responsável pela construção do queimador em leito fixo translacional.

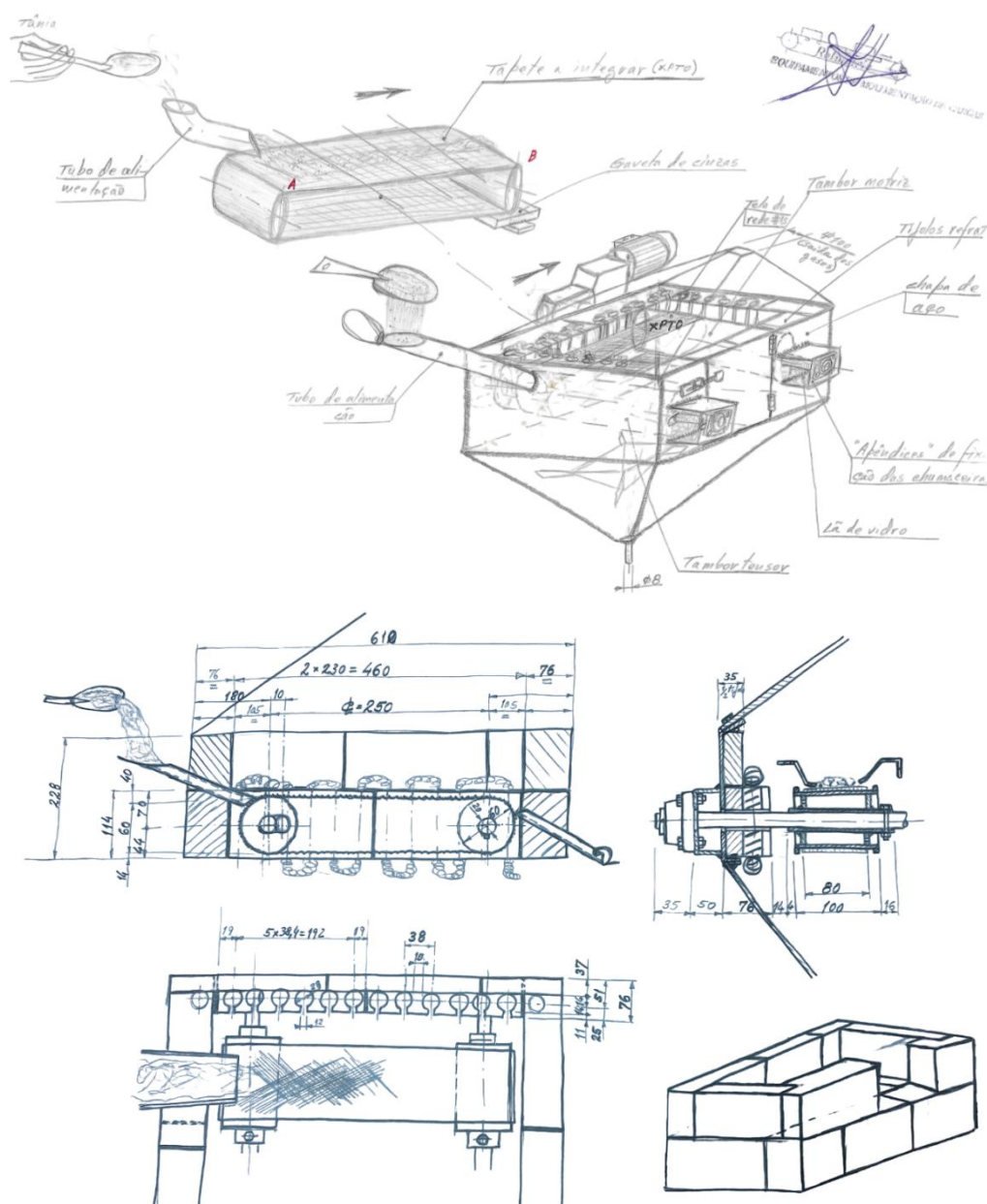


Figura C.1 - Desenhos do primeiro protótipo do queimador.

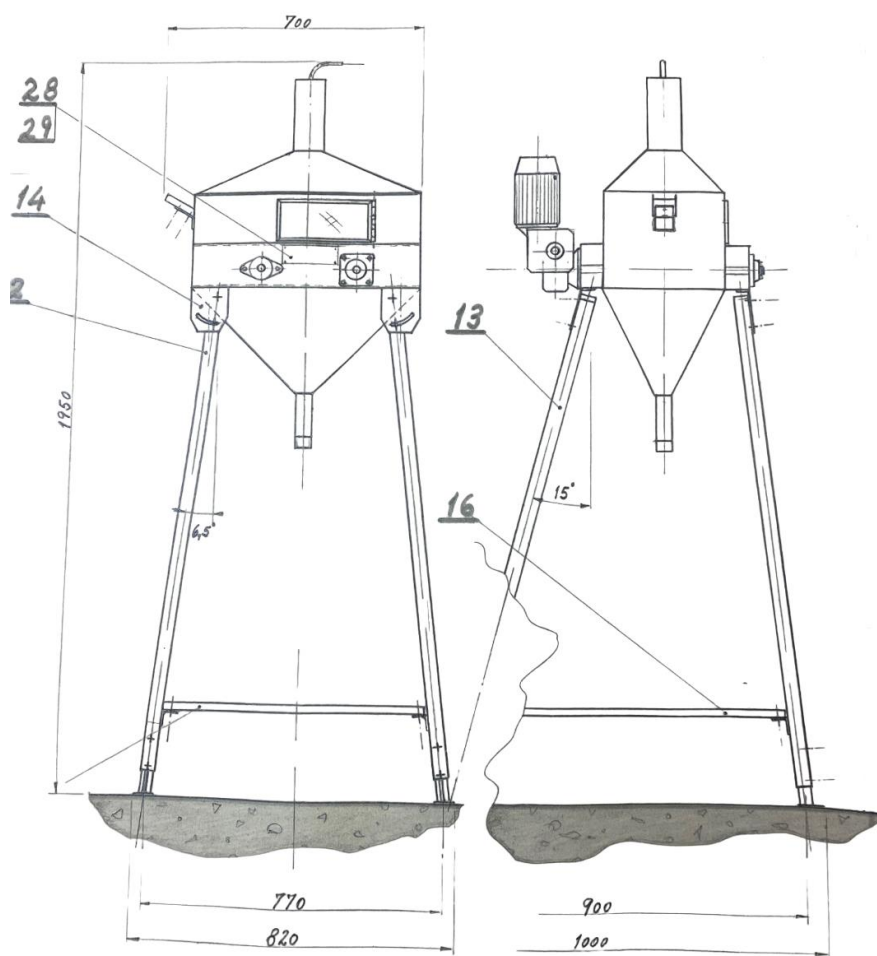


Figura C.2 - Vista frontal e vista lateral esquerda do queimador.

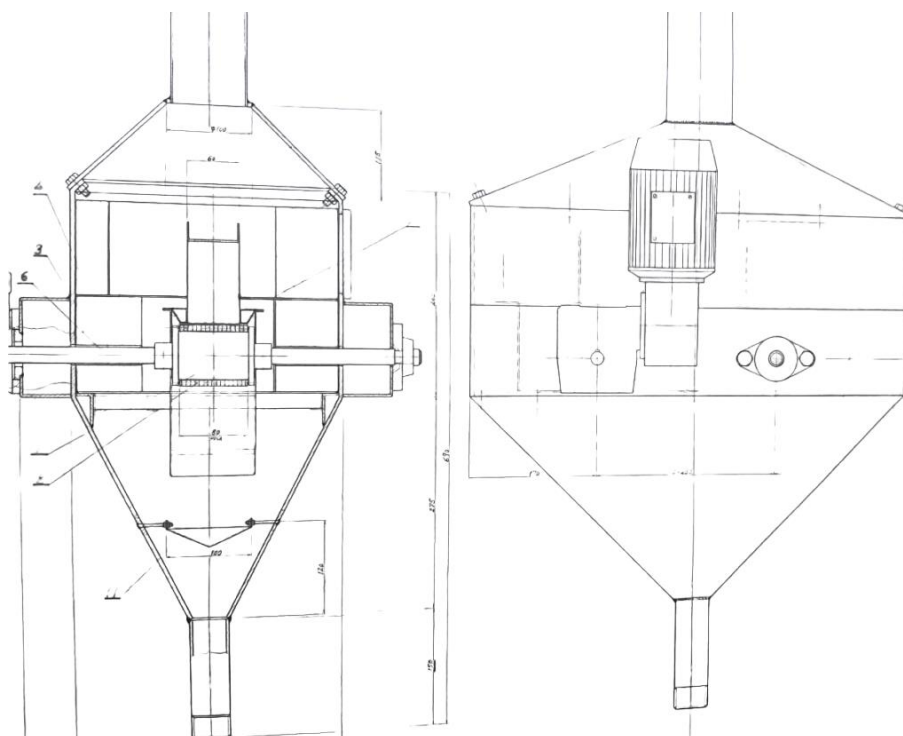


Figura C.3 - Pormenor da vista lateral e da vista posterior do queimador.

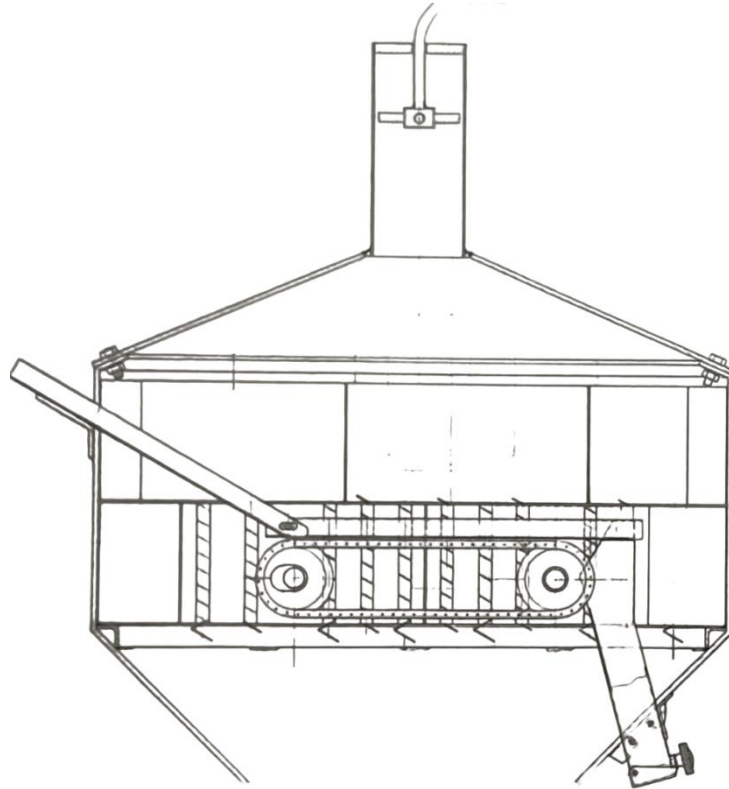


Figura C.4 - Vista frontal do queimador.

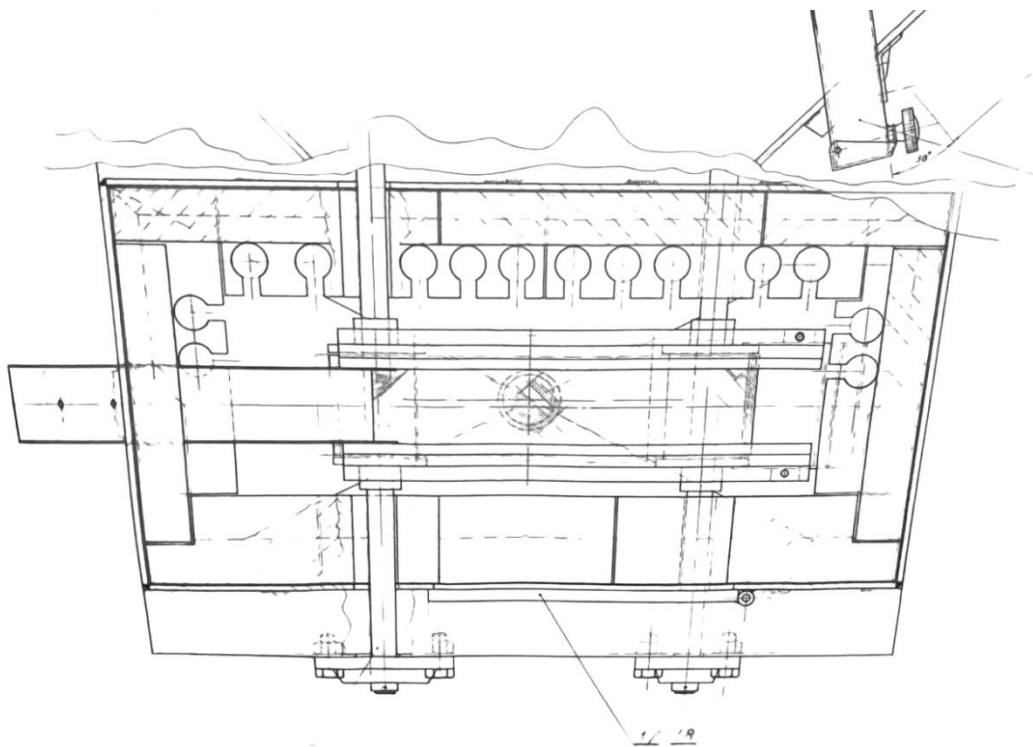


Figura C.5 - Vista superior do queimador.

APÊNDICE D - TEMPERATURAS NO LEITO FIXO TRANSLACIONAL

Nesta secção são apresentadas as curvas da evolução da temperatura no interior do queimador, durante os ensaios realizados em leito fixo translacional, por espécie de carvão, tamanho e temperatura nominal do queimador.

D.1 Temperaturas - *Pinus pinaster*

A Figura D.1 ilustra a evolução da temperatura no interior do queimador durante os ensaios realizados com os carvões de *Pinus pinaster* a 700 °C, utilizando os três tamanhos de partículas.

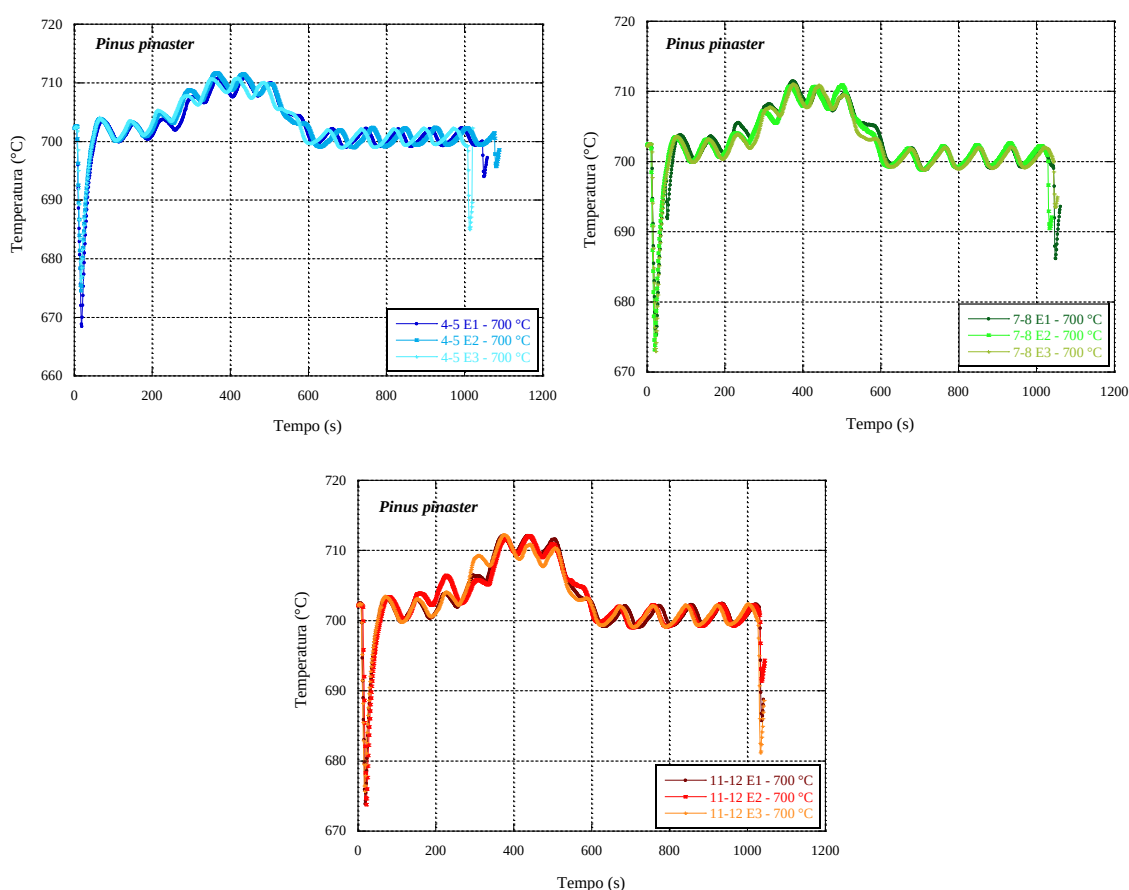


Figura D.1 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Pinus* a 700 °C.

Para os ensaios realizados com os carvões de *Pinus pinaster* a 800 °C, a Figura D.2 ilustra as respectivas evoluções da temperatura.

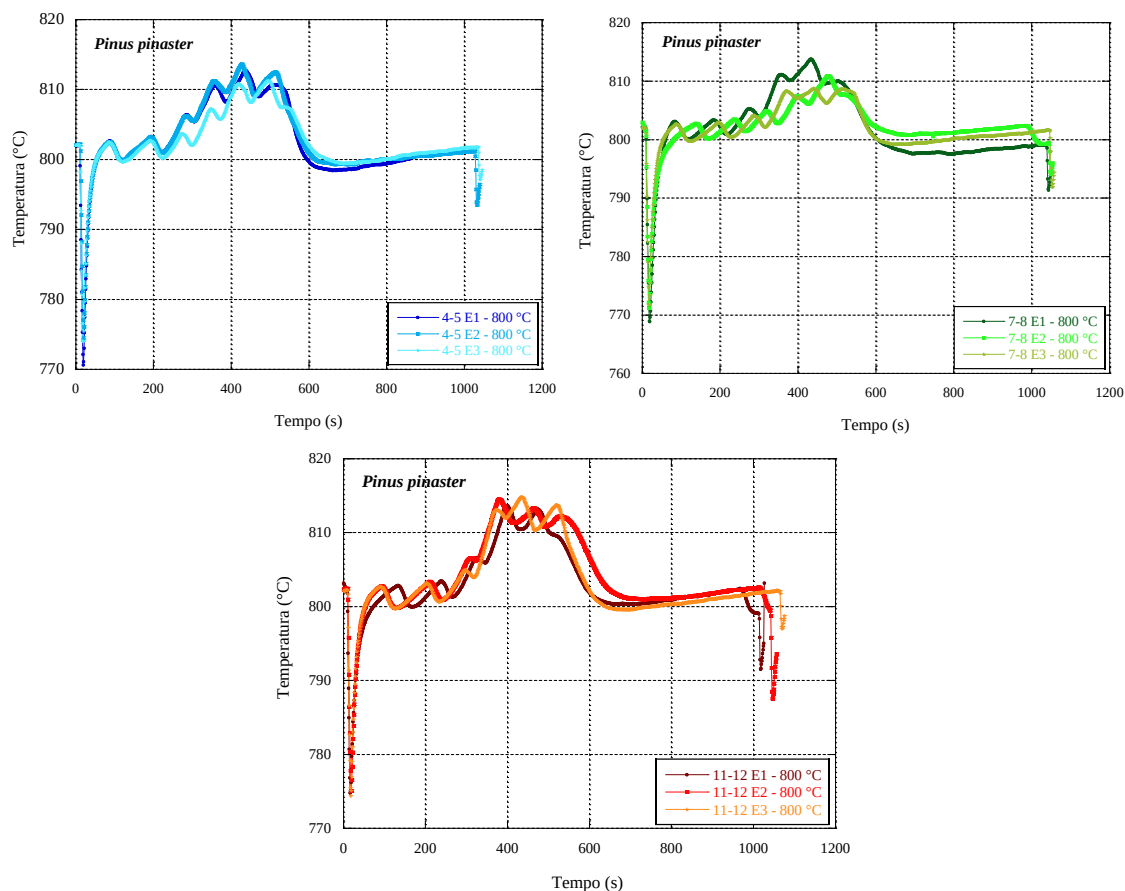


Figura D.2 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Pinus* a 800 °C.

D.2 Temperaturas - *Acacia dealbata*

Para os carvões de *Acacia dealbata*, as Figuras D.3 e D.4 ilustram o comportamento da temperatura durante os ensaios de queima a 700 e 800 °C, respetivamente.

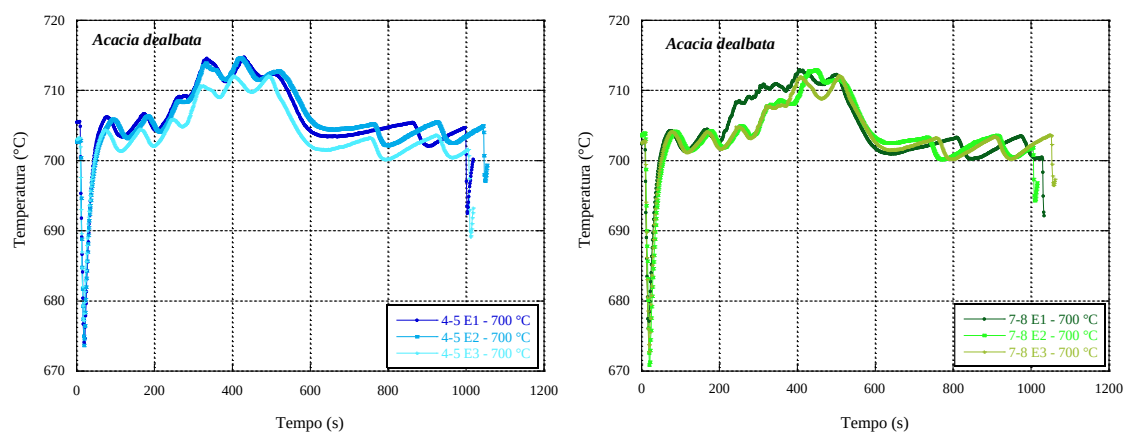


Figura D.3 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Acacia* a 700 °C.

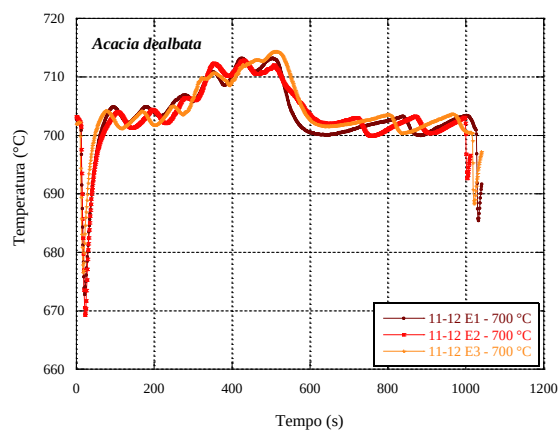


Figura D.3 (cont.) - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Acacia* a 700 °C.

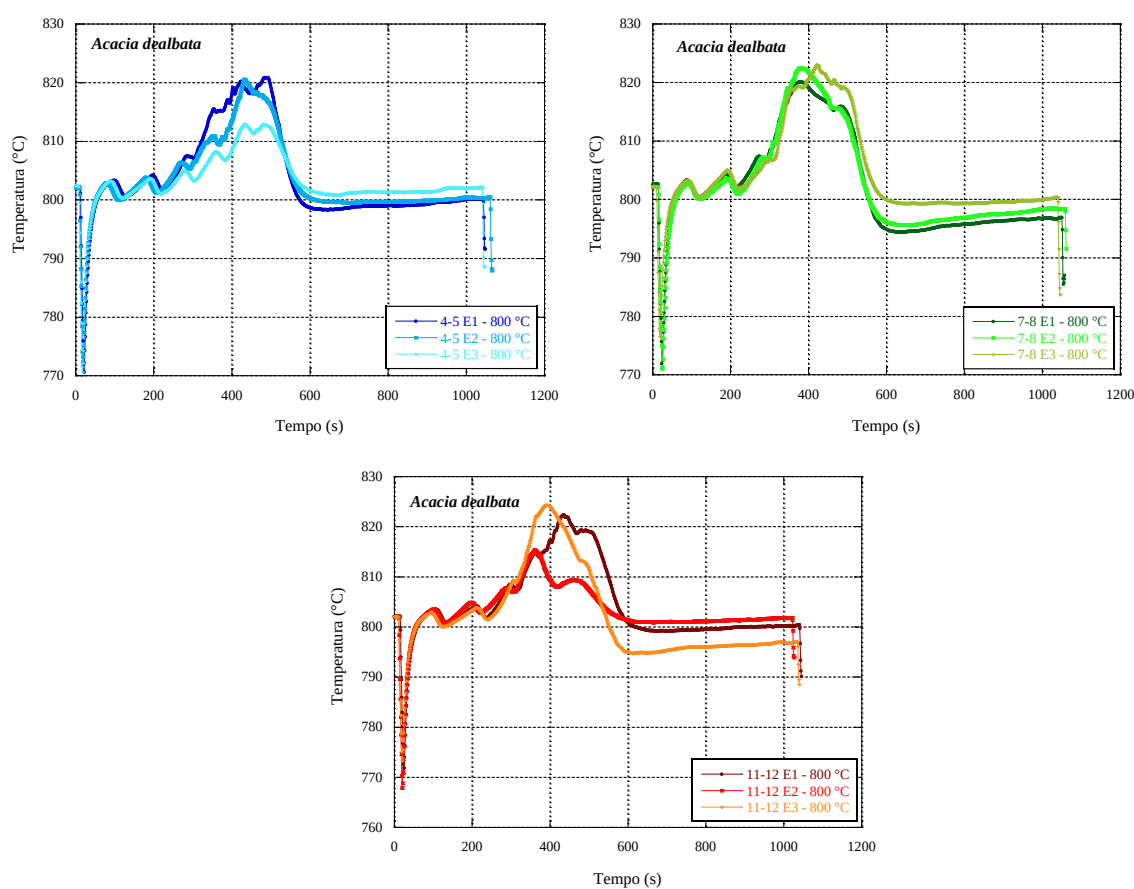


Figura D.4 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Acacia* a 800 °C.

D.3 Temperaturas - *Cytisus scoparius*

Relativamente aos carvões de *Cytisus scoparius*, as Figuras D.5, D.6 e D.7 representam a variação da temperatura no interior do queimador durante os ensaios realizados com os três tamanhos de partículas, à temperatura nominal de 700, 750 e 800 °C.

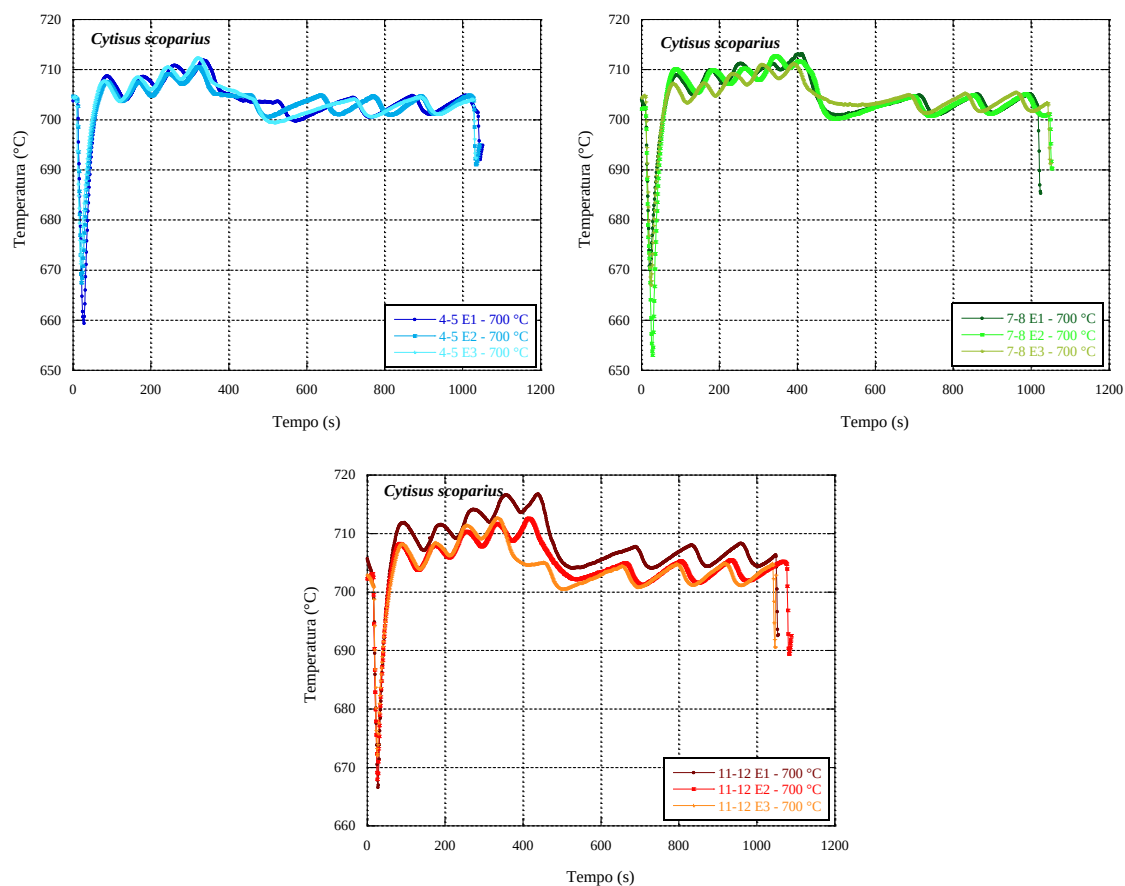


Figura D.5 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Cytisus* a 700 °C.

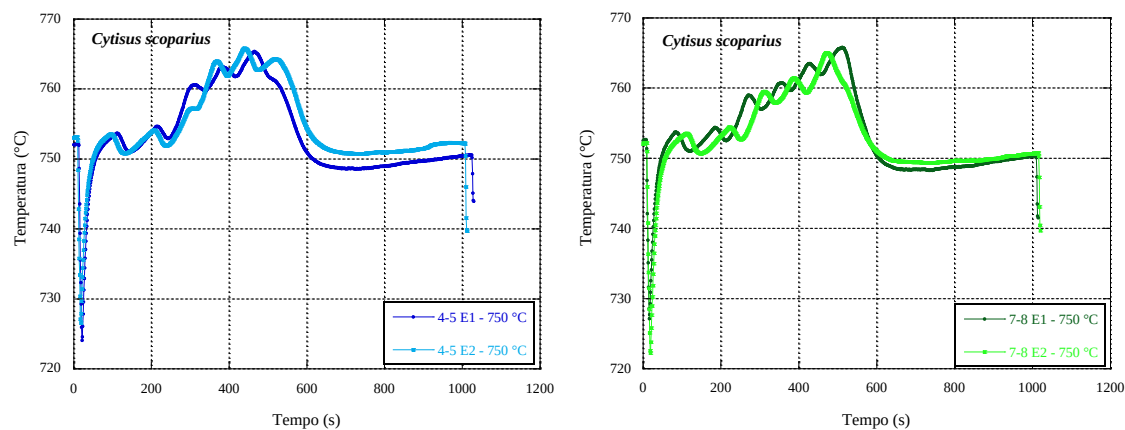


Figura D.6 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Cytisus* a 750 °C.

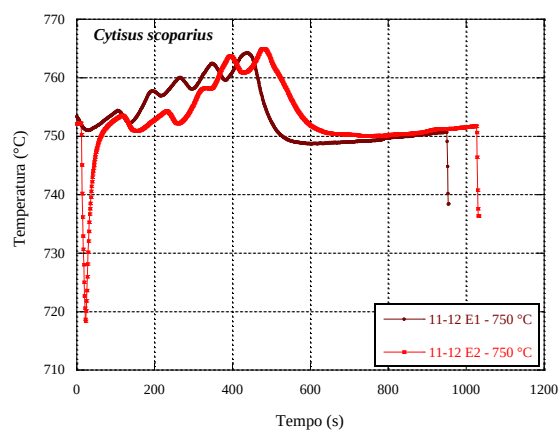


Figura D.6 (cont.) - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Cytisus* a 750 °C.

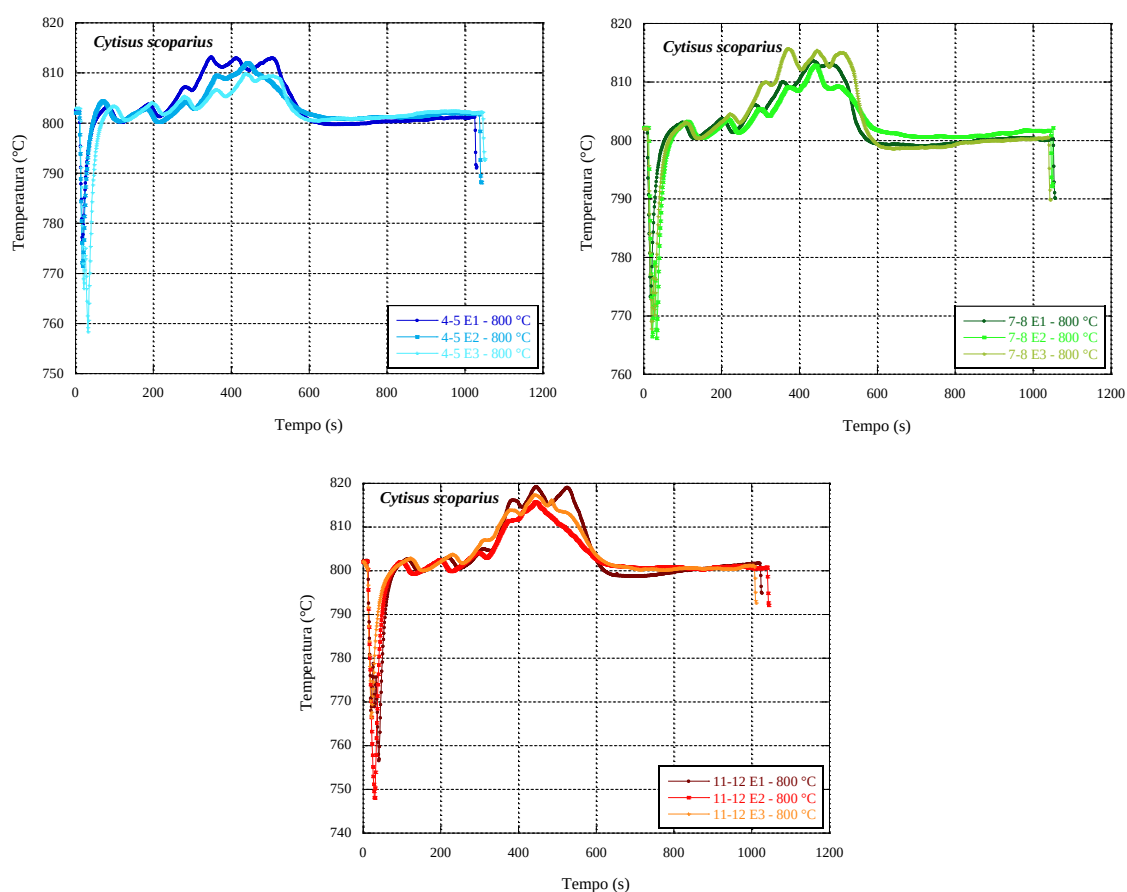


Figura D.7 - Evolução da temperatura do queimador durante os ensaios de *Cytisus* a 800 °C.

APÊNDICE E - GASES DE COMBUSTÃO NO LEITO FIXO TRANSLACIONAL

Nesta secção são apresentadas as evoluções das frações volúmicas de CO_2 , CO e O_2 , registadas durante os ensaios de queima dos carvões de *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata* e *Cytisus scoparius* no leito fixo translacional.

Como precedentemente foi mencionado, todos os ensaios foram realizados com cargas de 4 gramas e com um caudal mássico de ar de 12 g/min.

E.1 Gases de combustão - *Pinus pinaster*

E.1.1 Concentração de dióxido de carbono

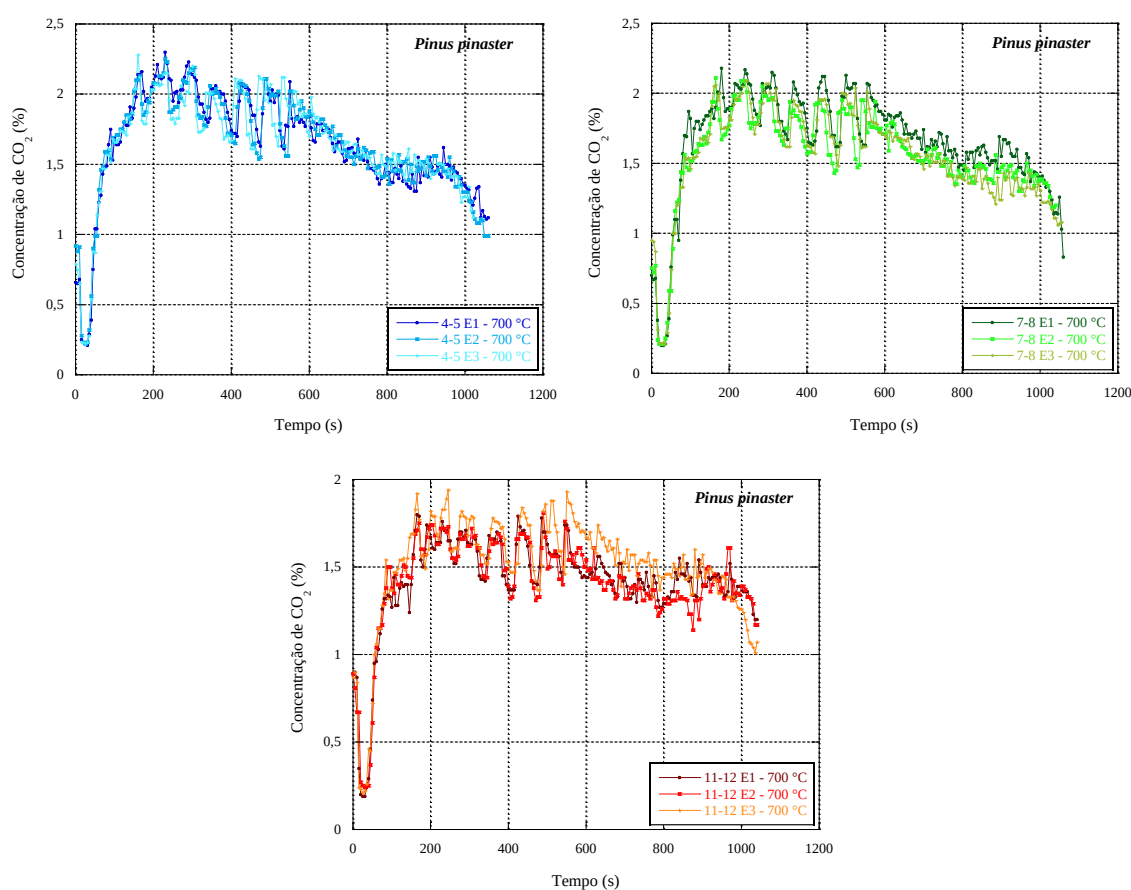


Figura E.1 - Evolução da fração volúmica de CO_2 durante os ensaios de *Pinus* a 700 °C.

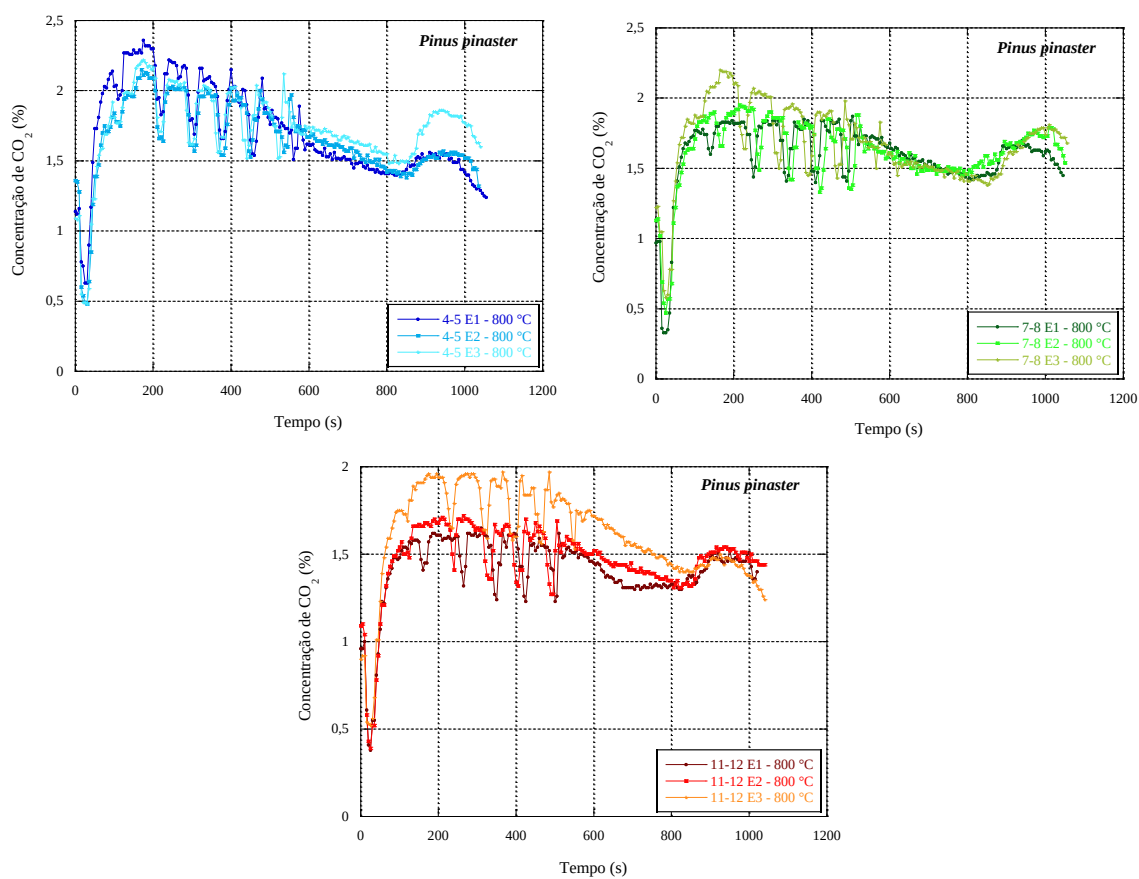


Figura E.2 - Evolução da fração volúmica de CO₂ durante os ensaios de *Pinus* a 800 °C.

E.1.2 Concentração de monóxido de carbono

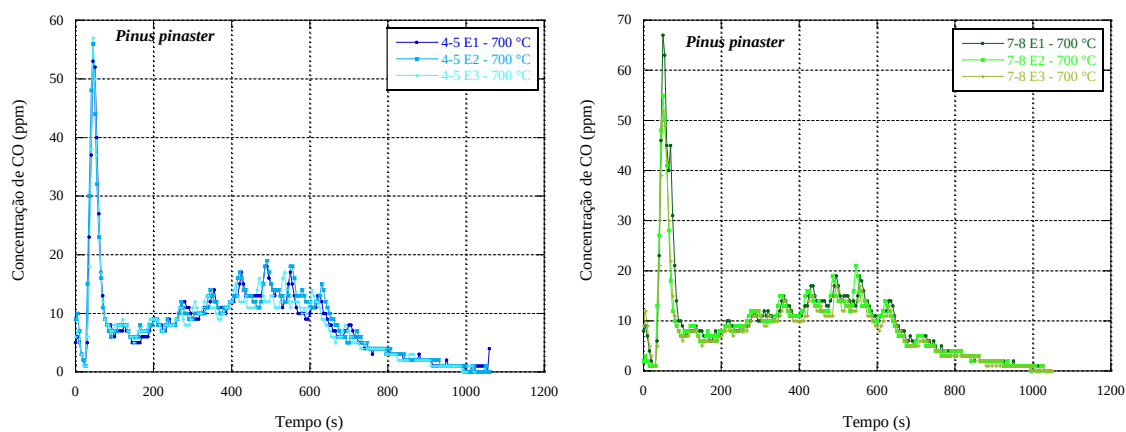


Figura E.3 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Pinus* a 700 °C.

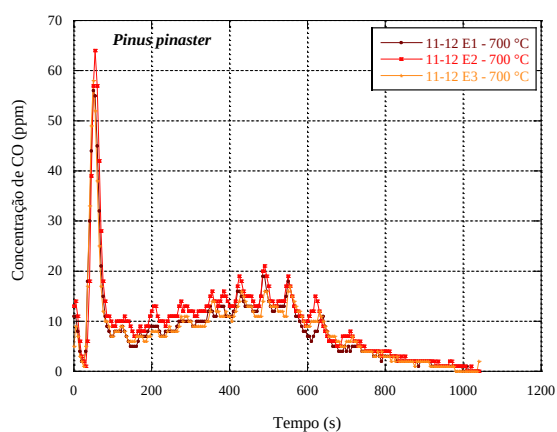


Figura E.3 (cont.) - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Pinus* a 700 °C.

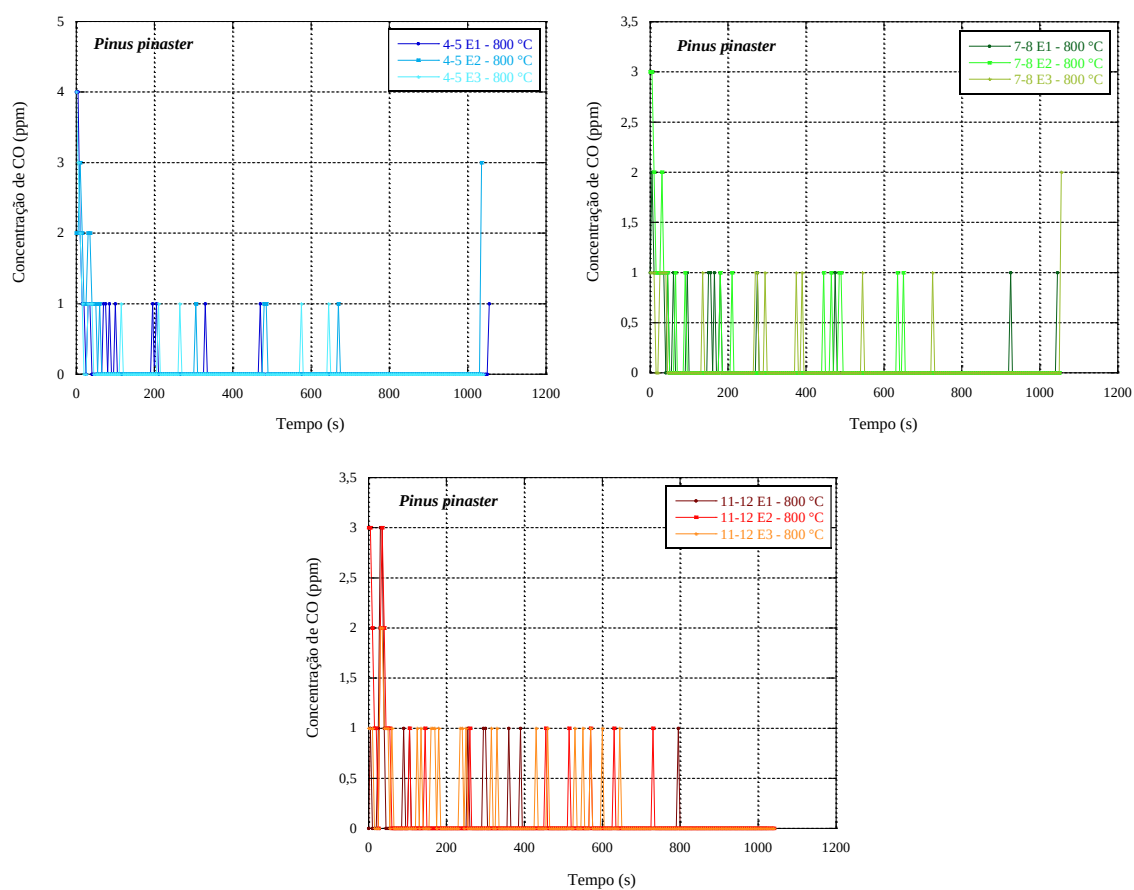


Figura E.4 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Pinus* a 800 °C.

E.1.3 Concentração de oxigênio

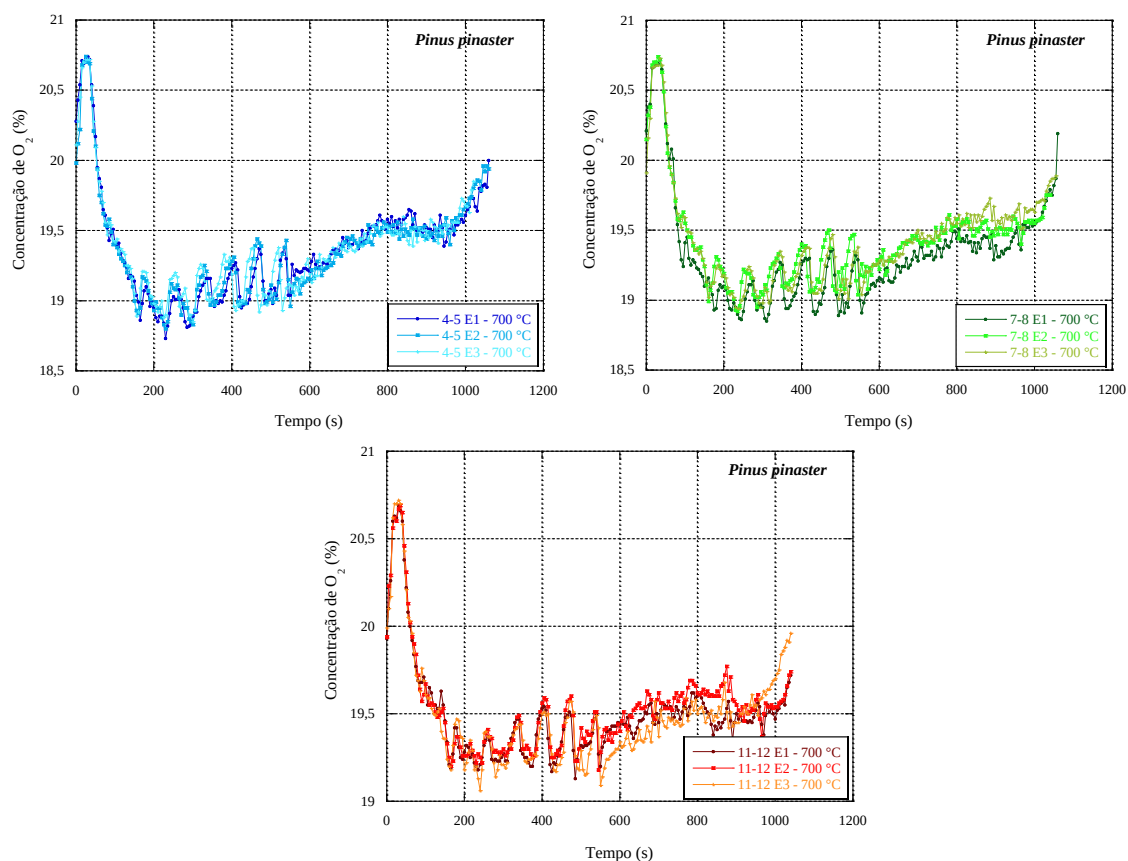


Figura E.5 - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Pinus* a 700 °C.

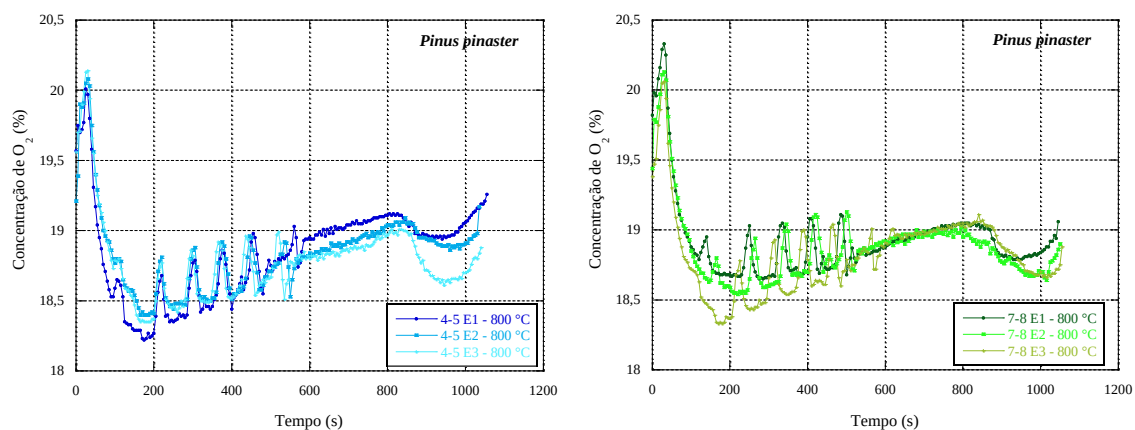


Figura E.6 - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Pinus* a 800 °C.

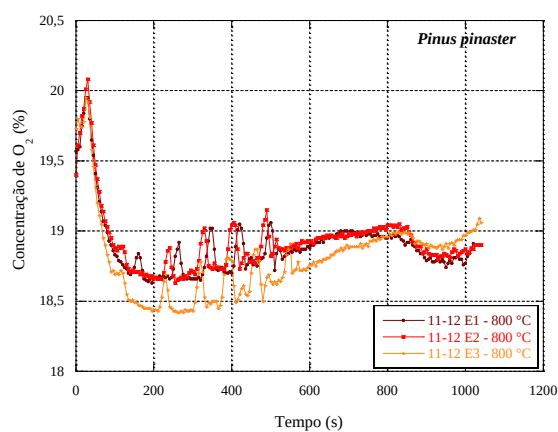


Figura E.6 (cont.) - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Pinus* a 800 °C.

E.2 Gases de combustão - *Acacia dealbata*

E.2.1 Concentração de dióxido de carbono

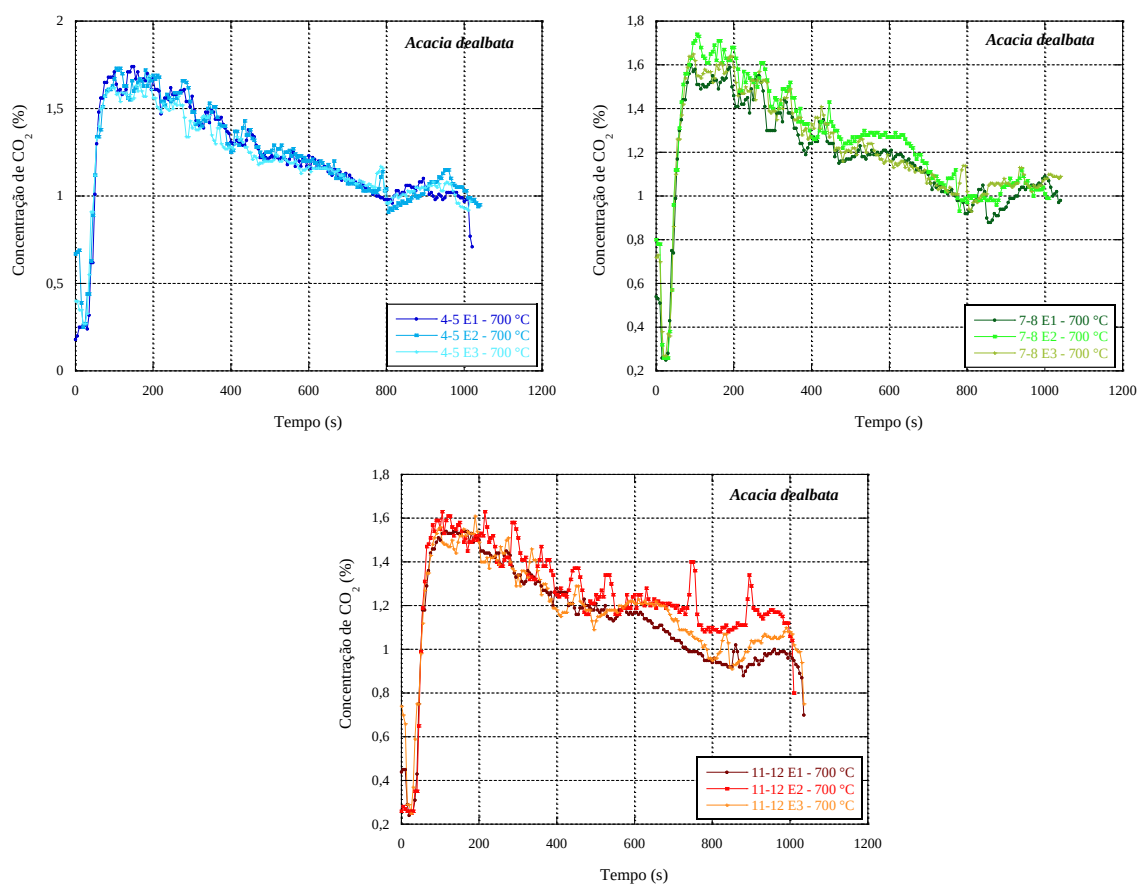


Figura E.7 - Evolução da fração volúmica de CO_2 durante os ensaios de *Acacia* a 700 °C.

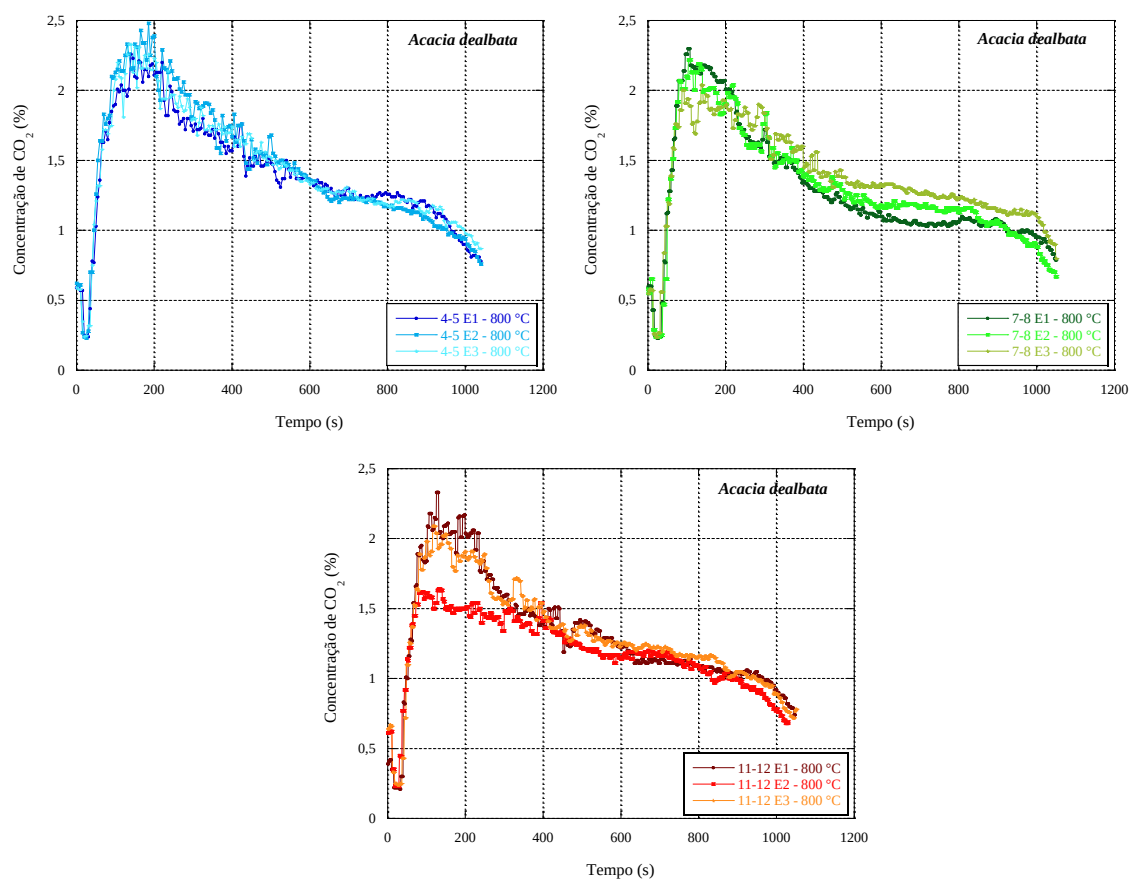


Figura E.8 - Evolução da fração volúmica de CO₂ durante os ensaios de *Acacia* a 800 °C.

E.2.2 Concentração de monóxido de carbono

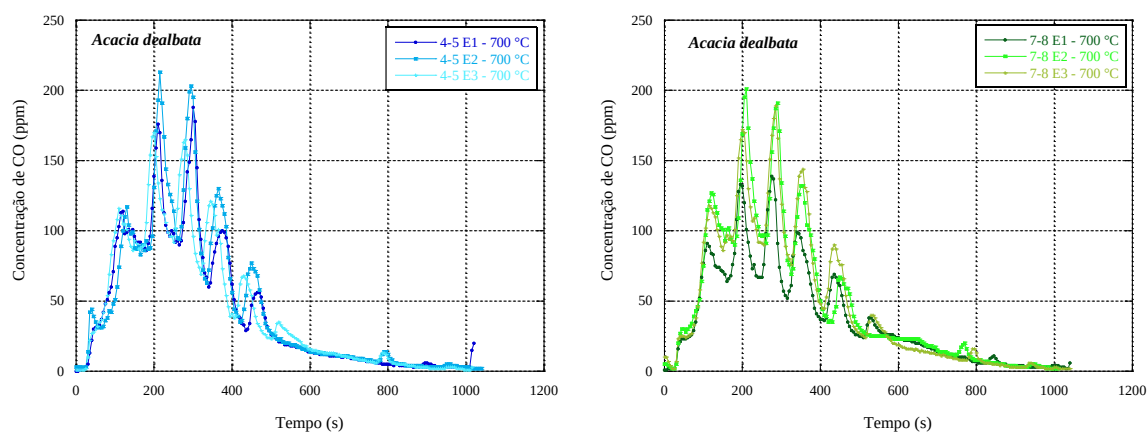


Figura E.9 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Acacia* a 700 °C.

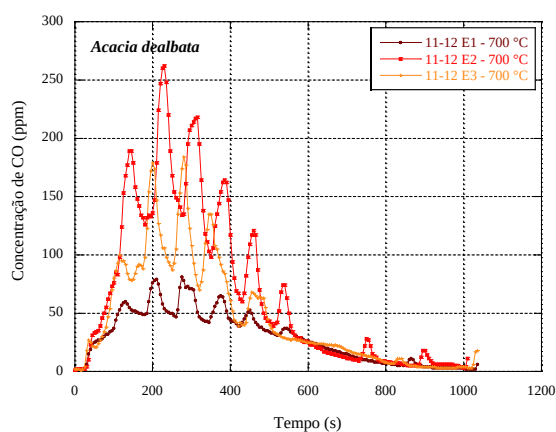


Figura E.9 (cont.) - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Acacia* a 700 °C.

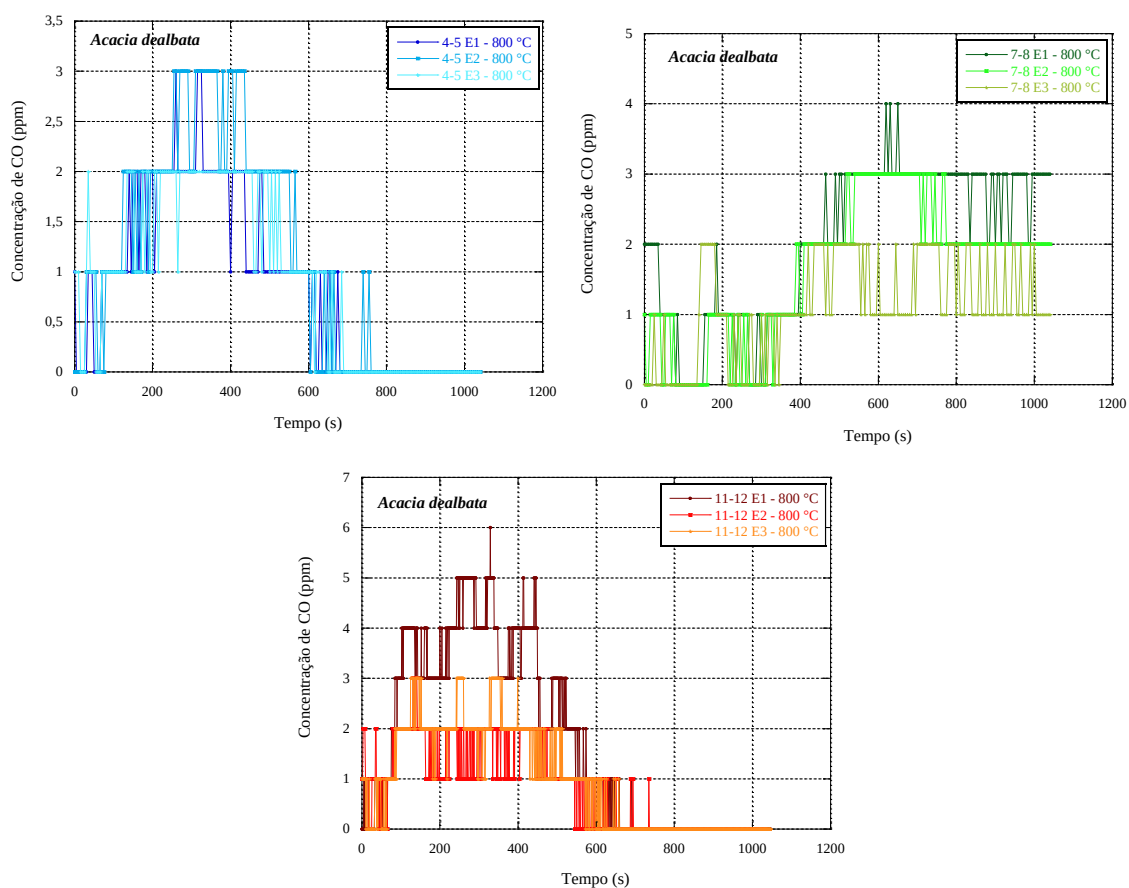


Figura E.10 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Acacia* a 800 °C.

E.2.2 Concentração de oxigênio

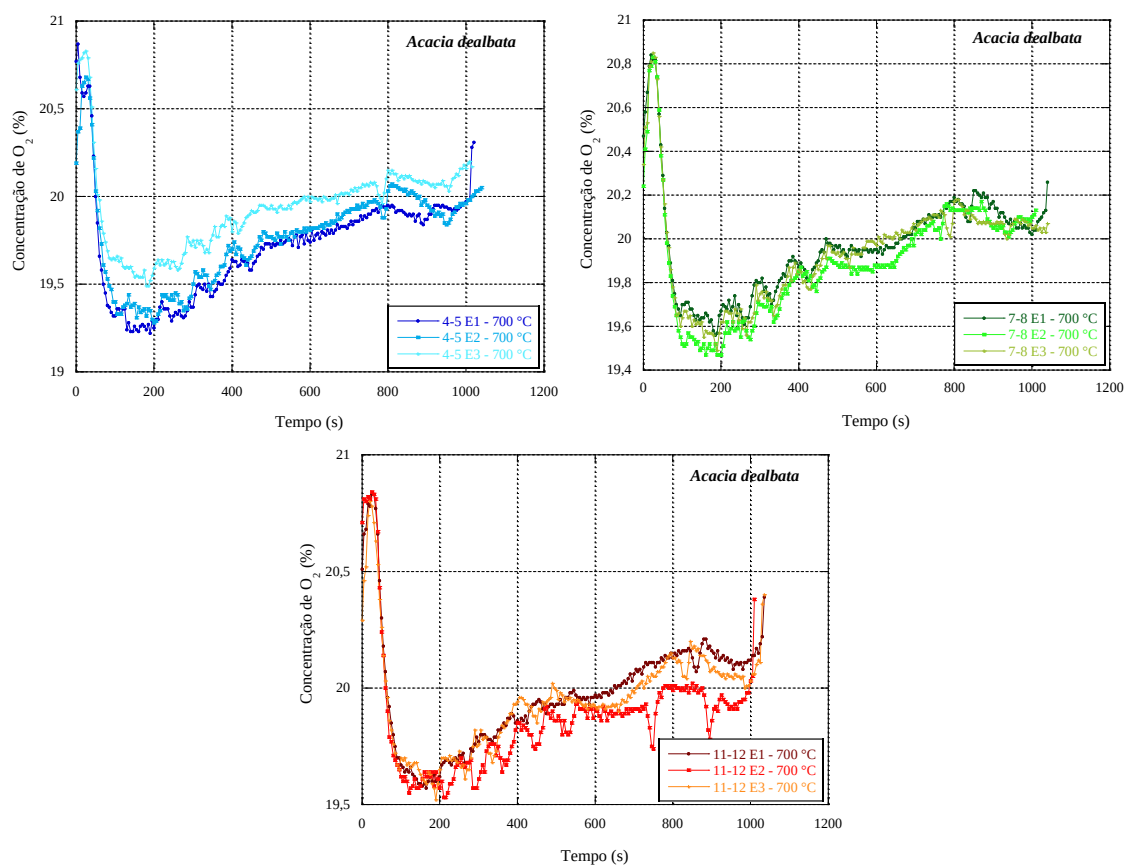


Figura E.11 - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Acacia* a 700 °C.

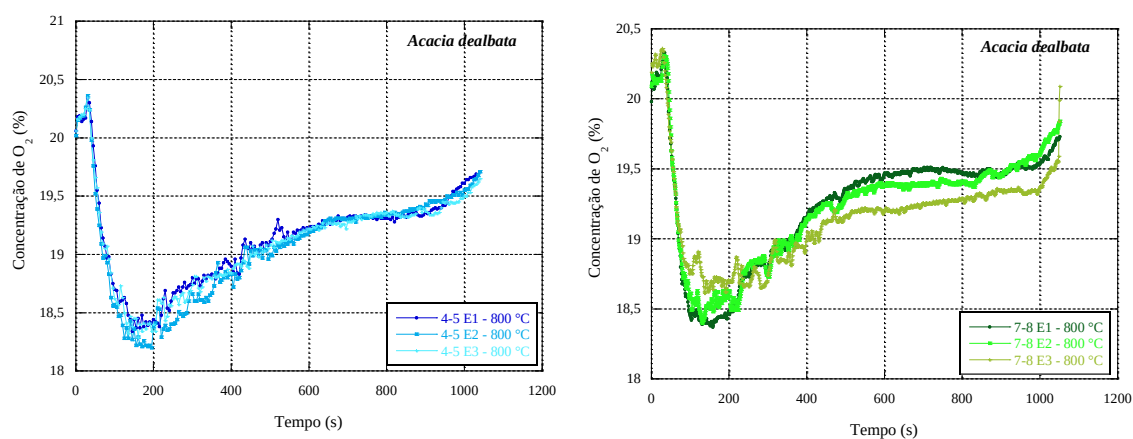


Figura E.12 - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Acacia* a 800 °C.

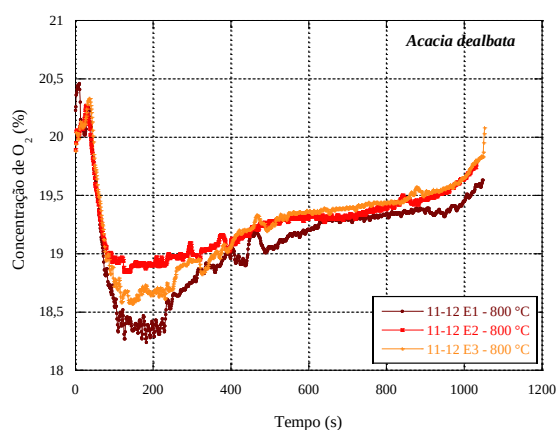


Figura E.12 (cont.) - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Acacia* a 800 °C.

E.3 Gases de combustão - *Cytisus scoparius*

E.3.1 Concentração de dióxido de carbono

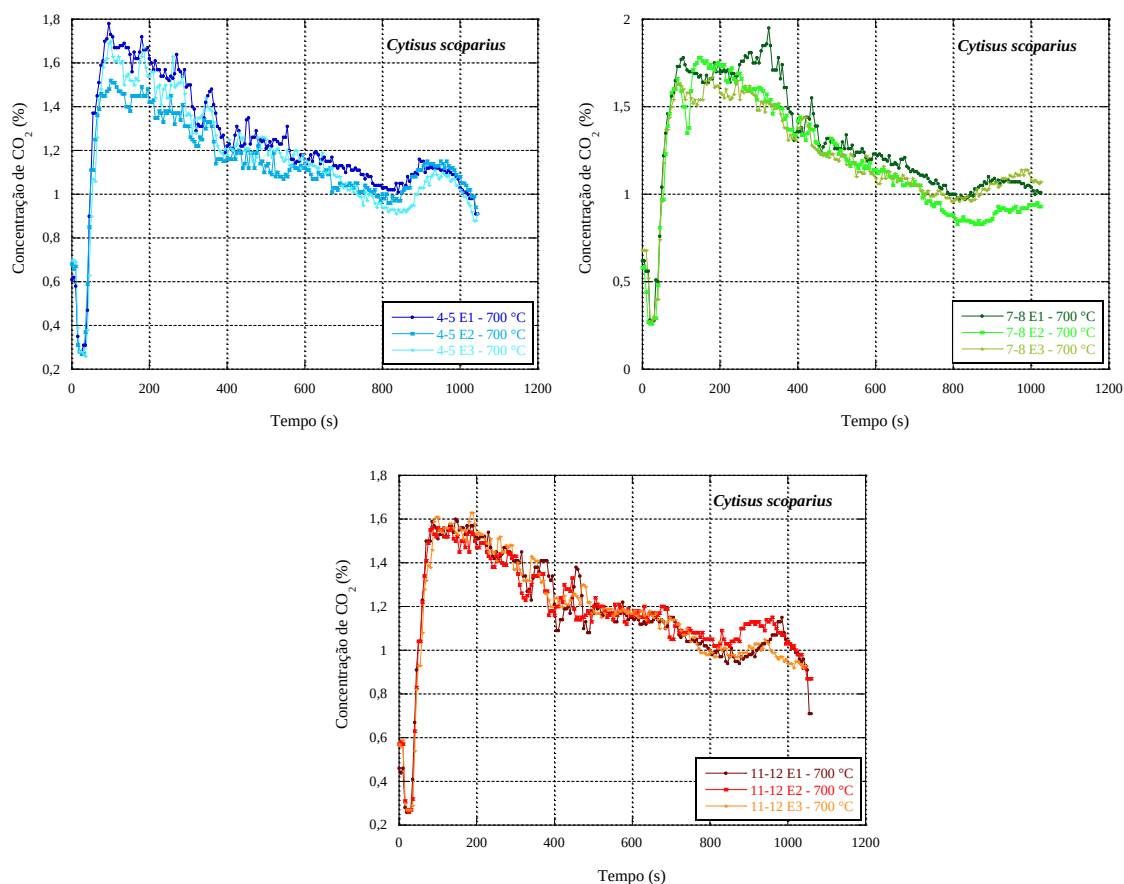


Figura E.13 - Evolução da fração volúmica de CO_2 durante os ensaios de *Cytisus* a 700 °C.

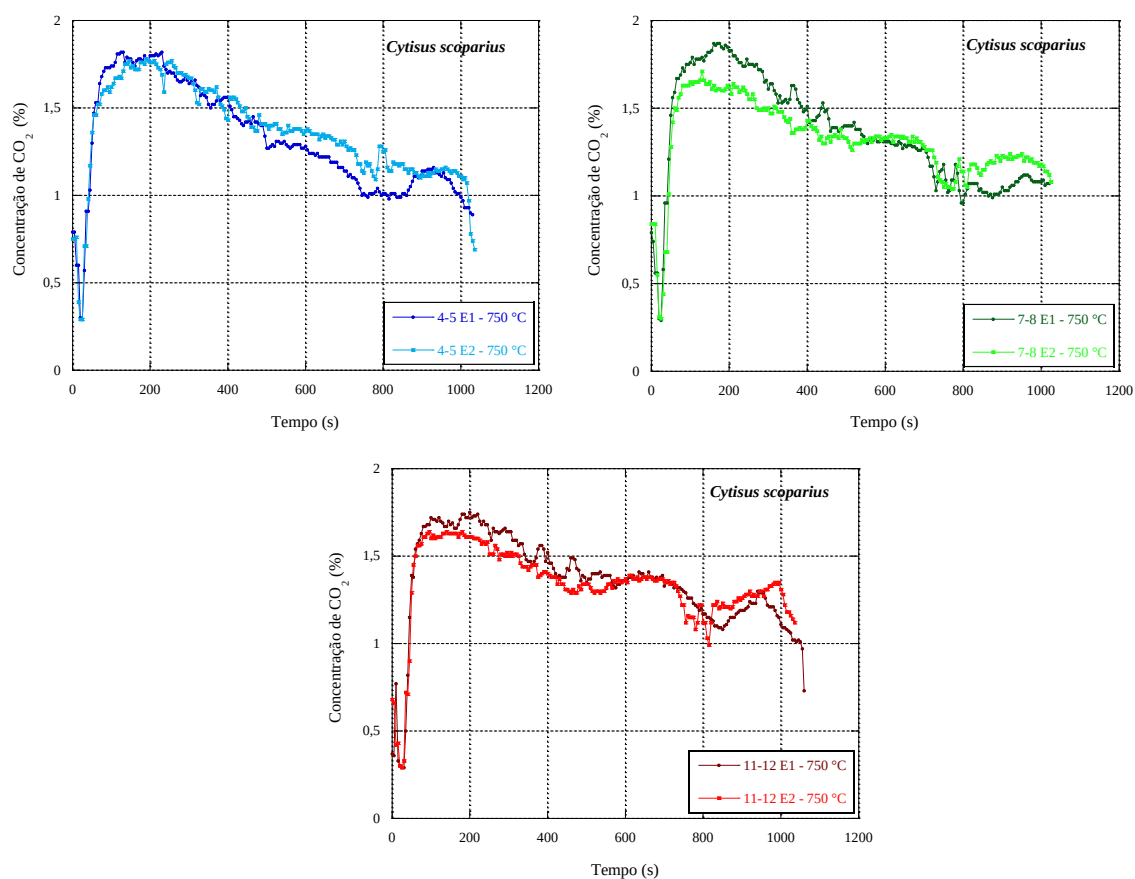


Figura E.14 - Evolução da fração volúmica de CO₂ durante os ensaios de *Cytisus* a 750 °C.

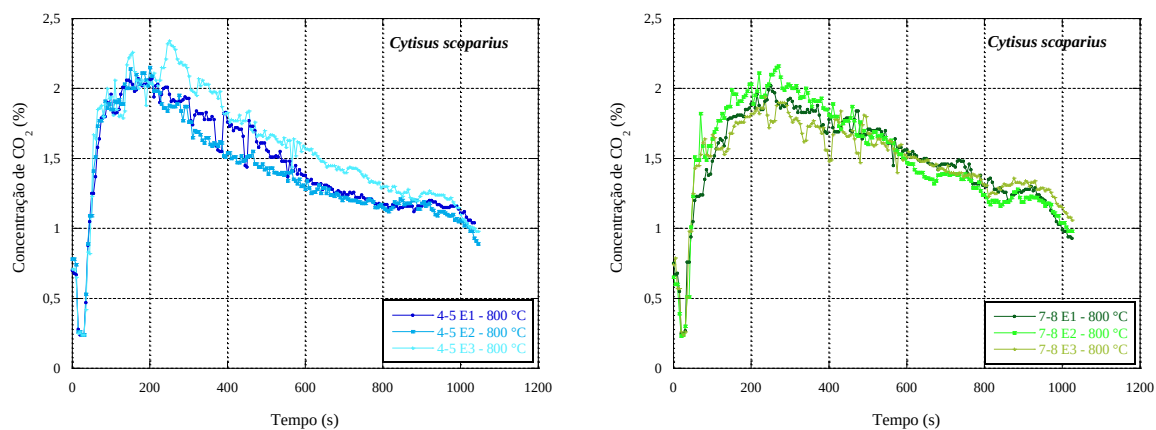


Figura E.15 - Evolução da fração volúmica de CO₂ durante os ensaios de *Cytisus* a 800 °C.

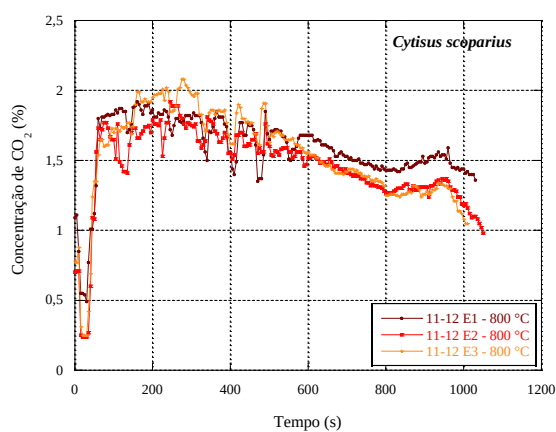


Figura E.15 (cont.) - Evolução da fração volúmica de CO₂ durante os ensaios de *Cytisus* a 800 °C.

E.3.2 Concentração de monóxido de carbono

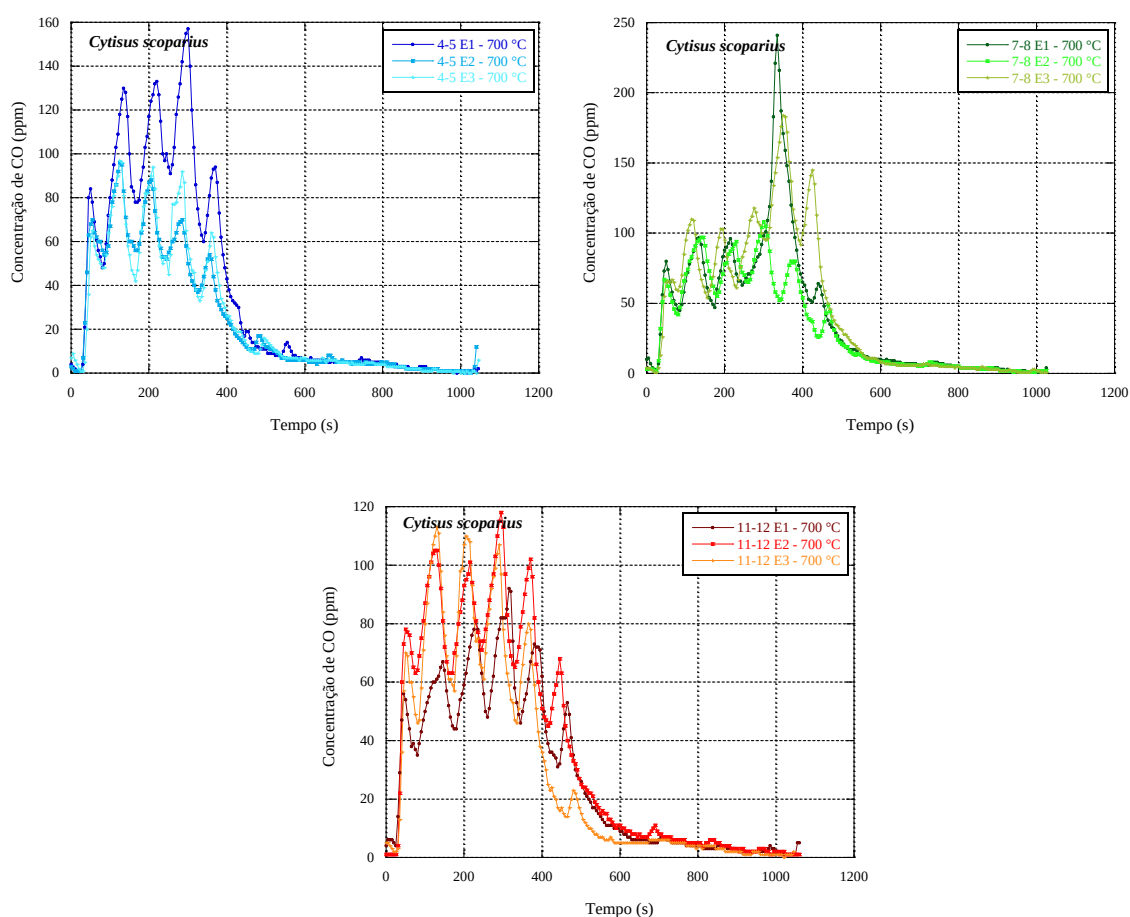


Figura E.16 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Cytisus* a 700 °C.

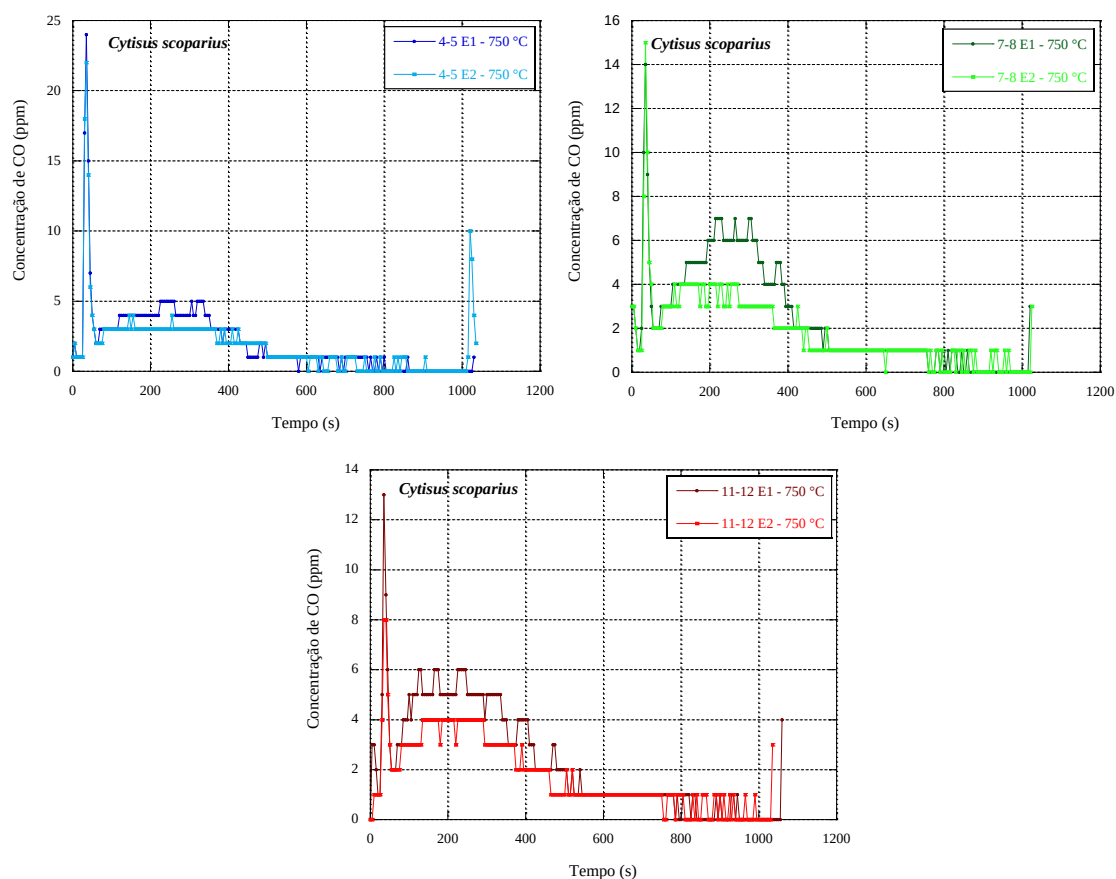


Figura E.17 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Cytisus* a 750 °C.

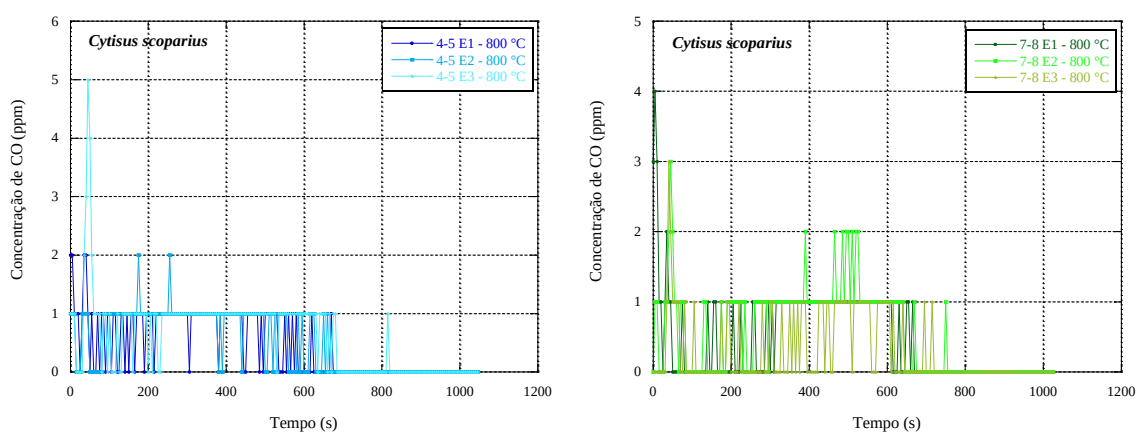


Figura E.18 - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Cytisus* a 800 °C.

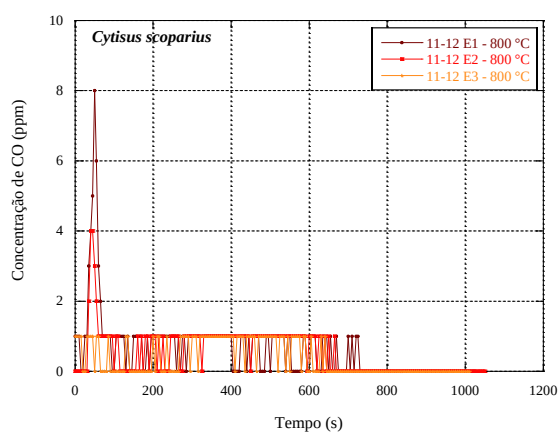


Figura E.18 (cont.) - Evolução da fração volúmica de CO durante os ensaios de *Cytisus* a 800 °C.

E.3.3 Concentração de oxigénio

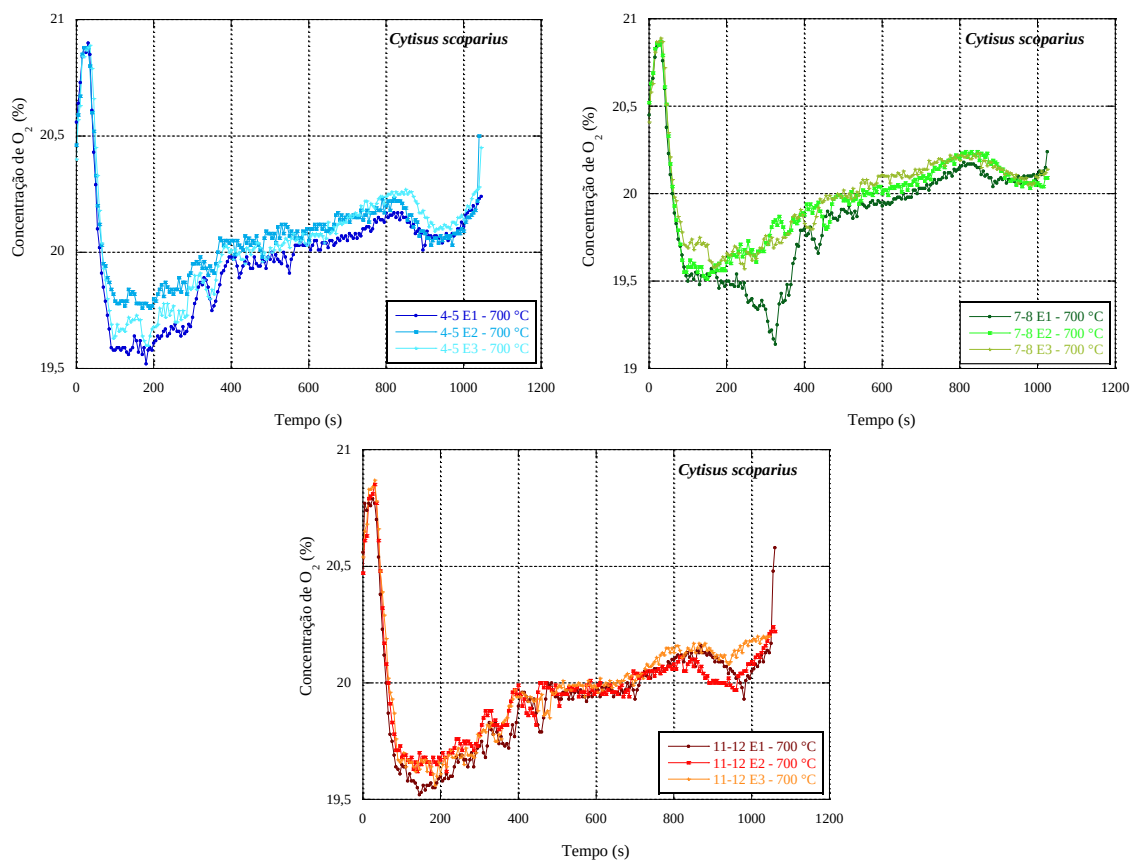


Figura E.19 - Evolução da fração volúmica de O₂ durante os ensaios de *Cytisus* a 700 °C.

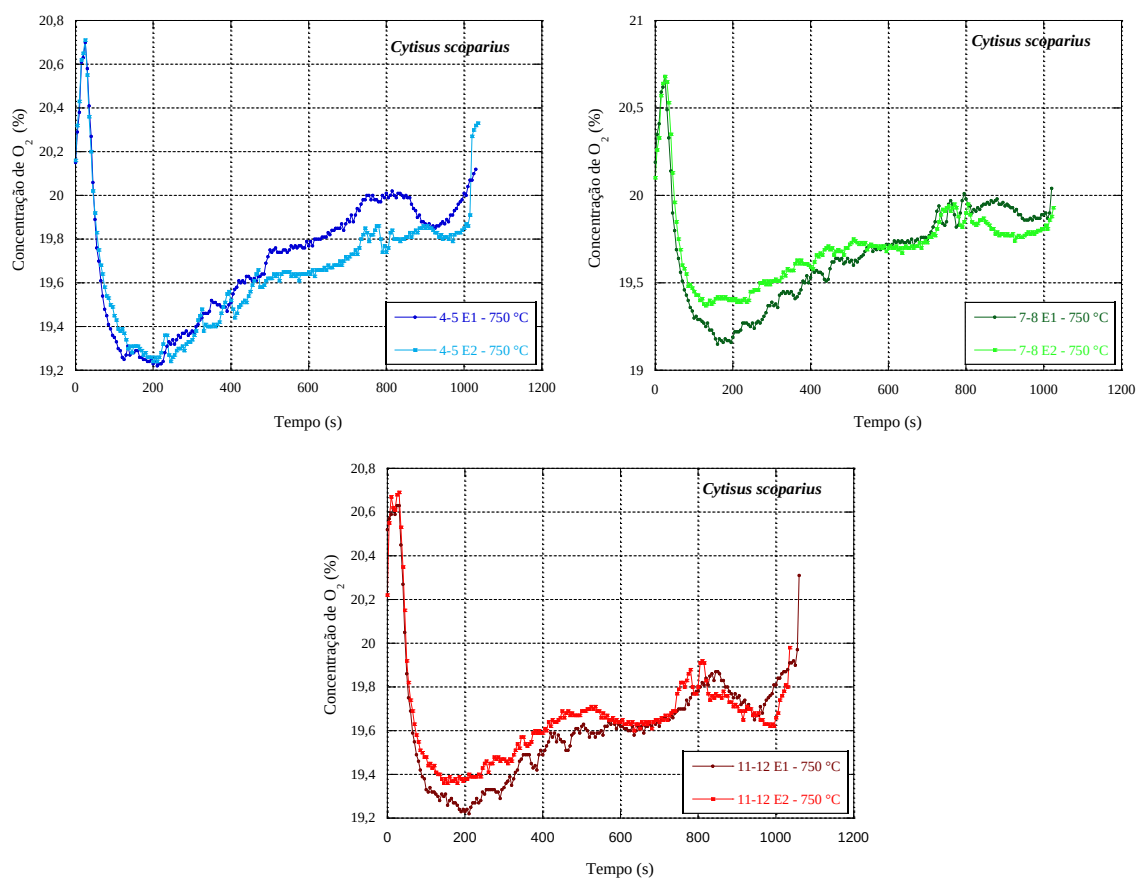


Figura E.20 - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Cytisus* a 750 °C.

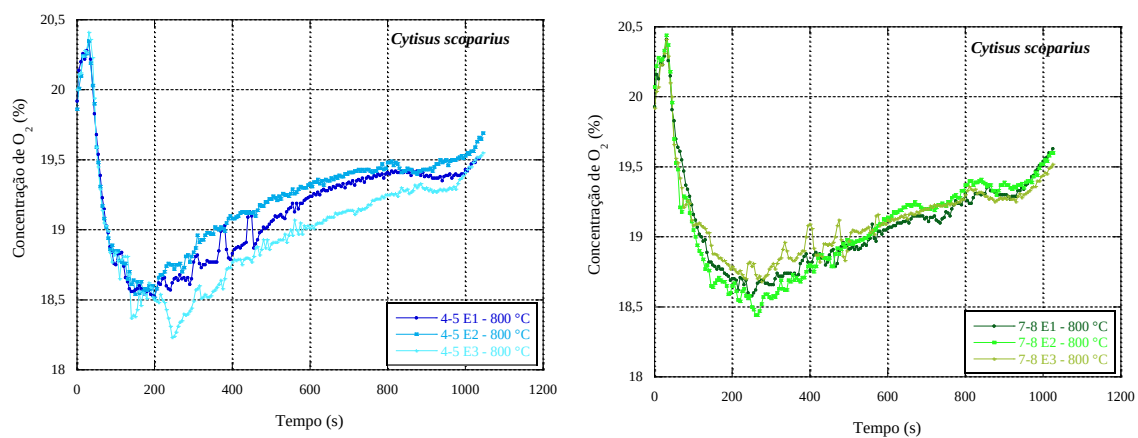


Figura E.21 - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Cytisus* a 800 °C.

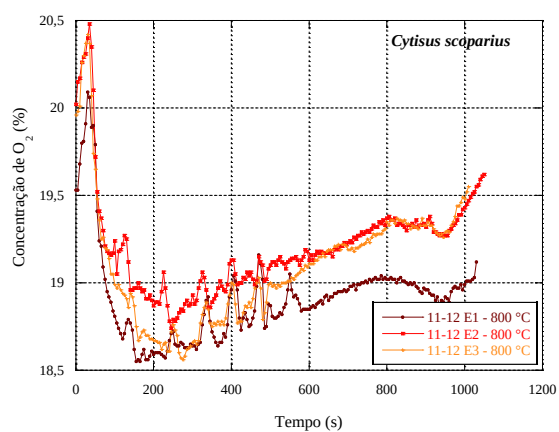


Figura E.21 (cont.) - Evolução da fração volúmica de O_2 durante os ensaios de *Cytisus* a 800 °C.

APÊNDICE F – ANÁLISE DE INCERTEZAS

Neste apêndice são apresentadas as incertezas associadas às medições efetuadas durante o presente trabalho. Concretamente, foram analisadas as incertezas relativas ao método do deslocamento positivo, à calibração do analisador de CO₂, à medição da fração molar de CO₂, à medição do caudal mássico de ar, à medição das temperaturas do leite e, por fim, à medição das concentrações molares dos gases de exaustão.

Inevitavelmente, a medição de qualquer variável tem associada uma incerteza experimental que pode ser de origem sistemática ou aleatória. Na análise detalhada de incertezas, o procedimento passa pela pesquisa das fontes elementares de erro e pela determinação da sua contribuição através da estimativa das incertezas sistemáticas e aleatórias de cada variável medida (Coleman & Steele, 1999).

Segundo Coleman e Steele (1999), um resultado experimental r é uma função das variáveis medidas X_i , de acordo com a equação de redução de dados:

$$r = r(X_1, X_2, \dots, X_J) \quad (\text{F.1})$$

A incerteza total (U_r) associada à medição de uma variável X_i com um nível de confiança de 95 % pode ser calculada da seguinte forma:

$$U_r^2 = B_r^2 + P_r^2 \quad (\text{F.2})$$

em que B_r e P_r são, respetivamente, as incertezas sistemáticas e aleatórias associadas à variável X_i .

Considerando que não existem incertezas sistemáticas e aleatórias correlacionadas, a equação de propagação de incertezas vem:

$$B_r^2 = \sum_{i=1}^J \theta_i^2 B_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{J-1} \sum_{k=i+1}^J \theta_i \theta_k B_{ik} \quad (\text{F.3})$$

$$P_r^2 = \sum_{i=1}^J \theta_i^2 P_i^2 \quad (\text{F.4})$$

onde $\theta_i = \frac{\partial r}{\partial X_i}$, B_i e P_i são as incertezas sistemáticas e aleatórias da variável X_i e B_{ik} é o estimador de covariância.

Na determinação das incertezas sistemáticas, Coleman e Steele (1999) recomendam a utilização das informações fornecidas pelos fabricantes dos equipamentos. Quanto às incertezas aleatórias, geralmente o seu valor considera-se igual a metade da menor divisão da escala de medida.

F.1 Incerteza associada ao método do deslocamento positivo

Para o cálculo da incerteza associada à medição do caudal de gás, de CO₂ e N₂, pelo método do deslocamento positivo, foram consideradas as incertezas relativas às seguintes variáveis: $\dot{m}_{\text{água}}$, Δt , $(\Delta P + P_{\text{atm}})$ e T_{amb} . Nesta análise não foram considerados os erros relativos à regressão linear utilizada na obtenção das curvas de calibração dos rotâmetros.

Assim, através da equação de propagação de incertezas, a incerteza sistemática associada a medição dos caudais é dada por:

$$B_{\dot{m}_g} = \left[\left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial \dot{m}_{\text{água}}} B_{\dot{m}_{\text{água}}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial \Delta t} B_{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial (\Delta P + P_{\text{atm}})} B_{\Delta P + P_{\text{atm}}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial T_{\text{amb}}} B_{T_{\text{amb}}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{F.5})$$

onde:

$$B_{\Delta P + P_{\text{atm}}} = \sqrt{B_{\Delta P}^2 + B_{P_{\text{atm}}}^2} \quad (\text{F.6})$$

Resolvendo as derivadas e dividindo ambos os membros pelo caudal mássico de gás $\dot{m}_g$, obtém-se a Equação F.7.

$$\frac{B_{\dot{m}_g}}{\dot{m}_g} = \left[\left(\frac{B_{\dot{m}_{\text{água}}}}{\dot{m}_{\text{água}}} \right)^2 + \left(\frac{B_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 \left(\frac{B_{\Delta P + P_{\text{atm}}}}{\Delta P + P_{\text{atm}}} \right)^2 + \left(\frac{B_{T_{\text{amb}}}}{T_{\text{amb}}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{F.7})$$

De igual forma, a incerteza aleatória associada à medição do caudal de gás pode ser determinada pela Equação F.8:

$$\frac{P_{\dot{m}_g}}{\dot{m}_g} = \left[\left(\frac{P_{\dot{m}_{\text{água}}}}{\dot{m}_{\text{água}}} \right)^2 + \left(\frac{P_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 \left(\frac{P_{\Delta P + P_{\text{atm}}}}{\Delta P + P_{\text{atm}}} \right)^2 + \left(\frac{P_{T_{\text{amb}}}}{T_{\text{amb}}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{F.8})$$

As incertezas sistemáticas relativas às variáveis referidas anteriormente foram determinadas, na maioria, de acordo com as informações fornecidas pelos fabricantes dos equipamentos. A exceção foi o manómetro de coluna de água: como este dispositivo foi construído manualmente, considerou-se a incerteza sistemática igual à menor divisão da sua escala de leitura, isto é, ± 1 mm H₂O. Relativamente à massa de água, esta foi determinada utilizando uma balança com uma exatidão de 0,0001 kg. Na medição do tempo considerou-se uma exatidão de 0,1 segundos em 1 hora. Em relação à pressão atmosférica e temperatura ambiente, a exatidão considerada foi de ± 1 mm Hg e $\pm 0,5$ °C, respetivamente.

As incertezas aleatórias (P_r) foram calculadas de acordo com o recomendado por Coleman e Steele (1999), através do desvio padrão de uma amostra de N medições:

$$P_r = \frac{tS_i}{\sqrt{N}} \quad (\text{F.9})$$

onde t representa a distribuição de Gauss, S_i é o desvio padrão da amostra e N é o número de medições efetuadas. Para um nível de confiança de 95 % e com $N = 3$, a distribuição de Gauss toma o valor de 3,182 (Coleman & Steele, 1999).

Na Tabela F.1 e na Tabela F.2 encontram-se representadas, respetivamente, as incertezas sistemáticas e aleatórias relativas às variáveis que foram consideradas no método do deslocamento positivo; são ainda apresentadas as incertezas, sistemáticas e aleatórias, associadas à medição do caudal mássico de dióxido de carbono.

Tabela F.1 - Determinação da incerteza sistemática associada à medição do caudal de CO₂.

Flutuador	$\frac{B_{m_{\text{água}}}}{m_{\text{água}}}$	$\frac{B_{\Delta t}}{\Delta t}$	$\frac{B_{\Delta t + P_{\text{atm}}}}{\Delta t + P_{\text{atm}}}$	$\frac{B_{T_{\text{amb}}}}{T_{\text{amb}}}$	$\dot{m}_{\text{CO}_2}$ (kg/s)	$\frac{B_{\dot{m}_{\text{CO}_2}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2}}$ (%)
1	9,434E-05	2,778E-05	0,00141	0,00171	6,07E-06	0,22
2	5,102E-05	2,778E-05	0,00141	0,00171	1,12E-05	0,22
3	3,484E-05	2,778E-05	0,00141	0,00171	1,64E-05	0,22
4	3,448E-05	2,778E-05	0,00141	0,00171	2,08E-05	0,22
5	3,922E-05	2,778E-05	0,00141	0,00171	2,40E-05	0,22
6	3,311E-05	2,778E-05	0,00141	0,00171	2,89E-05	0,22
7	2,841E-05	2,778E-05	0,00141	0,00171	3,37E-05	0,22
8	2,924E-05	2,778E-05	0,00141	0,00172	3,74E-05	0,22
9	2,865E-05	2,778E-05	0,00141	0,00172	4,30E-05	0,22
10	2,882E-05	2,778E-05	0,00141	0,00172	4,87E-05	0,22

Tabela F.2 - Determinação da incerteza aleatória associada à medição do caudal de CO₂.

Flutuador	$\frac{P_{m_{\text{água}}}}{m_{\text{água}}}$	$\frac{P_{\Delta t}}{\Delta t}$	$\frac{P_{\Delta t + P_{\text{atm}}}}{\Delta t + P_{\text{atm}}}$	$\frac{P_{T_{\text{amb}}}}{T_{\text{amb}}}$	$\dot{m}_{\text{CO}_2}$ (kg/s)	$\frac{P_{\dot{m}_{\text{CO}_2}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2}}$ (%)
1	0,00173	0,00055	3,92E-05	3,15E-04	6,07E-06	0,18
2	0,00469	0,00021	2,94E-05	6,29E-04	1,12E-05	0,47
3	0,00096	0,00006	1,96E-05	3,15E-04	1,64E-05	0,10
4	0,00032	0,00034	6,85E-05	3,15E-04	2,08E-05	0,06
5	0,00252	0,00050	8,81E-05	3,15E-04	2,40E-05	0,26
6	0,00030	0,00056	7,83E-05	3,15E-04	2,89E-05	0,07
7	0,00130	0,00036	1,17E-04	3,15E-04	3,37E-05	0,14
8	0,00027	0,00035	1,17E-04	3,16E-04	3,74E-05	0,06
9	0,00079	0,00052	1,08E-04	6,31E-04	4,30E-05	0,11
10	0,00053	0,00104	5,88E-05	6,31E-04	4,87E-05	0,13

Relativamente ao cálculo das incertezas sistemáticas e aleatórias associadas à medição do caudal mássico de azoto, nas Tabelas F.3 e F.4 encontram-se resumidos os valores obtidos.

Por fim, na Tabela F.5 são apresentadas as incertezas totais associadas à medição dos caudais de CO₂ e N₂, para cada posição do respetivo rotâmetro.

Tabela F.3 - Determinação da incerteza sistemática associada à medição do caudal de N₂.

Flutuador	$\frac{B_{\dot{m}_{\text{água}}}}{\dot{m}_{\text{água}}}$	$\frac{B_{\Delta t}}{\Delta t}$	$\frac{B_{\Delta t + P_{atm}}}{\Delta t + P_{atm}}$	$\frac{B_{T_{amb}}}{T_{amb}}$	$\dot{m}_{N_2}$ (kg/s)	$\frac{B_{\dot{m}_{N_2}}}{\dot{m}_{N_2}}$ (%)
1	2,727E-05	2,778E-05	0,00137	0,00169	1,36E-05	0,22
2	2,109E-05	2,778E-05	0,00137	0,00169	2,19E-05	0,22
3	1,987E-05	2,778E-05	0,00136	0,00170	3,10E-05	0,22
4	1,847E-05	2,778E-05	0,00137	0,00169	4,06E-05	0,22
5	1,881E-05	2,778E-05	0,00136	0,00169	4,85E-05	0,22
6	1,756E-05	2,778E-05	0,00136	0,00170	5,90E-05	0,22
7	1,840E-05	2,778E-05	0,00135	0,00170	6,59E-05	0,22
8	1,910E-05	2,778E-05	0,00136	0,00170	7,70E-05	0,22
9	2,169E-05	2,778E-05	0,00136	0,00170	8,32E-05	0,22
10	1,948E-05	2,778E-05	0,00135	0,00170	9,40E-05	0,22

Tabela F.4 - Determinação da incerteza aleatória associada à medição do caudal de N₂.

Flutuador	$\frac{P_{\dot{m}_{\text{água}}}}{\dot{m}_{\text{água}}}$	$\frac{P_{\Delta t}}{\Delta t}$	$\frac{P_{\Delta t + P_{atm}}}{\Delta t + P_{atm}}$	$\frac{P_{T_{amb}}}{T_{amb}}$	$\dot{m}_{N_2}$ (kg/s)	$\frac{P_{\dot{m}_{N_2}}}{\dot{m}_{N_2}}$ (%)
1	2,881E-03	1,832E-04	1,417E-04	3,103E-04	1,36E-05	0,29
2	3,855E-03	1,557E-03	1,977E-04	3,103E-04	2,19E-05	0,42
3	3,413E-03	1,508E-04	8,430E-05	3,122E-04	3,10E-05	0,34
4	3,409E-03	2,028E-03	8,809E-05	3,113E-04	4,06E-05	0,40
5	1,641E-03	4,109E-03	1,733E-04	3,113E-04	4,85E-05	0,44
6	2,532E-03	4,803E-03	8,424E-05	3,115E-04	5,90E-05	0,54
7	2,299E-03	2,365E-03	8,427E-05	3,115E-04	6,59E-05	0,33
8	4,439E-03	7,191E-04	1,126E-04	3,115E-04	7,70E-05	0,45
9	9,964E-05	5,445E-03	4,857E-04	3,116E-04	8,32E-05	0,55
10	1,539E-03	4,316E-03	1,651E-04	3,116E-04	9,40E-05	0,46

Tabela F.5 - Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de CO₂ e N₂.

Flutuador	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\frac{U_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}}$ (%)	0,29	0,52	0,24	0,23	0,34	0,23	0,26	0,26	0,25	0,26
$\frac{U_{\dot{m}_{N_2}}}{\dot{m}_{N_2}}$ (%)	0,36	0,22	0,47	0,22	0,41	0,22	0,45	0,22	0,49	0,22

Da análise das tabelas anteriores, verificou-se que a incerteza sistemática associada à pressão e à temperatura ambiente praticamente não variou, o que levou uma incerteza sistemática associada ao caudal de gás constante. A incerteza total foi, em média, superior na medição do caudal de N₂ e manteve-se abaixo dos 0,52 %.

F.2 Incerteza associada à calibração do analisador de dióxido de carbono

Como referido no Apêndice A, a calibração do analisador de dióxido de carbono ADC 7000 foi realizada com uma mistura de N₂ e CO₂, com uma concentração molar de CO₂ de 14 %. A mistura de gases foi conseguida através das posições 10 e 5 dos rotâmetros de N₂ e CO₂, respetivamente.

Na determinação da incerteza total associada à calibração do analisador de CO₂, considerou-se a incerteza de medição dos caudais mássicos de CO₂ e N₂, uma vez que a concentração molar de CO₂ é determinada pela Equação F.10,

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2}}{\dot{V}_{CO_2} + \dot{V}_{N_2}} = \frac{\dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}}{\dot{m}_{N_2} R_{N_2} + \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}} \quad (F.10)$$

onde $\dot{V}$ é o caudal volúmico e R é a constante particular do gás.

Através da equação de propagação de incertezas, a incerteza sistemática associada à calibração do analisador de dióxido de carbono pode ser calculada da seguinte forma:

$$B_{X_{CO_2}} = \left[\left(\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial \dot{m}_{CO_2}} B_{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left(\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial \dot{m}_{N_2}} B_{\dot{m}_{N_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.11)$$

Resolvendo as derivadas e dividindo ambos os membros pela fração mássica de CO₂, obtém-se a Equação F.12 que permite calcular a incerteza sistemática total.

$$\frac{B_{X_{CO_2}}}{X_{CO_2}} = \left[\left(\frac{\dot{m}_{N_2} R_{N_2} R_{CO_2}}{(\dot{m}_{N_2} R_{N_2} + \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}) \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}} B_{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left(\frac{-\dot{m}_{CO_2} R_{CO_2} R_{N_2}}{(\dot{m}_{N_2} R_{N_2} + \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}) \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}} B_{\dot{m}_{N_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.12)$$

Analogamente, obtém-se a Equação F.13 que permite uma estimativa da incerteza aleatória, $P_{X_{CO_2}}$, associada à calibração do analisador de CO₂.

$$\frac{P_{X_{CO_2}}}{X_{CO_2}} = \left[\left(\frac{\dot{m}_{N_2} R_{N_2} R_{CO_2}}{(\dot{m}_{N_2} R_{N_2} + \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}) \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}} P_{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left(\frac{-\dot{m}_{CO_2} R_{CO_2} R_{N_2}}{(\dot{m}_{N_2} R_{N_2} + \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}) \dot{m}_{CO_2} R_{CO_2}} P_{\dot{m}_{N_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.13)$$

As incertezas, sistemáticas e aleatórias, associadas à medição dos caudais de CO₂ e N₂ foram determinadas anteriormente e encontram-se nas Tabelas F.1 a F.4. Deste modo, depois de conhecidas as incertezas sistemáticas e aleatórias e recorrendo às Equações F.12 e F.13, determinou-se a incerteza total associada à concentração molar de CO₂ na calibração do analisador.

Na Tabela F.6 são apresentadas as incertezas sistemáticas e aleatórias associadas à medição dos caudais de CO₂ e N₂, assim como incerteza total associada à calibração do analisador de CO₂; o valor de incerteza total obtido foi de, aproximadamente, 0,5 %.

Tabela F.6 - Incerteza associada à medição do analisador de CO₂.

Gás	$\dot{m}_{gás}$ (kg/s)	B_i (kg/s)	P_i (kg/s)	$B_{X_{CO_2}}$ (%)	$P_{X_{CO_2}}$ (%)	$U_{X_{CO_2}}$ (% v/v)	$U_{X_{CO_2}} / X_{CO_2}$ (%)
CO ₂	2,40E-05	5,32E-08	6,22E-08	0,0374	0,0639	0,0741	0,53
N ₂	9,40E-05	2,04E-07	4,32E-07				

F.3 Incerteza associada à medição da concentração molar de dióxido de carbono

Para a determinação da incerteza associada à medição da concentração molar de CO₂, foram consideradas as incertezas relativas à calibração do analisador, à própria exatidão e resolução do analisador e ao sistema de aquisição de dados, *Pico ADC-16*.

As incertezas associadas à calibração do analisador foram determinadas precedentemente e encontram-se representadas na Tabela F.6.

Relativamente à exatidão e resolução do analisador *ADC 7000*, o fabricante indica uma exatidão de 0,5 % do máximo da escala (20 %) e uma resolução de 100 ppm. Deste modo, de acordo com Coleman e Steele (1999), considerou-se a incerteza sistemática igual a 0,1 % de CO₂ (%) e a incerteza aleatória admitiu-se ser igual a metade da resolução do analisador, especificamente 0,005 % CO₂.

Para o cálculo das incertezas associadas ao sistema de aquisição de dados foram também utilizadas as informações do fabricante, que indicam uma exatidão de 0,2 % e uma resolução de 16 bits. Como a gama utilizada foi de 0 a 2,5 V, a incerteza sistemática considerou-se igual a 0,005 V. Quanto à incerteza aleatória, o valor adotado foi metade da resolução do sistema de aquisição, isto é, 0,038 mV (Pereira, 2012). Foi necessário a conversão dos valores de incerteza de V para % CO₂, considerando que 0,125 V correspondem a 1 % de CO₂.

A incerteza sistemática e a incerteza aleatória associadas à medição da concentração de CO₂ foram assim determinadas pela Equação F.14 e F.15, respetivamente.

$$B_{X_{CO_2}} = \sqrt{B_{cal}^2 + B_{ana}^2 + B_{sist}^2} \quad (F.14)$$

$$P_{X_{CO_2}} = \sqrt{P_{cal}^2 + P_{ana}^2 + P_{sist}^2} \quad (F.15)$$

onde B_{cal} e P_{cal} , B_{ana} e P_{ana} e B_{sist} e P_{sist} são, respetivamente, as incertezas sistemáticas e aleatórias associadas à calibração do analisador de CO_2 , à própria exatidão e resolução do analisador e ao sistema de aquisição de dados.

Os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela F.7, sendo a incerteza total, $U_{X_{CO_2}}$, obtida pela Equação F.2.

Tabela F.7 - Incertezas associadas (% CO_2 v/v) à medição da concentração molar de CO_2 .

B_{cal}	B_{ana}	B_{sist}	$B_{X_{CO_2}}$	P_{cal}	P_{ana}	P_{sist}	$P_{X_{CO_2}}$	$U_{X_{CO_2}}$
0,0374	0,1	0,04	0,114	0,0639	0,005	0,0003	0,064	0,131

F.4 Incerteza associada à medição do caudal de ar

Como supracitado no Apêndice A, para a medição do caudal de ar, usado nos ensaios de queima, utilizou-se uma placa-orifício que foi calibrada pelo método do gás traçador, sendo utilizado o CO_2 .

O caudal de ar foi determinado pela Equação A.7 e, desse modo, considerou-se na análise da incerteza associada à medição do caudal de ar a incerteza relativa às variáveis $\dot{m}_{CO_2}$ e X_{CO_2} , não tendo sido considerados os erros relativos à regressão linear utilizada na obtenção da curva de calibração da placa-orifício.

Através da equação de propagação de incertezas, a incerteza sistemática relativa ao caudal mássico de ar é dada pela Equação F.16.

$$B_{\dot{m}_{ar}} = \left[\left(\frac{\partial \dot{m}_{ar}}{\partial \dot{m}_{CO_2}} B_{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_{ar}}{\partial X_{CO_2}} B_{X_{CO_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.16)$$

Resolvendo as derivadas e dividindo ambos os membros pelo caudal mássico de ar, obtém-se a Equação F.17 que permite calcular a incerteza sistemática em termos relativos.

$$\frac{B_{\dot{m}_{ar}}}{\dot{m}_{ar}} = \left[\left(\frac{B_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left(\frac{B_{X_{CO_2}}}{X_{CO_2} - X_{CO_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.17)$$

Relativamente à incerteza aleatória, obtém-se uma equação idêntica à anterior partindo da Equação F.4.

$$\frac{P_{\dot{m}_{ar}}}{\dot{m}_{ar}} = \left[\left(\frac{P_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left(\frac{P_{X_{CO_2}}}{X_{CO_2} - X_{CO_2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.18)$$

Os valores das incertezas sistemáticas e aleatórias relativas ao caudal de dióxido de carbono e à sua concentração volúmica foram determinados anteriormente nas secções

F.1 e F.3. Nas Tabela F.8 e F.9 são apresentadas as incertezas, sistemática e aleatória, associadas à medição do caudal de ar. Apenas são apresentadas as incertezas relativas à gama de caudais de ar efetivamente utilizados nos ensaios de queima; para essas gamas, a posição do flutuador do rotâmetro de CO₂ encontrava-se na posição 10, o que correspondia a um caudal mássico de CO₂ de aproximadamente 0,000045 kg/s.

Tabela F.8 - Determinação da incerteza sistemática associada à medição do caudal de ar.

ΔP (mm H ₂ O)	$\dot{m}_{ar}$ (kg/s)	X_{CO_2} (-)	$B_{\dot{m}_{CO_2}}/\dot{m}_{CO_2}$ (%)	$B_{X_{CO_2}}$ (%)	$B_{\dot{m}_{ar}}/\dot{m}_{ar}$ (%)	$B_{\dot{m}_{ar}}$ (kg/s)
210	1,92E-05	0,134	0,22	0,114	1,01E-02	1,93E-06
230	2,01E-04	0,128	0,22	0,114	1,04E-02	2,09E-06
330	2,41E-04	0,110	0,22	0,114	1,19E-02	2,86E-06
410	2,67E-04	0,100	0,22	0,114	1,29E-02	3,43E-06
550	3,09E-04	0,088	0,22	0,114	1,44E-02	4,44E-06

Tabela F.9 - Determinação da incerteza aleatória associada à medição do caudal de ar.

ΔP (mm H ₂ O)	$\dot{m}_{ar}$ (kg/s)	X_{CO_2} (-)	$P_{\dot{m}_{CO_2}}/\dot{m}_{CO_2}$ (%)	$P_{X_{CO_2}}$ (%)	$P_{\dot{m}_{ar}}/\dot{m}_{ar}$ (%)	$P_{\dot{m}_{ar}}$ (kg/s)
210	1,92E-05	0,134	0,13	0,064	5,67E-03	1,09E-06
230	2,01E-04	0,128	0,13	0,064	5,88E-03	1,18E-06
330	2,41E-04	0,110	0,13	0,064	6,67E-03	1,61E-06
410	2,67E-04	0,100	0,13	0,064	7,23E-03	1,93E-06
550	3,09E-04	0,088	0,13	0,064	8,08E-03	2,50E-06

As incertezas totais relativas à medição do caudal mássico de ar foram determinadas pela Equação F.2 e os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela F.10. A incerteza total situou-se abaixo dos 1,7 %.

Tabela F.10 - Determinação da incerteza total associada à medição do caudal de ar.

ΔP (mm H ₂ O)	$\dot{m}_{ar}$ (kg/s)	$U_{\dot{m}_{ar}}$ (kg/s)	$U_{\dot{m}_{ar}}/\dot{m}_{ar}$ (%)
210	1,92E-05	2,22E-06	1,16
230	2,01E-04	2,40E-06	1,20
330	2,41E-04	3,28E-06	1,36
410	2,67E-04	3,94E-06	1,47
550	3,09E-04	5,10E-06	1,65

F.5 Incerteza associada à medição das temperaturas do leito fluidizado e leito fixo

As temperaturas do leito, fluidizado e fixo, foram medidas através de termopares tipo K, ligados a um sistema de aquisição de dados *Pico TC-08*. Assim, foi considerada a incerteza relativa à medição do termopar e à do sistema de aquisição de dados.

Segundo o fabricante, a exatidão do sistema de aquisição é de $\pm 0,2 \%$ da leitura $\pm 0,5$ °C; relativamente ao termopar, a exatidão é também função da temperatura e é dada por $\pm 0,004 \times T$, com T em °C.

As incertezas sistemáticas associadas ao termopar (B_K) e ao sistema de aquisição de dados ($B_{Sist.}$) foram calculadas de acordo com a exatidão fornecida pelo fabricante. Relativamente à incerteza aleatória (P_T), considerou-se igual a metade da resolução de leitura utilizada, que foi $0,1$ °C. A incerteza sistemática total (B_T) foi calculada de acordo com a Equação F.19 e a incerteza total associada à medição da temperatura do leito foi calculada segundo a Equação F.20.

$$B_T = \sqrt{B_K^2 + B_{Sist.}^2} \quad (F.19)$$

$$U_T = \sqrt{B_T^2 + P_T^2} \quad (F.20)$$

Na Tabela F.11 são apresentadas as incertezas na medição da temperatura do leito, sendo o valor obtido inferior a $0,5 \%$.

Tabela F.11 - Incerteza associada à medição da temperatura do leito.

T_{leito} (°C)	B_K (°C)	$B_{Sist.}$ (°C)	B_T (°C)	P_T (°C)	U_T (°C)	U_T/T (%)
700	2,8	1,9	3,38	0,05	3,38	0,48
750	3,0	2,0	3,61	0,05	3,61	0,48
800	3,2	2,1	3,83	0,05	3,83	0,48
900	3,6	2,3	4,27	0,05	4,27	0,47

F.6 Incerteza associada à medição de concentração molar dos gases de exaustão na queima em leito fixo translacional

Na determinação da incerteza associada à medição da concentração molar dos gases de exaustão, foram apenas consideradas as incertezas relativas à exatidão e à resolução do analisador. A tabela seguinte ilustra, de acordo com o fabricante, a resolução e exatidão referentes à medição da concentração de oxigénio, de monóxido de carbono, de óxidos de azoto e de dióxido de carbono.

Tabela F.12 - Resolução e exatidão do analisador *Testo 350*.

	Resolução	Exatidão
Oxigénio (O ₂)	0,01 % (vol.)	± 0,2 % (vol.) ± 10 ppm (0 ... 99 ppm)
Monóxido de carbono (CO)	1 ppm	± 5 % da leitura (100 ... 1999 ppm) ± 10 % da leitura (no resto da gama)
Óxidos de azoto (NO _x)	1 ppm	± 5 ppm (0 ... 99 ppm) ± 5 % da leitura (100 ... 1999 ppm) ± 10 % da leitura (no resto da gama)
Dióxido de carbono (CO ₂)	0,01 % (vol.)	± 0,3 % (vol.) ± 1 % da leitura (0 ... 25 % (vol.)) ± 0,5 % (vol.) ± 1,5 % da leitura (no resto da gama)

No cálculo da incerteza associada à medição da concentração dos gases de exaustão, os valores médios de concentração utilizados correspondem aos valores típicos dos ensaios de *Pinus pinaster*.

Para cada gás, considerou-se a incerteza aleatória como sendo igual a metade da resolução do analisador. Os valores considerados encontram-se representados na Tabela F.13.

Tabela F.13 - Incertezas aleatórias associadas à medição da concentração dos gases de exaustão.

P_{O_2} (% vol.)	P_{CO} (% vol.)	P_{NO_x} (% vol.)	P_{CO_2} (% vol.)
0,005	0,00005	0,00005	0,005

As incertezas sistemáticas foram calculadas de acordo com a exatidão do analisador e encontram-se representadas na Tabela F.14.

Tabela F.14 - Incertezas sistemáticas associadas à medição da concentração dos gases de exaustão.

B_{O_2} (% vol.)	B_{CO} (% vol.)	B_{NO_x} (% vol.)	B_{CO_2} (% vol.)
0,2000	0,0001	0,0005	0,3160

A incerteza total associada à medição da concentração dos gases de exaustão foi calculada recorrendo à Equação F.21.

$$U = \sqrt{P^2 + B^2} \quad (\text{F.21})$$

Na Tabela F.15 apresentam-se os resultados da determinação da incerteza total associada à medição da concentração dos gases de exaustão.

Tabela F.15 - Incertezas totais associadas à medição dos gases de exaustão.

U_{O_2} (% vol.)	U_{CO} (% vol.)	U_{NO_x} (% vol.)	U_{CO_2} (% vol.)
0,2000062	0,0000112	0,000502	0,31604

APÊNDICE G – DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Neste apêndice apresentam-se os artigos científicos divulgados em conferências e publicados em revista, tendo por base o trabalho apresentado e discutido na presente tese.

G.1 Publicações em anais de conferências

Artigo I: Ferreira, T., Marques, E., Paiva, J., & Pinho, C. (2022, setembro, 15). *A preliminary study on the ignition of some ligneous biomass pellets inside a traveling grate furnace*. ICEER 2022 - 9th International Conference on Energy and Environmental Research, Porto, Portugal.

G.2 Publicações científicas em revistas

Artigo II: Pinho, C., Ferreira, T., Marques, E., Almeida, D., Pereira, C. & Paiva, J. (2014). Steady state fixed bed combustion of wood pellets. A Simple Theoretical Model. *Thermal Engineering*, 13, 59-66. <http://dx.doi.org/10.5380/reterm.v13i2.62097>

Artigo III: Ferreira, T., Pereira, C., Paiva, J., & Pinho, C. (2017). Simple methodology to quantify the fragmentation on batches of char pellets during fluidized bed combustion. *Energy and Fuels*, 31, 5073-5078. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03254>

Artigo IV: Ferreira, T., Paiva, J., & Pinho, C. (2020). Comparative Analysis of Fluidized and Fixed Bed to Obtain Data on the Char Pellet's Combustion Regime. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 21, 237-268. <https://doi.org/10.1615/InterJEnvironCleanEnv.2020034698>

Artigo I : Ferreira, T., Marques, E., Paiva, J., & Pinho, C. (2022, setembro, 15).

A preliminary study on the ignition of some ligneous biomass pellets inside a traveling grate furnace. ICEER 2022 - 9th International Conference on Energy and Environmental Research, Porto, Portugal.



ICEER2022 - 9th International Conference on Energy and Environment Research:
“Greening Energy to Shape a Sustainable Future”

12-16 September 2022

A PRELIMINARY STUDY ON THE IGNITION OF SOME LIGNOUS BIOMASS PELLETS INSIDE A TRAVELING GRATE FURNACE

T. Ferreira¹, E. Marques², J.M. Paiva³ and C. Pinho⁴

¹ Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Viseu, Campus Politécnico, 3504-510 Viseu, Portugal. taniaferreira@estgv.ipv.pt

² Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Viseu, Campus Politécnico, 3504-510 Viseu, Portugal. eduardo@estgv.ipv.pt

³ Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Viseu, Campus Politécnico, 3504-510 Viseu, Portugal. jmonney@estgv.ipv.pt

⁴ CEFT-DEMEC – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n, 4200-465 Porto, Portugal. ctp@fe.up.pt

ABSTRACT

A preliminary non-exhaustive study was conducted on the ignition of some ligneous biomass pellets inside a laboratory scale traveling bed furnace. The experiments consisted in the measurement of the ignition time of volatiles released by six different types of pellets, obtained from wood species found in the Portuguese forest. The experiments were carried out at corrected furnace temperatures of 359, 381, 403, 424 and 443 °C.

The ignition time is the time elapsed between placing the batch of pellets on the traveling grate and the volatiles ignition moment.

Keywords: Biomass, Ignition, Pellets, Traveling Grate.

1. INTRODUCTION

The furnace used in this work was designed to carry out experiments for burning small batches of char pellets in a traveling bed. With the kinetic and diffusive data previously determined in laboratory tests of burning batches in fluidized and fixed bed (Ferreira et al., 2020), the evaluation of the applicability of these data to a situation closer to the real situations of biomass particulate burning on a circulating grid is intended. However, in the initial installation procedures of this new laboratory reactor and its start-up tests, which were carried out not only with carbonized pellets but also with pellets just as they had been produced, and therefore not yet carbonized, an absence of any publications that referred to results of the ignition times of volatiles that are released from woody pellets during their travel on a traveling grate was found from previous reading of the scientific and technical literature. As such, given the challenge posed by the lack of experimental data regarding the ignition of wood pellets on their way through the traveling grate, a series of tests measuring the ignition of pellets from six different biomasses was carried out. By pellet ignition, in this particular context, the ignition of volatiles released from the pellets in the initial phase of their path on the traveling grate is meant.

The knowledge of the ignition behavior of biofuels during their handling, transport and storage is of high importance in order to avoid serious incidents (Torrente et al., 2012). Even though the literature concerning the characterization of woody pellet ignition is practically non-existent, some experimental studies concerning the ignition of different fuels have been found.

Fognotti et al. (1989) experimentally determined the ignition temperature of a South African coal using two distinct cylindrical beds. The data obtained were compared with thermal ignition models. Also Grokjaer et al. (2003) experimentally determined the ignition temperature of biomasses, specifically wheat straw, at 21 % (v/v) oxygen. Ferrero et al. (2009) developed a mathematical model that predicts the heating of wood chip piles in open air to prevent the auto ignition of these materials during storage. These authors found that microbial processes are responsible for the highest heat production in the early stages of storage. Jones et al. (2015) evaluated the ignition risk of seven biomasses and classified them according to ignition risk using kinetic parameters. These authors



found that slow combustion occurred, ignition only occurred in the carbonaceous residue, and combustion of the released volatiles was not observed.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Pellets preparation

For the present work six wood species were selected: *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, *Cytisus scoparius*, *Cistus ladanifer*, *Paulownia cotevisa* and *Eucalyptus globulus*. With the exception of *Pinus pinaster*, the other species were used as raw material for the production of pellets used in the tests, at the laboratories of the Polytechnic Institute of Viseu.

The *Pinus pinaster* pellets were acquired to a Portuguese company, while the species *Acacia dealbata*, *Cytisus scoparius*, *Cistus ladanifer*, *Paulownia cotevisa* and *Eucalyptus globulus* were collected in a forest surrounding Viseu and dried in a solar kiln, with the moisture content monitored throughout the process. A knife mill, Retsch SM 100, was used to ground the raw material using a sieve with an average diameter of 7 mm, in order to obtain the necessary raw material for the pellets production. After characterization, regarding particle size and moisture content, 6 mm pellets diameter were produced using a Tojaltec pelletizer press machine.

Subsequently, the pellets were cut manually into smaller and uniform particles with average lengths between 14-15 mm. The pellets exact dimensions, length and diameter, were determined using a digital caliper with a resolution of 0.1 mm. The mass of each pellet, which allowed the calculation of the average particle density, was determined using a Sartorius BP 310 P digital balance. Fig. 1 illustrates the pellets used and Table 1 shows their average dimensions, length and diameter, and particle density.



Figure 1: Digital photographs of the tested pellets.

Table 1: Dimensions and particle density of the tested pellets.

	Length [mm]	Diameter [mm]	Particle density [kg/m ³]
<i>Pinus pinaster</i>	14.62	6.09	1162.77
<i>Acacia dealbata</i>	14.48	6.22	1062.33
<i>Cytisus scoparius</i>	14.49	6.13	997.04
<i>Cistus ladanifer</i>	14.61	6.08	1093.45
<i>Eucalyptus globulus</i>	14.42	6.56	1014.27
<i>Paulownia cotevisa</i>	14.50	6.10	1173.95

2.2. Experimental setup

The experimental setup used in the pellet ignition tests consisted of a traveling grate furnace, Fig. 2, and a set of instruments that allowed the measurement and control of the furnace temperature, as well as the air mass flow rate used in the tests.



Figure 2: Experimental installation (without and with thermal insulation).

The furnace was constructed of ST37 steel with 610 mm length and 320 mm width internal dimensions. The front part had a high temperature glass door with 23 mm long and 9 mm wide. The fuel supply was fulfilled from the left side, through a gutter, and the ashes exit was on the right side. The traveling grate was made from a refractory stainless steel, with 30 cm long and 9 cm wide, Fig. 3.



Figure 3: Traveling grate (front view and top view).

Regarding the furnace heating system, it consisted of an electric resistance made from 1.14 mm diameter Kanthal wire with a power of 4.5 kW, inserted in refractory bricks and placed around the traveling grate. The furnace was also thermally insulated with Kaowool ceramic blanket. The experimental setup is schematically represented in Fig. 4.

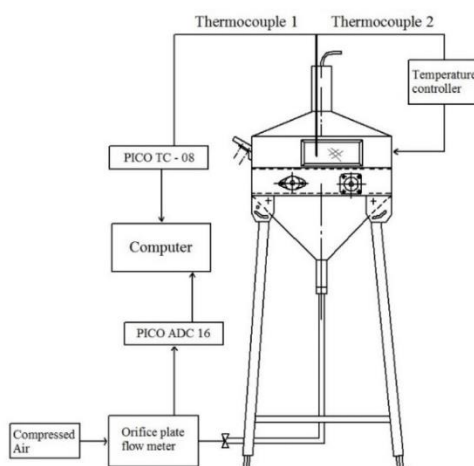


Figure 4: Schematic representation of the experimental setup.



The furnace temperature was measured by two K-type thermocouples, which were coated with stainless steel sheaths with 3 mm diameter and 1500 mm long, positioned in the middle of the traveling grate, at a height of 10 mm. One of the thermocouples was connected to the temperature controller, an Omron ESCSV, and the other one was connected to a Pico TC-08 data logger. The mass flow rate of the air, coming from the compressed air network, properly filtered and dehumidified, was measured with an orifice plate flow meter, using both a U-tube water pressure manometer and a differential pressure transducer, Omega PX143-2,5BD5V, connected to the PicoLog Recorder through an ADC 16 data logger. The used sampling rate was 1.0 Hz.

2.3. Experimental procedure

6 gram pellet batches were burned in the traveling grate furnace at set point temperatures of 360, 385, 410, 435 and 460 °C. For all experiments the mass flow rate of the supplied air was approximately 43 mg/s. For each ignition experiment, the evolution of the furnace temperature and the air mass flow rate were continuously measured and registered.

The ignition experiments were started when the furnace temperature was stabilized. Each pellets batch was placed in the feeder, Fig. 5, and introduced, through the feed zone, into the furnace. To do this, the ceramic blanket cover, which sealed the burner entrance, had to be removed and the feeder was quickly introduced into the furnace, which was opened to deposit the pellet batch at the beginning of the traveling grate. As soon as the pellets fell, a chronometer was activated, the feeder was removed from inside the furnace, and the burner feed was covered again. At the instant the pellet batch ignited, the chronometer was stopped and the time was recorded.



Figure 5: Batches feeding procedure.

3. RESULTS

Since the thermocouples positioned inside the burner were in a gaseous environment and the temperature measured by them was the radiation equilibrium temperature and not the real temperature of this environment, a temperature correction according to Holman (2012) was necessary. A Testo 835-T2 high-temperature infrared thermometer was therefore used to measure the furnace walls temperatures in the range measured during the ignition tests. This procedure was carried out by three person simultaneously, so that it was done as quickly and accurately as possible. Thus, when the furnace door was opened, the temperature measured by the thermocouple was recorded and, with the high-temperature infrared thermometer, the temperature of the furnace walls was also measured. Table 2 shows the corrected temperatures determined for the temperature ranges used in the experiments.

Although the traveling bed furnace set point temperatures chosen for the experiment temperatures were, as referred before, 360, 385, 410, 435 and 460 °C, taking into account the corrected temperatures for each case, the actual ignition tests temperatures are respectively 359, 381, 403, 424 and 443 °C.



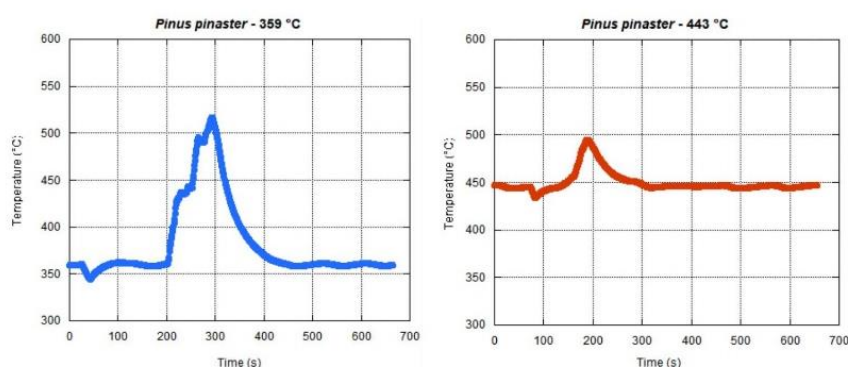
Table 2: Corrected furnace temperature.

Temperature read by the thermocouple [°C]	Corrected temperature [°C]
360	359
385	381
410	403
435	424
460	443

As previously mentioned, the ignition tests consisted in introducing batches of pellets, with 6 grams of mass, inside the traveling grate furnace that was heated to the desired temperature, to determine the time between the introduction instant and the moment of ignition of volatiles released from that batch of pellets, Fig. 6.

Figure 6: Moment of ignition of a batch of *Pinus pinaster* pellets.

The furnace temperature evolution during the ignition tests was continuously recorded. Fig. 7 shows graphically the temperature evolution curves during two ignition tests performed with *Pinus pinaster*, for the furnace at 359 and 443 °C, respectively.

Figure 7: Furnace temperature evolution during tests performed with *Pinus pinaster* pellets.

From the analysis of the previous figures, the temperature evolution presents a similar trend. There is a slight drop in temperature when the batch is introduced into the burner and maximum temperature reached is higher in tests performed at 359 °C. This is related to the fact that at 359°C the batch takes longer to ignite and therefore, its position, on the traveling grate at the time of ignition, will be closer to the thermocouple.

The results obtained for the ignition time are graphically represented in Fig. 8, for the six species and for the five temperatures used.

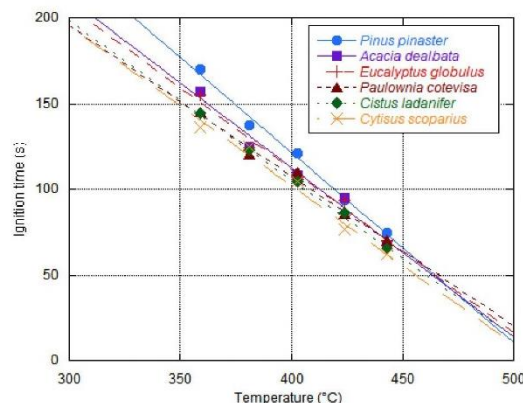


Figure 8: Pellet ignition time as a function of furnace temperature.

From the previous figure it can be observed that as the furnace temperature increases, there is a decrease in the pellet ignition time. In general, the evolution of the ignition time presents a linear trend. *Pinus pinaster* was the species that presented a higher ignition time, being this difference more evident with the tests performed at 359 °C, where the average ignition time of *Pinus pinaster* was about 170 seconds. *Cytisus scoparius*, for the same conditions, was the species that took the least time to ignite. With the tests performed at 359 °C, the average ignition time for this species was 136 seconds.

4. CONCLUSION

In this study, the ignition time of six types of wood pellets made from *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, *Cytisus scoparius*, *Cistus ladanifer*, *Paulownia cotevisa* and *Eucalyptus globulus*. were determined under five different furnace temperatures, between 359 and 443 °C. For the studied pellets, there are significant differences in the ignition time, particularly at the lowest temperature, 359 °C. For furnace temperatures above 443 °C the time ignition was so short that they could not be determined with a minimum of precision and, as such, those results were discarded.

FUNDING

This work was supported by the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT), grant reference SFRH/BD/137170/2018, awarded to T. Ferreira.

REFERENCES

- Ferrero, F., Lohren, C. Schmidt, B., Noll, M., Malow, M., 2009. A mathematical model to predict the heating-up of large-scale wood pile. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 22, 439-448. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.02.009>.
- Ferreira, T., Paiva, J.M., Pinho, C., 2020. Comparative analysis of fluidized and fixed beds to obtain data on the char pellet's combustion regime. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 21, 237-268. <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2020034698>.
- Holman, J.P., 2012. *Experimental Methods for Engineers*. 8th ed. McGraw-Hill.
- Jones, M., Saddawi, A., Dooley, B., Mitchell, E., Werner, J., Waldron, D., 2015. Low temperature ignition of biomass. *Fuel Processing Technology*. 134, 372-377. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.019>.
- Tognotti, L., Petarca, L., Zanelli, S., 1989. Spontaneous combustion in beds of cool particles. *Symposium on combustion*. 22, 201-210. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(89\)80026-8](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80026-8).
- Torrent, J., Gómez, Á., Arogón, E., Olmedo, C., Pejic, L., 2012. Determination of the risk of self-ignition of coals and biomass materials. *Journal of Hazardous Materials*. 213-214, 230-235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.086>.

Artigo II: Pinho, C., Ferreira, T., Marques, E., Almeida, D., Pereira, C. & Paiva, J. (2014). Steady state fixed bed combustion of wood pellets. A Simple Theoretical Model. *Thermal Engineering*, 13, 59-66. <http://dx.doi.org/10.5380/reterm.v13i2.62097>

STEADY STATE FIXED BED COMBUSTION OF WOOD PELLETS. A SIMPLE THEORETICAL MODEL

C. Pinho^a,
T. Ferreira^a,
E. Marques^b,
D. Almeida^b,
C. Pereira^b,
and J. M. Paiva^b

^aUniversidade do Porto
CEFT-DEMEC
Rua Dr. Roberto Frias, s/n
4200-465, Porto, Portugal
ctp@fe.up.pt
taniaferreira@fe.up.pt

^bInstituto Politécnico de Viseu
ESTGV-DEMG
Campus Politécnico, 3504-510 Viseu, Portugal

Received: October 29, 2014

Revised: November 30, 2014

Accepted: December 30, 2014

ABSTRACT

The combustion of biomass follows a sequence of several distinct phases which begin with drying, the subsequent pyrolysis with the release of volatile components that burn in gaseous phase and finally the combustion of carbonaceous residue, the time consuming step. For small solid fuel boilers, as it is the case of pellet boilers for domestic heating, biomass particles are continuously burned in fixed bed boilers or heaters. In these appliances the furnace is a metallic basket into which fuel particles are thrown and burn. The combustion air is introduced through orifices drilled in this metallic basket although some lateral air entrances are also found. The gaseous flow is a piston flow, the particles fall under gravity on the upper bed surface and as they burn they slowly move downwards until their size is small enough to fall down through the air entrance orifices or are dragged by the upcoming combustion gas flow. So the gaseous current has an up flow movement while the solid particles move downwards. It is assumed that the bed is at uniform temperature and all the average properties of the gaseous flow are constant with the exception of the oxygen concentration that diminishes as the gas flow rises through the bed. The mathematical development of a simple model that allows the calculation of the steady state burning time of a biomass particle in fixed bed, the amount of energy released, the fixed bed size and its particle inventory, is hereby presented. The pedagogical interest of this model is pertinent because it presents, in a synthetic way, the relative importance of the combustion kinetic, the mass transfer mechanism and the reactor fluid dynamics, upon the lifetime of a biochar particle during its combustion process.

Keywords: wood combustion, fixed bed, pellets, steady state, reaction control

NOMENCLATURE

A_f area of the fixed bed, m²
 C molar concentration, kmol/m³
 d diameter, m
 D diffusivity, m²/s
 f_c carbon to oxygen ratio
 H bed height, m
 HV_c heating value of carbon, J/kg
 i reaction index
 k_c reaction rate constant, m/s
 K_{gl} global combustion constant, m/s
 $LHV_{C_3H_8}$ lower heating value of propane, J/kg
 m mass, kg
 $\dot{m}$ mass flow, kg/s
 $\dot{m}''$ mass flux, kg/(m² s)
 M molecular weight, kg/kmol
 n_{cl} kmol of carbon, kmol
 N number of particles
 $\dot{N}_p$ particles rate of supply
 Q heat released, J

$\dot{Q}$ heat rate, W
 r radius, m
 Sh Sherwood number
 t time, s
 U_f superficial velocity, m/s
 V volume, m³
 Y mass fraction

Greek symbols

α parameter defined by Eq. (26)
 β parameter defined by Eq. (27)
 δ oxygen concentration reduction factor
 ε_b bed voidage fraction
 η inter particle competition parameter
 θ volatile fraction
 ρ density, kg/m³
 σ_c constriction factor
 τ_b bed tortuosity
 φ burned mass fraction
 ϕ_p particle sphericity

- ω parameter defined by Eq. (47)
 χ maldistribution bypass factor

Subscripts

- b burned, bed
 c carbon
 ct carbon total
 cx carbon at slice inlet
 C carbon
 $C3H8$ propane
 eq equivalent
 g gas
 i initial
 ix at slice inlet
 oe oxygen inlet
 os oxygen outlet
 $O2$ oxygen
 $O2s$ oxygen surface
 $O2\infty$ oxygen infinite
 p particle
 pt particle total
 s surface
 sf sphere
 ∞ free stream

INTRODUCTION

The rising prices and the higher emissions arising from the use of fossil fuels are causing economic and environmental concerns, which are motivating an increase in the use of renewable energies (Verma et al., 2012). The use of biomass as a fuel has important environmental, social and economic advantages that can be exploited and may contribute to sustainable development (Khan et al., 2009). In many countries, the forest is the main source of biomass and represents a significant area at the disposal of the economic activities, to use it as a renewable and valuable energy source. Eucalyptus, oak, and pine are present and dominant species in many Mediterranean areas (ICNF, 2013). Other species, considered invasive, as the genus *Cytisus*, represent about 4.3% of the forest area.

In this paper a mathematical model for the steady state fixed bed combustion of wood particles is presented. It is based on a previous model developed by Kanury (1975) but now the importance of the kinetic and of the mass transfer phenomena are simultaneously taken into account.

THE COMBUSTION OF A SINGLE PARTICLE

After being introduced into the fixed bed the biomass suffers a drying process followed by pyrolysis, with simultaneous combustion of the released volatiles, and finally the solid carbonaceous residue burns. This last stage has a longer duration, controls the total lifetime of the biomass particle and thus requires deeper attention in modeling terms.

To analyze the combustion of batches of carbon particles it is necessary to begin with the combustion of a single spherical particle. According to Kanury (1975), the combustion is assumed in steady state and there is only mass transfer in the radial direction. Making a mass balance of the oxygen transfer towards the burning particle, it can be written that,

$$D_{O2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho_{O2}}{dr} \right) \right] = V_r \frac{d\rho_{O2}}{dr} \quad (1)$$

It is assumed that D_{O2} and ρ_{O2} are constants, that $\rho_{O2} = Y_{O2} \rho_g$, where Y_{O2} is the oxygen mass fraction and that ρ_g is the density of the gaseous phase around the burning solid particle. Because it is a steady state process, $\dot{m}_g = \rho_g v_r 4 \pi r^2 = \text{constant} = 4 \pi r^2 \dot{m}_g^*$ where $\dot{m}_g^* = \rho_g v_r$. It is equally true that $r^2 \dot{m}_g^* = \text{constant}$, and then Eq. (1) becomes

$$\frac{d}{dr} \left(D_{O2} r^2 \rho_g \frac{dY_{O2}}{dr} \right) - [\dot{m}_g^* r^2] \frac{dY_{O2}}{dr} = 0 \quad (2)$$

where $\dot{m}_g^*$ is the net mass flux of the gaseous phase around the particle and because of the continuity condition $[\dot{m}_g^* r^2]$ is constant. Integrating Eq. (2) once

$$D_{O2} \rho_g r^2 \frac{dY_{O2}}{dr} - [\dot{m}_g^* r^2] Y_{O2} = K_1 \quad (3)$$

applying this equation for $r = r_s$ and using the boundary condition (Kanury, 1975),

$$\frac{\dot{m}_{c,s}^*}{f_c} = \left(\rho_g D_{O2} \frac{dY_{O2}}{dr} \right)_{r=r_s} - \dot{m}_{c,s}^* Y_{O2,s} \quad (4)$$

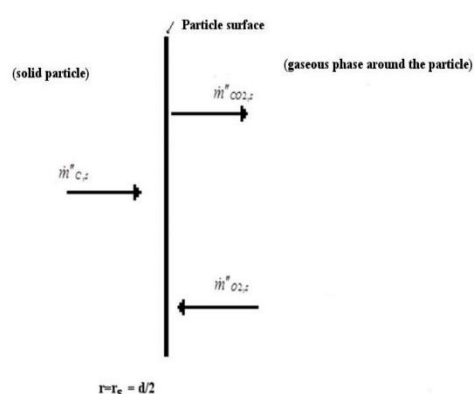


Figure 1. Events taking place at particle surface during combustion.

Ciência/Science

reworking the result and integrating with the limits ($r = r_s$ and $Y_{O_2} = Y_{O_2,s}$) and ($r \rightarrow \infty$ and $Y_{O_2} = Y_{O_2,\infty}$), the following is obtained,

$$\ln \left(\frac{Y_{O_2,s} + 1/f_c}{Y_{O_2,\infty} + 1/f_c} \right) = - \frac{[\dot{m}''_{C,s} r_s^2]}{\rho_g D_{O_2}} \frac{1}{r} \quad (5)$$

If there is competition between kinetic and mass transfer for the control of the reaction there is a finite oxygen concentration at the surface of the particle, i. e., $Y_{O_2,s} \neq 0$. Then, Eq. (5) becomes,

$$\ln \left(\frac{Y_{O_2,s} + 1/f_c}{Y_{O_2,\infty} + 1/f_c} \right) = - \frac{\dot{m}''_{C,s} r_s^2}{\rho_g D_{O_2} r_s} \quad (6)$$

The carbon consumption rate is a function of the oxygen concentration at its surface,

$$\dot{m}_C = 4 \pi r_s^2 M_c k_c C_{O_2,s} \quad (7)$$

where k_c is the reaction rate constant for the heterogeneous phase ($C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$) reaction.

Assuming that the oxygen is a perfect gas, and considering only the mass flux,

$$\dot{m}''_{C,s} = \frac{M_c}{M_{O_2}} k_c \rho_g Y_{O_2,s} \quad (8)$$

It is now convenient to combine Eqs. (6) and (8) to eliminate $Y_{O_2,s}$. But that is not analytically possible, unless a simplification is carried out. The logarithmic term in Eq. (6) is developed in a Maclaurin series and considering only the first two terms this results in,

$$\ln \left(\frac{Y_{O_2,s} + 1/f_c}{Y_{O_2,\infty} + 1/f_c} \right) \approx \ln \left(\frac{1/f_c}{Y_{O_2,\infty} + 1/f_c} \right) + f_c Y_{O_2,s} \quad (9)$$

The justification for this approach relies on the fact that $0 \leq Y_{O_2} \leq Y_{O_2,\infty}$ and $0 \leq Y_{O_2,\infty} \leq 0.23$. In other words, $Y_{O_2,s}$ takes small values thus the development in series for $Y_{O_2,s} = 0$ will lead to small errors. Combining Eqs. (5), (6) and (9), the following equation is obtained,

$$Y_{O_2,s} = \frac{\ln(f_c Y_{O_2,\infty} + 1)}{\left(f_c + \frac{M_c k_c r_s}{M_{O_2} D_{O_2}} \right)} \quad (10)$$

Pinho, et al. Steady State Fixed Bed Combustion of ...

and because $\dot{m}_c = 4 \pi r_s^2 \dot{m}''_{C,s}$ and doing $\ln(f_c Y_{O_2,\infty} + 1) \approx f_c Y_{O_2,\infty}$ then,

$$\dot{m}_C = 4 \pi r_s^2 \rho_g f_c Y_{O_2,\infty} \left(\frac{1}{\frac{M_{O_2} f_c}{M_c k_c} + \frac{r_s}{D_{O_2}}} \right) \quad (11)$$

In the above equation $\rho_g Y_{O_2,\infty} = \rho_{O_2,\infty}$, $4 \pi r_s^2 = \pi d^2$ or $r_s = d/2$ where d is the diameter of the burning particle,

$$\dot{m}_C = \pi d^2 \rho_{O_2,\infty} \left(\frac{1}{\frac{M_{O_2}}{M_c k_c} + \frac{d}{2 f_c D_{O_2}}} \right) \quad (12)$$

As $\rho_{O_2,\infty} = M_{O_2} C_{O_2,\infty}$ and $f_c = M_c / M_{O_2}$,

$$\dot{m}_C = \pi d^2 M_c K_{glo} C_{O_2,\infty} \quad (13)$$

and

$$\frac{1}{K_{glo}} = \frac{1}{k_c} + \frac{d}{2 D_{O_2}} \quad (14)$$

But, D_{O_2} is the O_2 apparent diffusivity in the combustion gases because the burning particle under analysis is a part of a batch of burning particles. Only for the combustion of an isolated particle in pure diffusion conditions D_{O_2} would be the oxygen diffusivity. According to Avedesian and Davidson (1973),

$$D_{O_2} = \frac{Sh D_g}{2} \quad (15)$$

where D_g is the effective diffusivity of oxygen in the combustion gases.

In general terms if the model should consider both possibilities, either complete combustion of carbon to CO_2 or the incomplete combustion to CO , then the overall combustion resistance would be given by

$$\frac{1}{K_{glo}} = \frac{d}{i Sh D_g} + \frac{1}{k_c} \quad (16)$$

where, $i = 1$ for carbon combustion to CO_2 and 2 for combustion to CO .

STEADY STATE COMBUSTION OF SOLID PARTICLES IN A FIXED BED

For small solid fuel boilers biomass particles are continuously burned in fixed bed. The burner is a metallic basket where fuel particles are let down to be burned in fixed bed mode. The combustion air passes through the holes of this metallic basket. It is assumed that the bed operates as shown in Fig. 2. The gaseous flow is a piston flow, the particles fall under gravity on the upper bed surface and as they burn they slowly move downwards until their size is small enough to fall down through the air entrance orifices or are dragged by the upcoming combustion gas flow. The gaseous current has an up flow movement while the solid particles move downwards. It is considered that the bed is at uniform temperature and all the average properties of the gaseous flow are constant with the exception of the oxygen concentration that reduces as the gas flow rises through the bed.

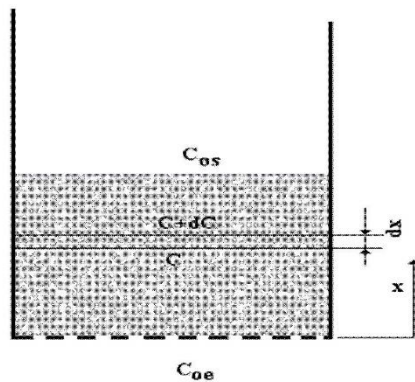


Figure 2. Fixed bed scheme of the combustion of solid particles.

The furnace is formed by an endless number of elemental slices of volume, dV , as depicted in Fig. 3. Considering one of these elemental slices of volume dV , a well-mixed flow is assumed and the oxygen concentration is uniform inside it and equal to C_{ox} . A particle of diameter d that enters this elemental slice suffers, through combustion, a size reduction that is a function of its combustion rate which is dependent upon its size, the molar concentration of oxygen in the slice and of the combustion mechanism. The elemental time dt associated to the elemental particle size reduction $d(d)$ is determined by,

$$\pi d^2 K_{glo} C_{ox} = -\frac{d}{dt} \left(\frac{\rho_c \pi d^3}{M_c} \right) \quad (17)$$

with K_{glo} defined by Eq. (16). Then,

$$dt = -\frac{\rho_c}{2 M_c \eta C_{ox}} \left[\frac{d}{Sh D_g} + \frac{1}{k_c} \right] d(d) \quad (18)$$

where η is a factor accounting for the inter-particles competition of the available oxygen. But this particle is a part of a set of particles composing the bed that are undergoing a combustion process. Looking into the elemental slice, Fig. 3, there is the descending displacement of the burning particles and the ascending movement of the oxygen. Each kmol of carbon consumes one kmol of oxygen, according to the overall stoichiometry $C + O_2 \rightarrow CO_2$. n_{cl} is the number of kmol of carbon for a single particle of generic diameter d ,

$$n_{cl} = \frac{\rho_c \pi d^3}{M_c} \quad (19)$$

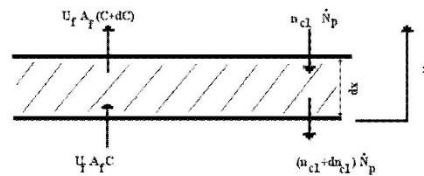


Figure 3. Slice of the fixed bed.

In this slice several particles get in and out per unit of time. Assuming that the particles entering the bed are all of the same size and burn at the same combustion rate, the number of particles crossing a given bed section is a time constant $\dot{N}_p$.

$$\dot{N}_p = \frac{6 \dot{m}_c}{\rho_c \pi d_i^3} = \frac{6 \dot{m}_{cx}}{\rho_c \pi d_{ix}^3} \quad (20)$$

$\dot{N}_p$ is the particle rate of supply to the bed while, $\dot{m}_c$ is the mass flow rate of carbon at bed inlet, $\dot{m}_{cx}$ is the mass flow rate of carbon at the inlet of the elemental volume dV , d_i is the initial particle diameter at bed inlet and d_{ix} is the particle diameter at the inlet of the elemental volume dV . The oxygen being consumed in the slice of elemental volume dV is dependent of the carbon being consumed in the same slice,

$$-U_f A_f dC = \dot{N}_p dn_{cl} \quad (21)$$

but

$$dn_{cl} = d \left(\frac{\rho_c \pi d^3}{6 M_c} \right) = \frac{\rho_c \pi d^2}{2 M_c} d(d) \quad (22)$$

Combining Eqs. (19), (21) and (22)

$$dC = -\frac{3 \dot{m}_c d^2}{U_f A_f M_c d_i^3} d(d) \quad (23)$$

There is now a system of two differential equations, Eqs. (18) and (23). Integrating the first one it is possible to know the particle burning time provide that the variation of the oxygen concentration inside the bed, is known. The knowledge of the evolution of the molar concentration of oxygen in the bed, or with the size of the burning particles, is obtained through the integration of Eq. (23) and the result is,

$$C = \frac{\dot{m}_c}{U_f A_f M_c} \left[(1 - \varphi) - \frac{d^3}{d_i^3} \right] + C_{oe} \quad (24)$$

where φ stands for the burning fraction of an initial mass flow of particles, $\dot{m}_c$, with an initial diameter d_i . Equation (18) then becomes,

$$dt = -\frac{\rho_c U_f A_f d_i^3}{2 \eta \dot{m}_c Sh D_g} \frac{d + \alpha}{\beta - d^3} d(d) \quad (25)$$

where,

$$\alpha = \frac{i Sh D_g}{k_c} \quad (26)$$

and

$$\beta = (1 - \varphi) d_i^3 + \frac{U_f A_f M_c C_{oe} d_i^3}{\dot{m}_c} \quad (27)$$

Equation (25) must now be integrated within the limits,

$$\begin{aligned} t = 0 \quad d &= d_i \\ t = t_\varphi \quad d &= (1 - \varphi)^{1/3} d_i \end{aligned}$$

The result for the particle burning time corresponding, to the burned mass fraction φ , is a rather cumbersome equation,

$$\begin{aligned} t_\varphi = & \frac{\rho_c U_f A_f d_i^3}{2 \eta \dot{m}_c Sh D_g} \frac{1}{\beta^{2/3}} \left\{ \frac{(\beta^{1/3} + \alpha) \ln(d_i^2 + \beta^{1/3} d_i + \beta^{2/3})}{6} + \right. \\ & \frac{(\alpha - \beta^{1/3}) \arctan\left(\frac{2 d_i + \beta^{1/3}}{\sqrt{3} \beta^{1/3}}\right) - (\beta^{1/3} + \alpha) \ln(d_i - \beta^{1/3})}{\sqrt{3}} - \\ & \frac{(\beta^{1/3} + \alpha) \ln\left[(1 - \varphi)^{2/3} d_i^2 + \beta^{1/3} (1 - \varphi)^{1/3} d_i + \beta^{2/3}\right]}{6} \\ & \left. - \frac{(\alpha - \beta^{1/3}) \arctan\left[\frac{2(1 - \varphi)^{1/3} d_i + \beta^{1/3}}{\sqrt{3} \beta^{1/3}}\right]}{\sqrt{3}} \right. \\ & \left. + \frac{(\beta^{1/3} + \alpha) \ln\left[(1 - \varphi)^{1/3} d_i - \beta^{1/3}\right]}{3} \right\} \quad (28) \end{aligned}$$

However, a simpler approach is to develop the function $\frac{d + \alpha}{\beta - d^3}$ in Maclaurin series and to consider only the first two terms, because particle diameters are of mm order, being thus very small. This leads to a simpler equation for the same particle burning time, corresponding to the burned mass fraction φ ,

$$\begin{aligned} t_\varphi = & \frac{\rho_c U_f A_f d_i^3}{2 \eta \dot{m}_c Sh D_g} \frac{1}{\beta} \left\{ \alpha \left[1 - (1 - \varphi)^{1/3} d_i \right] \right. \\ & \left. + \left[1 - (1 - \varphi)^{2/3} \frac{d_i^2}{2} \right] \right\} \quad (29) \end{aligned}$$

Replacing α and β , Eqs. (26) and (27) respectively, in Eq. (29), leads to,

$$t_\varphi = \frac{\frac{[1 - (1 - \varphi)^{1/3}] d_i}{k_c} + \frac{[1 - (1 - \varphi)^{2/3}] d_i^2}{2 i Sh D_g}}{\frac{2 \eta}{\rho_c} \left[\frac{\dot{m}_c (1 - \varphi)}{U_f A_f} + M_c C_{oe} \right]} \quad (30)$$

In this last equation, for the steady state burning time of the mass fraction φ of a particle t_φ , the first term of the numerator stands for the influence of the kinetics, whilst the second term represents the influence of mass transfer. The denominator exhibits the impact of the reactor fluid mechanics that will, naturally, influence both the kinetic and the mass transfer of the process.

BED PARTICLE INVENTORY AND SIZE

The solid particles never undergo a complete combustion in the fixed bed because when reaching a small size they may be dragged away in the gaseous flow of the combustion products or may fall through the grate orifices into the ash pit. Thus the subsequent analysis will be based on a given burned mass fraction φ and its corresponding burning time t_φ . As already said all particles have the same initial size and burn at the same velocity. The residence time of a given carbon particle, i. e., a biomass particle after pyrolysis, is the corresponding burning time and for a given time instant, the total number of particles in the bed will be,

$$N_{pt} = t_\varphi \dot{N}_p \quad (31)$$

The particle rate of supply $\dot{N}_p$ was defined by Eq. (20), N_{pt} is the total number of particles, having a whole range of different sizes, i.e., at different burning stages, that constitute the burning bed. The total mass of solid fuel existing in the fixed bed is a function of the total number of particles in the bed

N_{pt} and the corresponding average equivalent diameter d_{eq} ,

$$m_{ct} = N_{pt} \rho_c \frac{\pi d_{eq}^3}{6} \quad (32)$$

These pyrolysed biomass particles are introduced in the bed with an initial diameter d_i and burn until reaching a final diameter $(1 - \varphi)^{1/3} d_i$. As the bed operates in a steady state regime, the burning rate of a particle with the equivalent average diameter, multiplied by the number of particles composing the bed, equals the bed feeding rate,

$$\dot{m}_c = \pi d_{eq}^2 K_{glo_{eq}} M_c C_{\infty} N_{pt} \quad (33)$$

where the global reaction $K_{glo_{eq}}$ constant must be a function of this equivalent diameter

$$\frac{1}{K_{glo_{eq}}} = \frac{d_{eq}}{i Sh D_g} + \frac{1}{k_c} \quad (34)$$

The average molar oxygen concentration in the bed must also be a function of this average equivalent diameter of the burning particles,

$$C_{\infty} = \frac{\dot{m}_c}{U_f A_f M_c} \left[(1 - \varphi) - \frac{d_{eq}^3}{d_i^3} \right] + C_{oe} \quad (35)$$

Replacing Eqs. (20), (31), (34) and (35) in Eq. (33), results in,

$$\frac{d_{eq}}{i Sh D_g} + \frac{1}{k_c} = \frac{6 t_{\varphi} M_c d_{eq}^2}{\rho_c d_i^3} \left\{ \frac{\dot{m}_c}{U_f A_f M_c} \left[(1 - \varphi) - \frac{d_{eq}^3}{d_i^3} \right] + C_{oe} \right\} \quad (36)$$

which gives the value of d_{eq} . The bed height for H a given voidage fraction ε_b will then be

$$H = \frac{N_{pt} \pi d_{eq}^3}{6 \varepsilon_b A_f} \quad (37)$$

ENERGY RELEASED DURING THE STEADY STATE COMBUSTION

For the purpose of the energy balance of the fixed bed furnace, the energy released in the complete combustion of carbon, with a heating value of HV_c , is given by,

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_c HV_c \quad (38)$$

But the particles dropped in the fixed bed or furnace are made of wood (biomass) with a $\dot{m}_b$ mass flow rate, taking for granted that there is a mass reduction associated with the pyrolysis of biomass particles, if that mass reduction is a fraction θ , then,

$$\dot{m}_b = \theta \dot{m}_b + (1 - \theta) \dot{m}_b \quad (39)$$

where the carbon mass flow rate fed to the bed is given by

$$\dot{m}_c = (1 - \theta) \dot{m}_b \quad (40)$$

and the volatile mass flow, which will be assumed to be composed by C_3H_8 , as suggested for example by Ribeiro and Pinho (2007), will be given by,

$$\dot{m}_v = \dot{m}_{C_3H_8} = \theta \dot{m}_b \quad (41)$$

Then, considering the lower heating value of the propane $LHV_{C_3H_8}$,

$$\dot{Q}_v = \dot{m}_{C_3H_8} LHV_{C_3H_8} \quad (42)$$

the thermal energy released, during t_{φ} by the burning of the biomass mass flow $\dot{m}_b$, is

$$\dot{Q}_{\varphi} = t_{\varphi} (\dot{m}_c HV_c + \dot{m}_{C_3H_8} LHV_{C_3H_8}) \quad (43)$$

THE INTER PARTICLE COMPETITION PARAMETER

The parameter η was defined as the inter particle competition factor for the available oxygen, but it has a wider meaning. When the biomass is sent to the furnace it undergoes a pyrolysis process with the subsequent release of volatile matter. These volatiles in their evolving process will predominantly consume the available oxygen that is being introduced in the furnace air feeding flow. Only the remaining oxygen will be available for the combustion of carbonaceous particles and consequently this reduction of the oxygen availability must be taken into account. On the other end the solid particles constitute a solid bed with close physical contact among them, and their superficial area is not fully available for the combustion reaction. Besides, due to the tortuosity of the particle packing in the fixed bed, the oxygen path towards the particles surface where the reaction takes place will be sinuous. To account for these effects in a simple way a multiplicative factor has to be applied to the oxygen concentration away from the particles.

Following an analogy with mass transfer phenomena in porous particles (Fogler, 2006), this parameter η can be defined as,

$$\eta = \frac{\varepsilon_b \delta}{\tau_b} (1 - \chi) \sigma_c \quad (44)$$

where ε_b is the bed voidage fraction, δ is the oxygen concentration reduction factor because of its previous consumption by the released volatiles, τ_b is the bed tortuosity, χ is a bypass factor to account for flow maldistribution through the fixed bed and σ_c is a constriction factor. This constriction factor takes into account the fact that particles contact among themselves in the bed reducing the available reaction area (Fogler, 2006). It also accounts in a simple way for the influence of the ashes in the restriction of the oxygen flow towards the surface of the particles.

The biomass after being introduced into the fixed bed suffers a short drying process followed by pyrolysis. In the present analysis it is assumed that the fuel is dry. Assuming that the volatiles released in the pyrolysis are mainly composed by propane, according to the stoichiometry of propane combustion in air $C_3H_8 + \frac{(3+8)}{4} (O_2 + 3.76 N_2)$, the corresponding air fuel ratio (m/m) is,

$$(AF)_{sto} = 15.66 \quad (45)$$

and remembering that the air has 23 % (m/m) of oxygen

$$\dot{m}_{O_2-C_3H_8} = 0.23 (AF)_{sto} \theta \dot{m}_b \quad (46)$$

But the air flow rate supplied to the furnace must be a multiple ω of the biomass flow rate and thus the total oxygen mass flow will be

$$\dot{m}_{O_2-total} = 0.23 \omega \dot{m}_b \quad (47)$$

In terms of molar flows, Eqs. (47) and (48) give

$$\dot{n}_{O_2-C_3H_8} = \frac{0.23 (AF)_{sto} \theta \dot{m}_b}{M_{O_2}} \quad (48)$$

and

$$\dot{n}_{O_2-total} = \frac{0.23 \omega \dot{m}_b}{M_{O_2}} \quad (49)$$

Finally, the ratio $\delta = \dot{n}_{O_2-C} / \dot{n}_{O_2-total}$ is,

$$\delta = \frac{\omega - (AF)_{est} \theta}{\omega} \quad (50)$$

Table 1 shows some values of δ , as a function of parameters ω and θ . The adopted values for θ (0.6 and 0.7) correspond to typical mass reductions induced by the pyrolysis process of biomass.

Table 1. Values of δ function of θ and ω .

ω	θ	
	0.6	0.7
9.5	0.011	-
9.7	0.031	-
10	0.060	-
10.2	0.079	-
10.5	0.105	-
11	0.146	0.0073
11.2	0.161	0.021
11.5	0.183	0.047
12	0.217	0.087

It can be seen that the amount of oxygen available for the combustion of the carbon particles in a bed where simultaneously other particles are pyrolysing is rather reduced. For char combustion, where the amount of volatiles being released is negligible, $\delta = 1$.

For the calculation of bed tortuosity, the formula of Lanfrey et al. (2010), valid for fixed beds of particles of any shape, can be used,

$$\tau_b = \frac{1.23 (1 - \varepsilon_b)^{4/5}}{\varepsilon_b \phi_p} \quad (51)$$

where ϕ_p is the sphericity of the particles, while the bed voidage fraction can be calculated by the equation of Benhabia and O'Neill (2005),

$$\varepsilon_b = \left(0.1504 + \frac{0.2024}{\phi_p} \right) + \frac{1.0814}{\left(\frac{d_b}{d_{sf}} + 0.1226 \right)^2} \quad (52)$$

where d_{sf} is the diameter of the sphere of equal volume and d_b is the diameter of the fixed bed. This equation is valid for $1.5 < d_b/d_{sf} < 50$ and $0.42 < \phi_p < 1$.

CONCLUSIONS

The present model was developed based on previously established experimental work on fixed and fluidized bed combustion of biochar particles (Ferreira et al., 2013a, 2013b, 2013c, 2014; Pereira et al., 2013; Pereira and Pinho, 2013, 2014) when it was realized that a simpler theoretical analysis was required for further strengthening the conclusions to

be obtained from the fixed bed combustion experiments, avoiding or complementing a more demanding CFD analysis. Using the presented theoretical development it is now possible to calculate the burning time of a char particle in fixed bed, to determine the bed size and particle inventory, as well as the energy released during the process.

Work is still being carried out to couple the experimental results with the herein presented approach, both in steady state and in batch combustion testing of biochar particles.

Finally the pedagogical interest of this model must be stressed because it presents, in a synthetic way, the relative importance of the combustion kinetics, the mass transfer and the reactor fluid dynamics, upon the lifetime of a char particle during its combustion process.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by the PTDC/AGR-CFL/114826/2009 grant from the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT). The tests were carried out in the laboratory facilities of ESTV/IPV. The authors wish to express their gratitude to the ESTV board. Tânia Ferreira and Carlos Pinho are thankful to the FEDER funds through the Operational Programme for Competitiveness Factors – COMPETE, ON.2 - O Novo Norte - North Portugal Regional Operational Programme and National Funds through FCT - Foundation for Science and Technology under the projects: PEst-C/EQB/UI0511, NORTE-07-0124-FEDER-000026 - RL1_Energy.

REFERENCES

- Avedesian, M. M., and Davidson, J. F., 1973, Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed, *Trans IchemE*, Vol. 51, pp.121-131.
- Benhaia, F., and O'Neill, K. N., 2005, Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes, *Particle Science and Technology*, Vol. 23, pp. 169-177.
- Ferreira, T., Paiva, J. M., and Pinho, C., 2013a, Performance Assessment of a Domestic Boiler using Pellets made from *Cytisus scoparius* and *Cytisus Multiflorus* Invasive Shrubs, in: *EU BC&E 2013 – 21st European Biomass Conference and Exhibition, (poster 2DV.3.34)*, Copenhagen, Denmark.
- Ferreira, T., Paiva, J. M., and Pinho, C., 2013b, Evaluation of the Performance of a Domestic Pellet Boiler Burning EU Certified and non-certified Commercial PINE pellets, in: *5th International Congress of Energy and Environment Engineering and Management (CIEM)*, Lisbon, Portugal.
- Ferreira, T., Paiva, J. M., and Pinho, C., 2013c, Performance Assessment of a Domestic Boiler Using Pellets Made from *Cytisus multiflorus* Invasive Shrubs Compared with Commercial Pine, in: *22nd International Congress of Mechanical Engineering - COBEM 2013*, Ribeirão Preto, SP, Brazil.
- Ferreira, T., Paiva, J. M., and Pinho, C., 2014, Performance Assessment of Invasive *Acacia dealbata* as a Fuel for a Domestic Pellet Boiler, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 42, pp.73-78.
- Fogler, H. S., 2006, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Fourth Edition, Pearson Education, Inc.
- ICNF, 2013, *IFN6 – Áreas dos usos do Solo e das Espécies Florestais de Portugal*, Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas, Lisbon, Portugal. (in Portuguese)
- Kanury, A. M., 1975, *Introduction to Combustion Phenomena*, Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- Khan, A., Jong, W., Jansen, P., and Spliethoff, H., 2009, Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 21-50.
- Lanfrey, P. -Y., Kuzeljevic, Z. V., and Dudukovic, M. P., 2010, Tortuosity Model for Fixed Beds Randomly Packed with Identical Particles, *Chemical Engineering Science*, Vol. 65, pp. 1891-1896.
- Pereira, C., Marques, E., Paiva, J. M., and Pinho, C., 2013, *Cistus ladanifer* Shrub – Some Combustion Data from Pelettized Samples: A Small Contribution to Energy Sustainability, in: *22nd International Congress of Mechanical Engineering - COBEM 2013*, Ribeirão Preto, SP, Brazil.
- Pereira, C., and Pinho, C., 2013, Determination of Fluidized Bed Combustion Kinetic and Diffusive Data of Four Wood Chars from the Central Region of Portugal, *Energy and Fuels*, Vol. 27, pp. 7521-7530.
- Pereira, C. C., and Pinho, C., 2014, Influence of Particle Fragmentation and non-sphericity on the Determination of Diffusive and Kinetic Fluidized Bed Biochar Combustion Data, *Fuel*, Vol. 131, pp. 77-88.
- Ribeiro, L., and Pinho, C., 2007, Combustion of Slugs of Propane and Air Moving up Through an Incipiently Fluidized Bed, *Combustion Theory and Modelling*, Vol. 11, No. 3, pp. 401-425.
- Verma, V. K., Bram, S., Delattin, F., Laha, P., Vandendael, I., and Hubin, A., 2012, Agro-pellets for Domestic Heating Boilers: standard Laboratory and Real Life Performance, *Applied Energy*, Vol. 90, pp.17-23.

Artigo III: Ferreira, T., Pereira, C., Paiva, J., & Pinho, C. (2017). Simple methodology to quantify the fragmentation on batches of char pellets during fluidized bed combustion. *Energy and Fuels*, 31, 5073-5078. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03254>

Simple Methodology To Quantify the Fragmentation on Batches of Char Pellets During Fluidized Bed Combustion

Tânia Ferreira,[†] Carlos Pereira,[‡] João M. Paiva,[‡] and Carlos Pinho^{*,†}

[†]Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte (CEFT), Departamento de Engenharia Mecânica (DEMec), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto, Portugal

[‡]Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Viseu, Campus Politécnico, 3504-510 Viseu, Portugal

ABSTRACT: A simple technique is used to determine the degree of fragmentation during the fluidized bed combustion of biochar pellets. From the analysis of the evolution of the overall resistance of combustion of batches of particles, composed alternatively by robust and fragile particles, kinetic and diffusive data for both types of particles were obtained. Subsequently, through the obtained combustion information, the degree of fragmentation of the fragile particles was determined. The experiments were carried out for bed temperatures of 700 and 800 °C, using *Acacia dealbata* char pellets.

1. INTRODUCTION

During the last few decades, worldwide energy needs have been supported mainly by fossil fuels.^{1,2} According to the annual report of the International Energy Agency (IEA),³ it is estimated that the world's energy consumption will grow 48% between 2012 and 2040, with fossil fuels being responsible for almost 78% of this value. During this projection period, it is expected that renewables will be the faster growing energy source, having an increase of 2.6%/year. With regard to carbon dioxide emissions and current policies and regulations being taken into account, a 34% increase in these emissions is expected. Much of the growth is due to non-Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) developing countries that are still very dependent upon fossil fuels.³ Nowadays, biofuels and waste represent approximately 12% of the world's energy supply.

Actually, the use of biomass as a fuel has important environmental, social, and economic advantages to be exploited and may contribute to sustainable development.⁴ The densification process of biomass, specifically pelletization, improves some of the undesirable features (high moisture content, irregular shape, and low bulk density) presented in its original state.^{5,6} As a result of its complex physical and chemical composition, substantial problems in the biomass combustion process may occur. In this process, the slowest phase is the carbonaceous residue combustion, the solid substance that results from the initial pyrolyzing step. Therefore, many studies have focused their interest in this particular part.

The fragmentation phenomenon in coal particle combustion is of great importance and should be studied, once the combustion efficiency and the environment are severely harmed by this process.⁷ The elutriation of unburned fines caused by particle fragmentation has great influence in the combustion efficiency.

According to Zhang et al.,⁷ several studies about the fragmentation have been developed and discussed over the past few years, which led to the fragmentation classification into two types: primary and secondary. Primary fragmentation is due to thermal shocks that occur at the moment wherein

particles are introduced into the bed and also thermal stresses caused by an increase in the pressure of the volatile matter contained in the particles. The secondary fragmentation is the result of the internal structure of the particles. Thus, this type of fragmentation is mainly caused by the physical shocks that occur between coal particles during combustion.^{7,8}

Rangel and Pinho⁸ and Pereira and Pinho⁹ have studied the importance of the fragmentation phenomenon in biochar combustion using a fluidized bed. Both studies used the interrupted combustion method, which is a time-consuming method with high complexity. In the present study, another process, more simple, was adopted.

The main purpose of this work is to study the fragmentation phenomenon of *Acacia dealbata* char pellets burning in a laboratory-scale fluidized bed reactor. A previously developed fragmentation model¹⁰ was used to determine the fragmentation ratio through the analysis of kinetic and diffusive data, obtained from the combustion experiments of mechanically stronger and weaker pellets of the above-mentioned species.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTS

2.1. Biochar Preparation. The biochars used in the combustion tests were obtained from *A. dealbata* pellets manufactured specifically for this work. The *A. dealbata* samples were collected in a local forest and dried in a solar kiln. A hammer mill was used to ground the raw material that was subsequently characterized by means of the moisture content and particle size. Pellets of *A. dealbata* with 6 mm diameter were produced afterward in an AGP GK5500 pelletizer press machine. Batches of 300 g of *Acacia* pellets were then carbonized in a fixed bed at 800 °C within a nitrogen atmosphere for 30 min.

A careful selection of two sets of pellets was made, namely, those presenting a better structural quality and those presenting a worse structural quality, i.e., mechanically stronger and weaker pellets. The choice was carried out according to the degree of friability of pellets under human touch.

The carbonized pellets were then cut into smaller and more uniform particles with approximately average lengths of 4.5, 7.5, and 11.5 mm.

Received: December 7, 2016

Revised: January 30, 2017

Published: March 29, 2017

The pellets exact dimensions were determined from digital photographs using the ImageJ software. The equivalent diameter of the pellets defined by the sphericity and the Sauter mean diameter was determined accordingly.

The main properties of the char pellets tested are shown in Table 1. The proximate analysis was made by the National Laboratory of

Table 1. Proximate Analysis and Particle Density of the *A. dealbata* Char Pellets

	<i>A. dealbata</i>
apparent density (kg/m ³)	660
volatile matter (%) ^a	4.9
fixed carbon (%) ^a	88.8
ashes (%) ^a	6.3

^aOn a dry mass basis.

Energy and Geology (LNEG), in Lisbon, Portugal, and the apparent density was obtained by the mercury porosimetry technique at the Faculty of Engineering of the University of Oporto (FEUP).

2.2. Experimental Setup. The experiments were carried out in a cylindrical combustion chamber made of refractory steel with 80 mm internal diameter and 1000 mm height (Figure 1). The reactor was heated by an external 3.5 kW electrical resistance and insulated with a Kaowool ceramic blanket. The distributor was made of AISI 316 stainless steel, with 101 0.3 mm internal diameter orifices. The bed temperature was measured by a K-type thermocouple connected to a PicoLog Recorder through a TC-08 data logger. The mass flow rate of the supplied air to the combustor was measured with an orifice plate flow meter, using both a U-tube water pressure manometer and a differential pressure transducer, connected to the PicoLog Recorder through an ADC 16 data logger. A stainless-steel probe with 4 mm internal diameter sampled the exhaust gases from the reactor, and the CO₂ concentration was continuously measured using an infrared Signal Instruments 7000FM analyzer. The bed was composed by silica sand particles in the 300–355 µm range.

2.3. Experimental Procedure. Batches of 6 g of *Acacia* char pellets were burned at two different bed temperatures, 700 and 800 °C, using three different average equivalent particle diameters. Initially, the combustion tests were performed with the mechanically stronger pellets and, afterward, with the weaker pellets. The fluidization velocity used in all of the experiments was twice the minimum fluidization velocity, $2U_{mf}$. The values of the minimum fluidization velocity U_{mf} were previously experimentally determined for both operating bed temperatures of 700 and 800 °C. The burning time of the batches was registered in intervals of 1 s, using the PicoLog Recorder. During the combustion experiments, the bed temperature, the pressure differential

in the fluidizing air orifice plate flow meter, and the molar CO₂ concentration in the combustion gases were continuously measured and recorded.

An experimental uncertainty analysis was performed according to Coleman and Steele,¹¹ and the results are shown in Table 2.

Table 2. Average Uncertainty Values for Measured Variables

	uncertainty
bed temperature (%)	0.479
CO ₂ molar concentration (% CO ₂ , v/v)	0.204
air mass flow rate (%)	0.939
pellet mass (%)	1.213

The assessment of the existence of fragmentation or the absence of this phenomenon was made through the visual observation of the fluidized bed surface during the combustion process. In the case of fragmentation, the increase of the number of bright char burning particles appearing at the bed surface was immediately clear. In the absence of fragmentation, such multiplication on the number of burning particles appearing at the bed surface was not found.

3. MATHEMATICAL MODELS

3.1. Combustion Model. The experimental data obtained in the combustion of the biochar pellets were analyzed using a mathematical model for combustion of solid carbon particles in a bubbling fluidized bed reactor.^{12,13} This model was based on the two-phase theory of fluidization,¹⁴ and it was assumed that the solid particles are spherical and burn at a constant density and reducing size. It was also considered that the particle carbon burns to CO according to $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$ and CO formed burns away from the particle according to $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$.¹⁵

For this model, the oxygen consumption rate at the surface of the particle is then half of the carbon consumption rate and the heterogeneous phase reaction that takes place at the particle surface is a first-order reaction

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{1}{2}R_0 = \pi d Sh D_G (c_p - c_s) = \frac{1}{2}k_c \pi d^2 c_s \quad (1)$$

where $\dot{N}_{O_2}$ is the molar oxygen flow rate reaching the particle surface, R_0 is the carbon consumption rate, Sh is the particle Sherwood number, d is the diameter of the burning particle, D_G is the oxygen diffusivity in the air, c_p and c_s are the molar



Figure 1. Experimental setup (photo and scheme).

concentrations of oxygen in the particle phase and at the surface of the particle, respectively, and k_c is the reaction rate constant for the heterogeneous reaction. With manipulation of the above equation, it is possible to write that

$$R_0 = 2\pi K d^2 c_p \quad (2)$$

wherein

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k_c} + \frac{d}{Sh D_G} \quad (3)$$

Looking at the above equation, it is apparent that the relationship between the global resistance to the combustion reaction of a single particle $1/K$ and the diameter is linear, where the slope of the straight line depends upon the Sherwood number Sh and the oxygen diffusivity D_G , while the intercept depends upon the reaction rate constant k_c . On the basis of the adopted mathematical model and according to eq 3, diffusive and kinetic data for the fluidization bed combustion of a carbon particle were obtained through the plotting of $1/K$ versus d , the particle diameter. To obtain the necessary information for the experimental determination of the overall resistance to the combustion reaction of a single particle, it is necessary to analyze the combustion of batches of particles through the evolution of the composition of the exhaust gases, in particular the CO_2 concentration.

The treatment of the experimental data to obtain the combustion evolution of $1/K$ versus d is described elsewhere.^{12,13} This evolution was then compared for the strong and fragile particles according to the subsequently presented fragmentation model.

3.2. Fragmentation Model. The fragmentation study conducted with *Acacia* char pellets was based on a model developed by Pinho.¹⁰ Using this model and the experimental values of the Sherwood number and reaction rate constant obtained in the fluidized bed combustion, the fragmentation ratio σ can be determined. It represents the ratio between the number of particles composing a given batch after and before fragmentation, i.e., the increase of the initial number of particles

$$\sigma = \left(\frac{Sh_s k_c}{Sh k_{cs}} \right)^3 \quad (4)$$

where Sh and k_{cs} are the Sherwood number and reaction rate constant ignoring fragmentation, respectively, while Sh_s and k_c are the real values for the same parameters, which can be obtained through the combustion of equivalent but unbreakable or at least less fragile char particles. A value of σ below unity is physically incorrect, whereas a σ above 1 means that, in a batch that initially had n_i particles, their number rose, as a result of fragmentation, to σn_i .

This model considers that there is no elutriation or disappearance of particles; in other words, that all particles, whether original size or smaller particles resulting from the fragmentation of the original more fragile particles, completely burn inside the bubbling bed.

4. RESULTS

4.1. Particle Equivalent Diameter. The mathematical model used in this study on combustion of the solid carbon particle in the fluidized bed reactor considers that the pellets are spherical when, actually, they are cylindrical. Thus, it was necessary to model the pellet shape as spherical. For that

purpose, the diameter of the sphere that best characterizes the surface area and volume of a batch of particles was determined for each test. That equivalent diameter was calculated as the product of the diameter of the sphere with identical volume d_s by the shape factor of the pellets ϕ

$$d_{eq} = d_s \phi \quad (5)$$

where d_s is the diameter of the sphere with identical volume.

To calculate the shape factor of the particles,¹⁶ their surface area was determined taking into account the pellet dimensions calculated from digital photographs using the ImageJ software, and therefore

$$\phi = \frac{\text{surface area of a sphere having the same volume as the particle}}{\text{particle/surface area of the particle}} \quad (6)$$

4.2. Evolution of the Overall Combustion Resistance.

Using the experimental data collected in the fluidized bed combustion of *A. dealbata* char pellets and the mathematical model for the combustion process mentioned above, the overall combustion resistance was determined at every instant. Figure 2

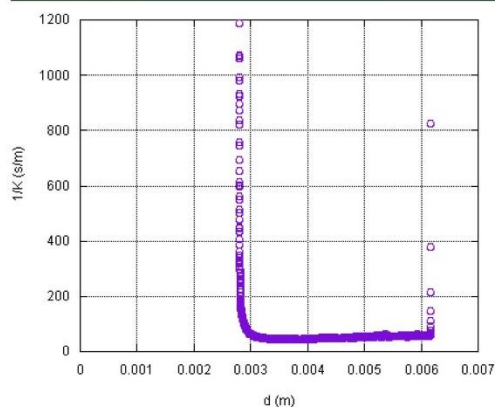


Figure 2. Typical evolution of the overall combustion resistance for *Acacia* char pellets at 700 °C.

represents a typical evolution of the overall combustion resistance for *A. dealbata* char pellets at 700 °C. As expected, the evolution of $1/K$ with the particle diameter presents a U-shaped curve for all performed tests.

The sudden increase of the overall resistance in the final stages of the combustion has been explained¹⁷ as the result of the particle fragmentation effects at these final stages. The initial drop in the combustion resistance is due to the transient heating of the burning particles. On the one hand, there is an increase in the temperature of the particles after their fall into the bed, which leads to an increase of the combustion rate; on the other hand, the thermal shock that the char particles suffer leads to an initial fragmentation process that always occurs after they arrive at the bed.¹²

The transient combustion periods were thus discarded to eliminate the above-described transient events, and only data in the 25–75% mass burned fraction range were plotted. In the following figures, the corresponding plots only show 50% of the

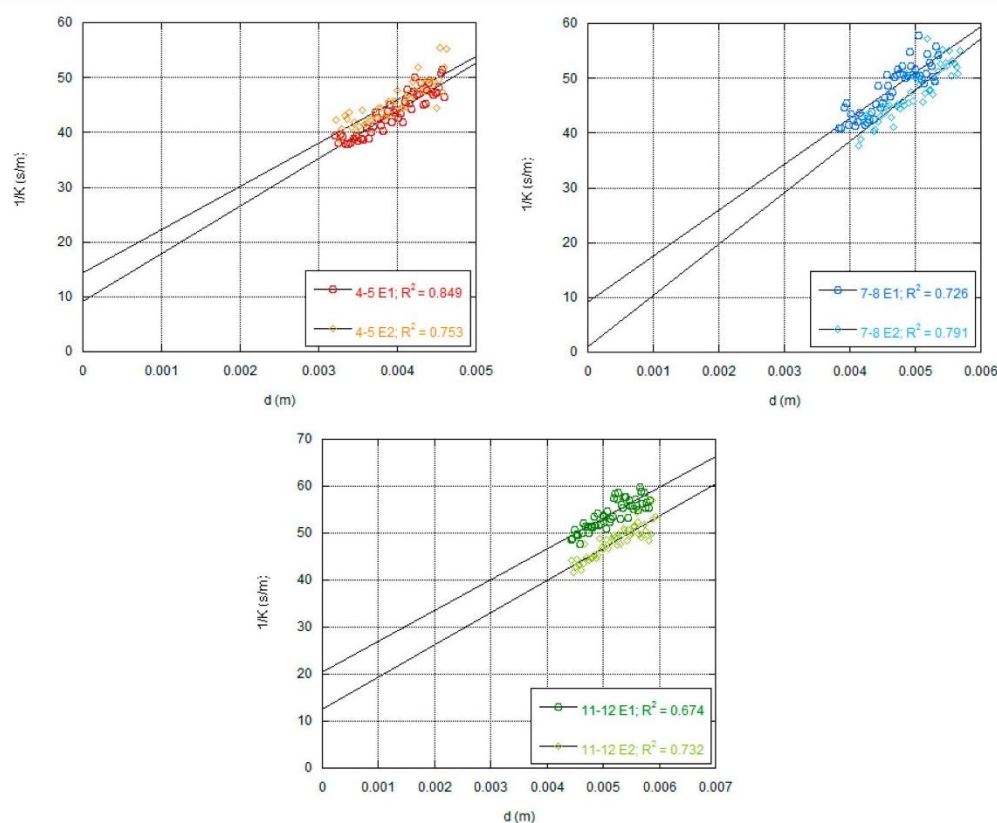


Figure 3. Overall combustion resistance for *Acacia* char pellets at 700 °C.

experimental data points, although the fitting straight lines were obtained using the total number of experimental points.

Figures 3 and 4 show the evolution of the overall combustion resistance for *Acacia* pellets at 700 and 800 °C, respectively, using the three different average lengths (4–5, 7–8, and 11–12 mm) and the two types of pellets (mechanically stronger and weaker pellets). The tests referred to as “E1” are relative to mechanically stronger pellets, and the tests referred to as “E2” are relative to weaker pellets.

As seen for the trend lines shown in the three plots of both figures, the overall combustion resistance is linearly dependent upon the instantaneous particle diameter d , which allowed for the acquisition of kinetic and diffusive data for *Acacia* char pellets. The positive slope observed in all tests indicates the importance of the diffusion phenomena on the reaction control, while the intercept concerns the importance of the kinetics. The coefficients of determination of the trend lines, R^2 , are shown in the legends.

From a general observation, it can be said, ignoring the fragmentation process and influence, that the mechanically stronger pellets presented a higher overall combustion resistance in comparison to weaker pellets. Therefore, the fragmentation effect upon the experimental results, using this simplistic approach, resulted in a lower combustion resistance.

The real explanation is not a lower combustion resistance but an increase of the overall surface area of reactant particles. Because this increase was not taken into account, its influence was translated into a decrease of the overall combustion resistance.^{8,9} Therefore, the next step is to take into account the influence of the fragmentation process on the overall surface area of particles available for the reaction and re-evaluate the experimental data, in the case of fragile particles, by comparing the corresponding Sh and k_c to those obtained with the stronger particles.

4.3. Diffusive and Kinetic Data. From the slopes and intercepts of the trend lines, values of the Sherwood number Sh and heterogeneous reaction rate constant k_c were determined for all of the tests performed and are shown in Tables 3 and 4 for 700 and 800 °C, respectively.

This set of results still takes no account of the fragmentation influence upon the overall reaction surface area. Therefore, accordingly, the data for the more fragile particles are influenced by the fragmentation phenomenon, whereas those for the stronger particles can be assumed as the correct and non-affected experimental results. The combination of these two sets of data according to eq 4 will now reveal the extent of fragmentation of the weaker particles. Because the increase of the temperature of burning particles equally affects the

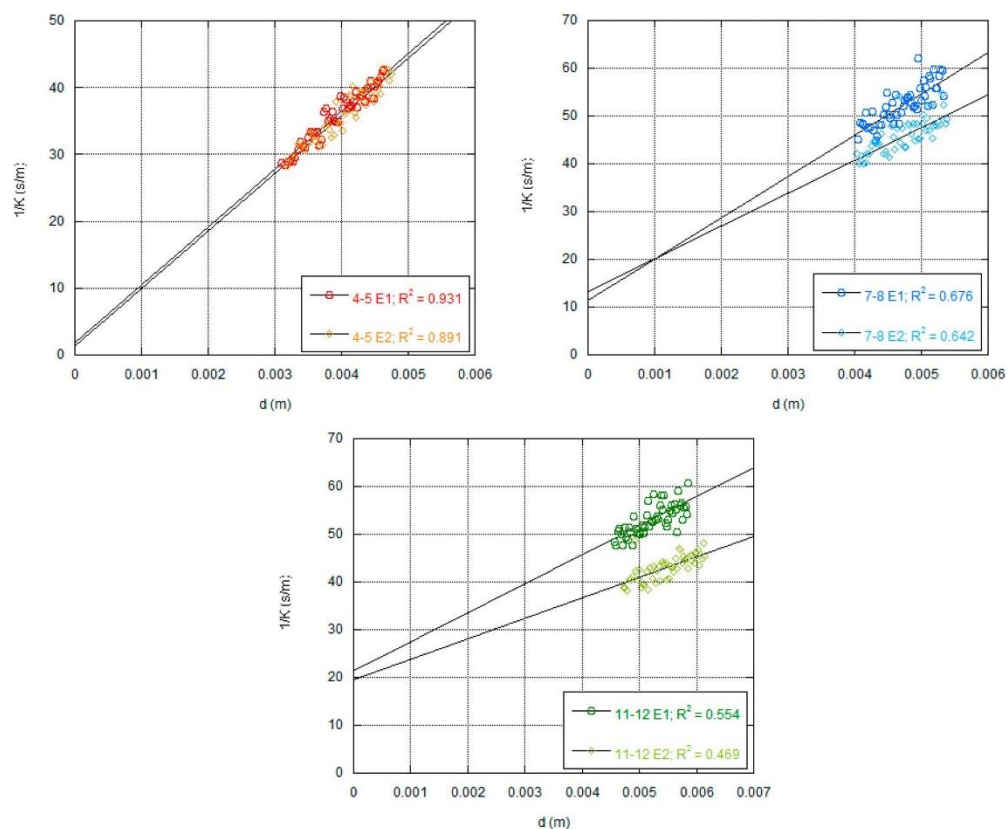


Figure 4. Overall combustion resistance for *Acacia* char pellets at 800 °C.

Table 3. Sh and k_c Values Obtained from the $1/K$ versus d Evolution at 700 °C

experiment	d_{eq} (mm)	Sh	k_c (m/s)
test 1, 4-5, E1	5.08	0.933	0.214
test 2, 4-5, E2	5.09	1.024	0.139
test 1, 7-8, E1	5.66	0.909	0.273
test 2, 7-8, E2	6.02	0.901	0.624
test 1, 11-12, E1	6.17	1.266	0.092
test 2, 11-12, E2	6.27	1.075	0.212

Table 4. Sh and k_c Values Obtained from the $1/K$ versus d Evolution at 800 °C

experiment	d_{eq} (mm)	Sh	k_c (m/s)
test 1, 4-5, E1	4.94	0.833	0.630
test 2, 4-5, E2	5.02	0.825	1.011
test 1, 7-8, E1	5.64	1.321	0.074
test 2, 7-8, E2	5.70	1.273	0.100
test 2, 11-12, E1	6.20	1.332	0.077
test 1, 11-12, E2	6.50	1.458	0.118

combustion of the fragile and robust particles, the true knowledge of the temperature of the burning particles is not

important and the corresponding bed temperatures can be used as reference.

4.4. Fragmentation. The primary fragmentation phenomenon can be studied by two different methods. One is the freezing of the reaction that is achieved by replacing the fluidization air by nitrogen and, subsequently, cooling the bed, with the char particles being collected and analyzed. This method was studied by several authors.⁸⁻¹⁰ It is a time-consuming method adopted in fundamental scientific studies. The other process, which was used in this work, assesses the degree of fragmentation of the particles through the experimental values of the Sherwood number and reaction rate constant, which were obtained through combustion experiments involving the mechanically stronger and weaker pellets. This is a simpler approach, more suitable to evaluate *a posteriori* a given set of experiments, without following the more demanding first methodology.

In this analysis, it was considered that, in the experiments with the mechanically stronger pellets, there was no fragmentation of the particles and, in contrast, in the experiments with the weaker pellets, fragmentation was verified. Thereby, the fragmentation ratio was determined using eq 4, where the Sherwood number and reaction rate constant are

those obtained previously with the experiments performed with mechanically stronger and weaker pellets.

The degree of fragmentation of the particles for different test conditions (temperature and particle size) is shown in Tables 5 and 6.

Table 5. Sh and k_c Values Obtained from the $1/K$ versus d Evolution at 700 °C

experiment	d_{eq} (mm)	fragmentation ratio
test 1, 4–5, E1	5.09	
test 2, 4–5, E2	5.08	
test 1, 7–8, E1	5.66	12.29
test 2, 7–8, E2	6.02	
test 1, 11–12, E1	6.17	19.80
test 2, 11–12, E2	6.27	

Table 6. Sh and k_c Values Obtained from the $1/K$ versus d Evolution at 800 °C

experiment	d_{eq} (mm)	fragmentation ratio
test 1, 4–5, E1	4.94	
test 2, 4–5, E2	5.02	
test 1, 7–8, E1	5.64	2.83
test 2, 7–8, E2	5.70	
test 1, 11–12, E1	6.20	2.74
test 2, 11–12, E2	6.50	

For both temperatures, in the experiments with pellet size of 4–5, it was not possible to compare the fragmentation ratio, because the behavior of the overall combustion resistance was almost identical for the two types of pellets. For this pellet size, the fragmentation process is negligible and the comparison between the mechanically stronger and weaker pellets does not give any clear trend. This behavior was expected, once the pellets with size of 4–5 were mechanically stronger and presented a good agglomeration propensity.

At 700 °C, the increase in the number of particles occurs more intensely for the tests with the larger diameter pellets, i.e., the weaker pellets, which meant that the fragmentation ratio increases with the increase of the pellet mean diameter. For the experiments at 800 °C, an identical fragmentation ratio for pellet sizes of 7–8 and 11–12 was verified. Although the expected thermal shock that the particles undergo at 800 °C is stronger than that at 700 °C, on the other end, at 700 °C, particles burn slower than they do at 800 °C; thus, they have more time to suffer breakage. At these bed temperatures, for every 50 K of bed temperature increase, the reaction rate constant doubles,^{12,15,17} and this explains why particle fragmentation influence on diffusive and kinetic data can be stronger at 700 °C in comparison to 800 °C.

With this methodology, a quick assessment of fragmentation issues in a given fluidized boiler can be carried out by performing an easy set of experiments in a laboratory-scale fluidized bed combustor using samples of robust and fragile solid fuel particles taken from the boiler fuel.

5. CONCLUSION

The fragmentation phenomenon taking place during the combustion of *A. dealbata* char pellets was observed. Two different types of *Acacia* char pellets were used, mechanically stronger and weaker pellets, with their selection being manually

performed, as well as three different average lengths, resulting in three different particle mean diameters.

First, diffusive and kinetic data controlling the combustion of the above-mentioned char pellets were obtained at two different bed temperatures, 700 and 800 °C. The results show that, on average, the overall resistance decreases with an increasing bed temperature, which clearly shows the significant importance of the kinetics in the combustion reaction. For both temperatures and analysis of each particle size individually, the overall combustion resistance was higher for the mechanically stronger pellets. Actually, the most homogeneous and compacted particles are less porous and, therefore, less reactive; consequently, their overall combustion resistance will be greater.

With regard to the degree of fragmentation, the shorter pellets (size of 4–5) did not allow for a reliable comparison. With the other sizes of intermediate and greater length, the fragmentation ratio was significantly higher at 700 °C in comparison to experiments performed at 800 °C. Overall, the quality of the pellets had a significant effect on the combustion performance.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: ctp@fe.up.pt.

ORCID

Carlos Pinho: 0000-0002-0290-8018

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Mahmoudi, S.; Baeyens, J.; Seville, J. P. K. *Biomass Bioenergy* **2010**, *34*, 1393–1409.
- (2) Saidur, R.; Abdelaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain, M. S.; Mekhilef, S. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 2262–2289.
- (3) International Energy Agency (IEA). *International Energy Outlook 2016*; IEA: Paris, France, 2016.
- (4) Khan, A. A.; de Jong, W.; Jansens, P. J.; Spliethoff, H. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 21–50.
- (5) Kaliyan, N.; Morey, R. V. *Biomass Bioenergy* **2009**, *33*, 337–359.
- (6) Mediavilla, I.; Fernández, M. J.; Esteban, L. S. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 621–628.
- (7) Zhang, H.; Cen, K.; Yan, J.; Ni, M. *Fuel* **2002**, *81*, 1835–1840.
- (8) Rangel, N.; Pinho, C. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 318–323.
- (9) Pereira, C. C.; Pinho, C. *Fuel* **2014**, *131*, 77–88.
- (10) Pinho, C. *Chem. Eng. J.* **2006**, *115*, 147–155.
- (11) Coleman, H. W.; Steele, W. G. *Experimentation, Validation and Uncertainty Analysis for Engineers*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2009.
- (12) Rangel, N.; Pinho, C. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 4124–4133.
- (13) Pereira, C. C.; Pinho, C. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 7521–7530.
- (14) Davidson, J. F.; Harrison, D. *Fluidised Particles*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1963.
- (15) Ross, I. B.; Davidson, J. F. *Trans. IChemE* **1982**, *60*, 108–114.
- (16) Wadell, H. J. *Geol.* **1933**, *41*, 310–331.
- (17) Pinho, C.; Guedes de Carvalho, J. *IChemE Symp. Ser.* **1984**, *87*, 77–84.

Artigo IV: Ferreira, T., Paiva, J., & Pinho, C. (2020). Comparative Analysis of Fluidized and Fixed Bed to Obtain Data on the Char Pellet's Combustion Regime. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 21, 237-268. <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2020034698>

COMPARATIVE ANALYSIS OF FLUIDIZED AND FIXED BEDS TO OBTAIN DATA ON THE CHAR PELLET'S COMBUSTION REGIME

T. Ferreira,¹ J.M. Paiva,¹ & C. Pinho^{2,*}

¹Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Viseu, Campus Politécnico, 3504-510 Viseu, Portugal

²CEFT — DEMEC — Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n, 4200-465 Porto, Portugal

*Address all correspondence to: C. Pinho, CEFT – DEMEC – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n, 4200-465 Porto, Portugal, E-mail: ctp@fe.up.pt

Original Manuscript Submitted: 5/6/2020; Final Draft Received: 6/24/2020

Three different types of biochar particles were made from fixed bed carbonization at 800°C of pellets produced with *Pinus Pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius*. From the fluidized bed combustion of batches of these biochar particles at three different bed temperatures, 700, 800, and 900°C, kinetic and diffusive data were determined. Subsequently, batches of the same biochar particles were burned in a fixed bed, also for the same three bed temperatures of 700, 800, and 900°C. Through a mathematical model for combustion of batches of biochar particles in a fixed bed, combined with the kinetic data previously obtained through the fluidized bed combustion experiments, data concerning the fixed bed combustion was determined, namely, the in-bed inter-particle competition factor for the available oxygen and the constriction factor. The relative importance of the in-bed diffusion, the heterogeneous reaction rate kinetics, and the bed fluid dynamics in fluidized and fixed bed combustion was also evaluated.

KEY WORDS: fluidized bed combustion, fixed bed combustion, wood char, kinetic and diffusive data

1. INTRODUCTION

The world's energy consumption is expected to grow by 28% between 2015 and 2040 (IEA, 2017). According to the International Energy Agency (IEA), in 2016 about 82% of the world's primary energy consumed resulted from the combustion of fossil fuels. For decades, these fuels have been the main support of the world energy consumption, and currently they remain to be the main source of energy (Saidur et al., 2011); however, the pollutant emissions resulting from the processes using these fuels, specifically the greenhouse emissions, have led to increasingly

NOMENCLATURE

A	pre-exponential factor in the Arrhenius equation, m/s	$\dot{m}_C$	total carbon combustion rate, kg/s
A_e	inlet cross-sectional area, m ²	M_C	molecular mass of carbon, kmol
A_f	area of the fixed bed, m ²	N_p	number of particles in a char batch
A_p	particle surface area, m ²	$\bar{R}$	universal gas constant, J/(kmol·K)
CO_2	molar concentration of oxygen, kmol/m ³	t	time, s
c_{oe}	molar concentration of oxygen at bed inlet, kmol/m ³	t_f	burning time for the mass fraction f of a batch of particles, s
c_∞	molar concentration of oxygen in the free stream, kmol/m ³	T	temperature, °C, K
c_p	molar concentration of oxygen in the particulate phase, kmol/m ³	T_p	particle temperature, °C, K
c_s	molar concentration of oxygen at the burning particle surface, kmol/m ³	U_e	average inlet air superficial velocity, m/s
d	diameter of a char particle, m	U_f	fluidized bed superficial velocity, m/s
d_{eq}	equivalent diameter, m	V_p	particle volume, m ³
d_i	initial diameter of a char particle, m	X_{ew}	wall energetic criterion
d_{sf}	diameter of the sphere of equal volume, m	Greek Symbols	
D_G	gas diffusivity, m ² /s	δ	oxygen concentration reduction factor
E_a	activation energy, kJ/mol	ϵ_b	bed void fraction
f	burned mass fraction	η	interparticle competition factor
k_c	reaction rate constant for the heterogeneous reaction, m/s	ρ_C	mass of carbon per unit volume of particle, kg/m ³
K_{glo}	overall combustion resistance for a single particle, m/s	σ_c	constriction factor
$\dot{m}_C$	carbon particle ombustion rate, kg/s	τ_b	bed tortuosity
m_C	mass of carbon in a batch of coal particles, kg	ϕ_p	sphericity of the burning particles
m_{Cf}	mass of burned carbon corresponding to the burned fraction f , kg	Dimensionless Numbers	
		Nu	Nusselt number
		Re	Reynolds number
		Sc	Schmidt number
		Sh	Sherwood number

alarming environmental concerns. Moreover, the instability associated with their prices and their own availability have motivated researchers, governments, and industry to seek alternative solutions and new energy sources, making them more efficient (Hernandez et al., 2018). The use of renewable energy has thus become an imperative in order to minimize the energy consumption of fossil fuels.

Portugal is one of the countries in Europe with the highest annual sun exposure, which provides for a high solar energy potential, either by photovoltaic energy or by biomass production for energy purposes (Ferreira et al., 2017a).

In 2015, 531 billion m³ of biomass were available (Chirat, 2017), of which only 3 billion m³ were used (60% in energy and 40% in industry). Nevertheless, biomass presents a complex physical and chemical composition (Tabares et al., 2000) that is essential to identify in order to assess its quality as a fuel and to evaluate the environmental problems related with its conversion process (Saidur et al., 2011).

Nowadays, biomass can be converted into useful energy through biochemical or thermochemical conversion technologies. Through different technologies, this fuel can be transformed into solid (charcoal), liquid, and gaseous forms, which allows the production of heat, power, and transport fuel (Van Loo and Koppejan, 2008; Pradhan et al., 2018). The combustion process is the most used, in direct conversion of biomass; most of the rural areas of developing countries use biomass as their primary energy source (cooking and heating) and the direct combustion is their main conversion process (Pradhan et al., 2018).

The furnace is a component of utmost importance in a biomass combustion system, grate burning systems being presently the main technology used in small-scale combustion of solid biofuels (Thunman and Leckner, 2001; Johansson et al., 2007). This system allows burning a wide range of fuels of different moisture content and properties. Even though this technology has been used for many years, its study is important, once the available information during biomass combustion is still insufficient (Yin et al., 2008). Grate burning has some flexibility concerning variations of fuel quality, but has slow response to load changes. The fixed bed combustion is one of the different available grate types and is usually adopted for small boiler capacities. However, this technology has a difficult combustion control and fuel avalanching risks (Broek et al., 1996).

Fluidized beds are more flexible combustion systems than fixed beds, allowing for a more uniform temperature distribution as well as a greater solid–gas contact area, thus ensuring low pollutant levels, namely NO_x (Broek et al., 1996; Obernberger, 1998; Khan et al., 2009). This combustion system has been pointed out as a most promising one, mainly due to high efficiency and low environmental impact (Scala et al., 2003).

The biomass combustion involves complex physical and chemical processes, and is divided into four different stages: drying, pyrolysis, gasification, and combustion itself; the combustion stage can also be divided into combustion of volatiles and char combustion, the latter being responsible for most of the total burning time (Van Loo and Koppejan, 2008). This is the reason why several works have been performed on biochar combustion in fluidized bed reactors by the present research team (Rangel and Pinho, 2009b, 2011; Ramos et al., 2012; Pereira and Pinho, 2014; Pinho et al., 2014; Ferreira et al., 2017b), where kinetic and diffusive data of some wood chars were determined. The formation of nitrogen oxides pollutants has also been a matter of concern in the fluidized bed combustion (Boavida et al., 2004).

There have been several previous studies, some with different fuels and technologies, relative to the comparison of experimental data between fixed bed and fluidized bed reactors. Warnecke (2000) made a comparison and review of the using of fluidized bed (bubbling and circulating) and fixed bed reactors in biomass gasification. He concluded that each type of reactor has its advantages and inconveniences and there is no significant benefit for the use of fluidized bed or fixed bed reactor in this thermochemical process. Jing et al. (2006) also used the fluidized bed and the fixed bed reactors to produce syngas. The authors carried out a comparative study between both reactors in methane reforming with CO_2 and O_2 using a Ni/MgO-SiO_2 catalyst. The activity and stability of the catalyst was higher in the fluidized bed reactor; it was likewise verified that catalysts fluidization enabled thermal homogeneity in the reactor and inhibited carbon deposition. Khajeh et al. (2014) used a fluidized bed tri-reformer reactor for syngas production, which was compared to fixed bed tri-reformer reactor. During the experiment, the fluidized bed reactor allowed a higher methane conversion, higher carbon dioxide consumption and energy saving, when compared with fixed bed reactor. The comparison between fluidized bed and fixed bed has also been performed in a pressurized coal-fuelled chemical looping combustion process in a laboratory-scale reactor (Zhang et al., 2014). The authors concluded that the fluidized bed mode is probably the better solution in this type of combustion, due to its long-term stable operation; however, the fixed bed mode showed some advantages, like enhancing the CO_2 concentration and the carbon conversion. Zang et al. (2016) used two different gasifier types: a fluidized and a fixed bed for syngas production using waste tires. The study demonstrated that both tire gasification syngas production potential and fluidized bed technology have better performance compared with a fixed bed. Nonetheless, fixed bed tire gasification was more economically attractive. Also, Okekunle et al. (2016) used this technology to study the conversion of cassava peel into bio-oil, gas, and char. The work concluded that the obtained pyrolysis products depend on the fixed bed temperature.

One of the first studies, theoretical and experimental, that modeled the combustion of char particles in fluidized bed was published by Avedesian and Davidson (1973). Many authors since then have studied the physical and chemical processes that take place during the combustion of carbon particles. Some questions and doubts regarding the Avedesian and Davidson model have been discussed and three evolutions from the original model were achieved (Ross and Davidson, 1982).

Regarding the fixed bed reactors, some works have been developed on combustion of biomass. Zhou et al. (2005) developed a 1D transient heterogeneous model for straw combustion (moisture evaporation, straw pyrolysis, gas combustion, and char combustion) in a fixed bed; the model allows the knowledge of the structure of the ignition flame front and verified that the simulation of some combustion parameters was in accordance with the measurements performed. Also, Khor et al. (2007) worked in the combustion study of straw. The authors evaluated the combustion characteristics of three herbaceous crops in terms of ignition front speed,

burning rate, and percentage of mass loss. Collazo et al. (2012) presented a 3D model for the simulation of fixed bed biomass combustion systems that considers two main zones, the bed and the freeboard. The results obtained with the developed model were very similar to the experimental data achieved. However, the assumptions made by the authors limit their application to other studies. Caposciutti et al. (2017) also studied the combustion of biomass in a fixed bed boiler, collecting chemical and thermal data. They concluded that the gas emissions and the temperature behavior are highly influenced by the secondary to primary air feeding mass flow ratio. However, as for biochar combustion in a fixed bed, the current information is still insufficient and clearly needs further study.

Kanury (1975) presented a model of biochar combustion in fixed bed reactors. This author assumed that carbon combustion occurred in pure diffusion, which is no longer sustained by recent research. A new mathematical model, based on the Kanury model, was developed, where the kinetic phenomena in the biochar combustion are taken into account (Pinho et al., 2014).

The purpose of the present work is to study the combustion of three different char pellets made from *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius*, in two different combustion systems, the fluidized and the fixed bed. In both combustion systems, diffusive and kinetic data were determined through the experimentally collected data and using two different mathematical models. First, the diffusive and kinetic data of the chars were obtained in the fluidized bed regime and then the previously obtained kinetic information was used in the fixed bed model to obtain some diffusive parameters concerning this second reactor.

The used mathematical models concern only the combustion processes in both reactors and, as such, were developed for a given combustion temperature, i.e., they do not take into account the heat transfer processes through the reactor's confining walls. The testing reactors used were electrically heated and their operating temperatures were controlled accordingly. The choice of a 1D theoretical approach, either for the fluidized or for the fixed bed combustor, instead of a thorough 3D approach, was based on the fact that from simple laboratory experiments, using a small-scale setup, the 1D approach allows an easy determination of relevant information that can be shared between both types of beds. A 3D analysis will be the logical step in order to apply the obtained results of this study into the performance evaluation of larger combustors.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTS

2.1 Biochar Preparation

For the present work, three different type of pellets were used: *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius*. Pine pellets were acquired to a Portuguese company and are currently traded in Portugal. *Acacia dealbata* and *Cytisus scoparius* pellets were manufactured specifically for this study. Samples of these two species were collected in a forest in the region of Viseu, Portugal, and dried in a

solar kiln, with the moisture content monitored. A hammer mill was used to ground the raw material that was characterized in terms of moisture content and particle size. Pellets of *Acacia dealbata* and *Cytisus scoparius* with 6-mm diameter were produced in an AGP GK5500 pelletizer press machine.

Subsequently, 300-g batches of the three types of pellets were carbonized in a fixed bed at 800°C within a nitrogen atmosphere for 30 min. The carbonized pellets were cut manually into smaller and uniform particles with average lengths of about 4.5, 7.5, and 11.5 mm. The pellets exact dimensions were determined from digital photographs using the ImageJ software; the equivalent diameters were calculated by the sphericity and the Sauter mean diameter.

The main properties of the char pellets tested are shown in Table 1. The proximate analysis was made by the National Laboratory of Energy and Geology, in Lisbon, and the apparent density was obtained by mercury porosimetry technique from the Faculty of Engineering of the University of Oporto.

2.2 Experimental Setup

The experiments were carried out in a cylindrical combustion chamber made of refractory steel with 80-mm internal diameter and 1000-mm high (Fig. 1). The reactor was heated with an external 3.5-kW electrical resistance and insulated with Kaowool ceramic blanket. The distributor was made of AISI 316 stainless steel, with 101 0.3-mm ID orifices. The bed temperature was measured by a K-type thermocouple connected to a Picolog Recorder through a TC-08 data logger. The air mass flow rate supplied to the combustor was measured with an orifice plate flowmeter, using both a U-tube water pressure manometer and a differential pressure transducer, connected to the Picolog Recorder through an ADC 16 data logger.

A stainless steel probe with 4-mm internal diameter sampled the exhaust gases from the reactor and the CO₂ concentration was continuously measured using an infrared Signal Instruments 7000FM analyzer.

This combustor could work both as a fluidized and as a fixed bed reactor. When used as a fluidized bed, the combustor was composed by silica sand particles in the 300–355-µm range. The fluidization velocity was $2U_{mf}$ for all the experiments.

TABLE 1: Proximate analysis and particle density of the char pellets

	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Acacia dealbata</i>	<i>Cytisus scoparius</i>
Apparent density, kg/m ³	910	660	730
Volatile matter, %*	3.6	4.9	4.3
Fixed carbon, %*	93.5	88.8	89.8
Ashes, %*	3.6	6.3	5.9

* On a dry mass basis.

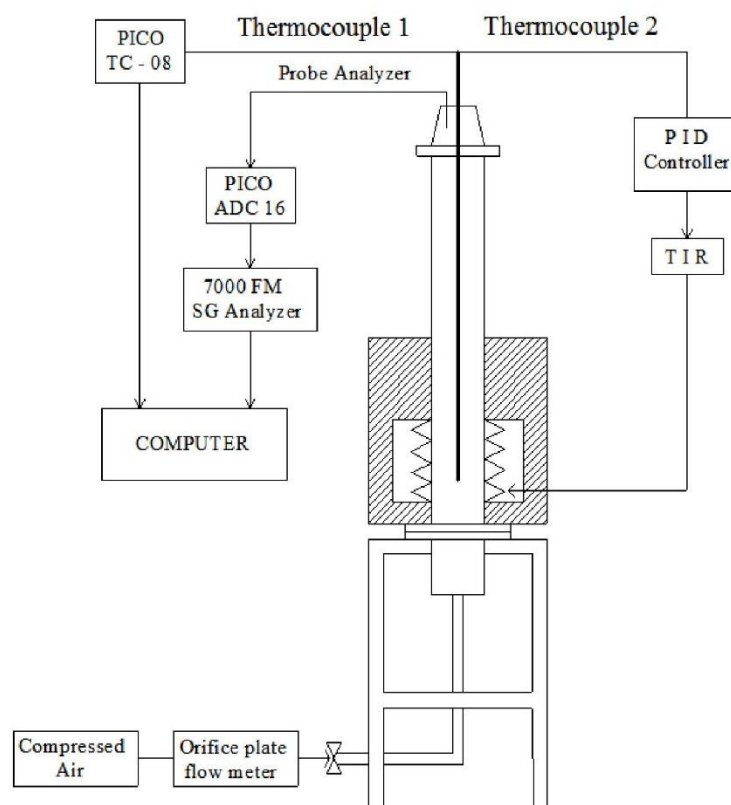


FIG. 1: Scheme of the experimental setup

2.3 Experimental Procedure

Taking into account previous works and the team expertise on biochar combustion in bubbling fluidized and fixed bed reactors (Pereira and Pinho, 2013, 2014; Pinho et al., 2014; Ferreira et al., 2017b), combustion tests were performed in the fluidized bed to get information on the kinetic parameters of char pellets. Thereafter, the kinetic parameters, particularly the reaction rate constant k_c , obtained for each species, was used in the fixed bed combustion study, allowing the determination of the fixed bed mass transfer data.

Thereby, batches of 6 g of the three different char pellets were burned in the fluidized bed at three different bed temperatures, 700, 800, and 900°C, using three different average equivalent particle diameters. The burning time of the batches was registered in intervals of 1 s, using the Picolog Recorder. The combustion tests were repeated more than twice.

Regarding the fixed bed combustion, batches of 20 g of char pellets were also burnt at 700, 800, and 900°C using the same equivalent diameters. The mass flow rate of the supplied air was 19.2 g/min.

During the combustion experiments, the bed temperature, the pressure difference in the fluidizing air orifice plate flowmeter, and the molar CO₂ concentration in the combustion gases were continuously measured and recorded.

An experimental uncertainty analysis was performed according to Coleman and Steele (2009) and the results are presented in Table 2.

3. MATHEMATICAL MODELS

3.1 The Combustion Model – Fluidized Bed

As previously mentioned, the first tests were performed in the fluidized bed mode and the experimental data were analyzed using a mathematical model for combustion of solid carbon particles in a bubbling fluidized bed reactor (Rangel and Pinho, 2011; Pereira and Pinho, 2013). This model was based on the two-phase theory of fluidization (Davidson and Harrison, 1963), and it was assumed that the solid particles were spherical and burn at a constant density but reduce in size. It was also considered that the carbon particle burns to CO, according to $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$, and that the CO formed burns away from the particle, according to $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ (Ross and Davidson, 1982).

From the analysis of the combustion of batches of particles, through the evolution of the composition of the exhaust gases, in particular the CO₂ concentration, the development of overall resistance to combustion for a single particle $1/K$ with its diameter d is determined. According to the theory, the relationship between the global resistance to the combustion reaction of a single particle $1/K$ and the diameter is linear. The slope of the straight line depends on the Sherwood number Sh , and on the oxygen diffusivity D_G , while the intercept depends on the heterogeneous phase reaction rate constant k_c (Rangel and Pinho, 2011; Pereira and Pinho, 2013)

$$\frac{1}{K} = \frac{d}{Sh D_G} + \frac{2}{k_c}. \quad (1)$$

TABLE 2: Average uncertainty values for measured variables

Measured Variable	Uncertainty
Bed temperature, %	0.479
CO ₂ molar concentration, % CO ₂ v/v	0.204
Air mass flow rate, %	0.939
Pellets mass, %	1.213

3.2 The Combustion Model – Fixed Bed

Regarding the fixed bed case, a mathematical model developed by Pinho et al. (2014) was used. This model is based on a former one developed by Kanury (1975), but now the kinetic and diffusion phenomena are simultaneously taken into account.

The furnace and the carbon particles in the burning fixed bed are considered at an average uniform temperature T_p . The molar concentration of oxygen C_∞ is known and considered uniform throughout the bed, the conditions for oxygen at the entrance of the furnace are known and the composition of the combustion gases are the same, inside the furnace and at the way out, once it is well mixed. Diffusive and kinetic data for the fixed bed combustion of biochar pellets were also obtained plotting $1/K$ versus d .

From the integration of the CO_2 concentration curve, the consumed mass of carbon m_{Cf} , could be determined, as well as the total carbon combustion rate of the batch of particles $\dot{m}_{tC}$:

$$\dot{m}_{tC} = \frac{m_{Cf_{i+1}} - m_{Cf_i}}{t_{f_{i+1}} - t_{f_i}}, \quad (2)$$

where t_f is the burning time for a given consumed mass fraction f .

Knowing the number of particles N_p , composing a batch of mass m_C , the single particle carbon combustion rate $\dot{m}_C$, a function of the molar concentration of oxygen C_{O_2} and of the carbon molecular mass M_C , is determined by (Pinho et al., 2014)

$$\dot{m}_C = \pi d^2 M_C K_{\text{glo}} C_{\text{O}_2}, \quad (3)$$

where K_{glo} is the overall combustion resistance for a single particle, defined as

$$\frac{1}{K_{\text{glo}}} = \frac{d}{i \text{Sh} D_G} + \frac{1}{k_c}, \quad (4)$$

where

$i = 1$ for carbon combustion to CO_2 ,

$i = 2$ for carbon combustion to CO .

The fixed bed combustion model also considers both possibilities, either complete combustion of C to CO_2 or incomplete combustion to CO . It is thus possible to find the $1/K$ evolution with particle diameter d , for the fixed bed combustion of batches of carbon particles.

The burning time of a fraction f of a batch m_C of particles with initial diameter d_i is calculated as (Pinho et al., 2014)

$$t_f = \frac{\rho_C [1 - (1 - f)^{2/3}] d_i^2}{4M_C \text{Sh } \eta_i D_G c_{oe}} + \frac{\rho_C [1 - (1 - f)^{1/3}] d_i}{2M_C \eta k_e c_{oe}} + \frac{f_{m_C}}{M_C U_e A_e C_{oe}}, \quad (5)$$

where c_{oe} is the bed inlet oxygen molar concentration, ρ_C the carbon density, A_e the inlet cross-sectional area, and U_e is the average inlet air superficial velocity. The burned mass fraction is defined as $f = m_{Cf}/m_C$, and the carbon consumed mass, m_{Cf} , is determined through the integration of the CO_2 concentration curve from $t = 0$ until t_f (Rangel and Pinho, 2011; Pereira and Pinho, 2013).

3.3 The Interparticle Competition Parameter

The parameter η , defined as the interparticle competition factor for the available oxygen, has a wider meaning: when the biomass is sent to the furnace, it undergoes a pyrolysis process with the subsequent release of volatile matter. These volatiles in their evolving process will mainly consume the available oxygen introduced in the furnace by the air feeding flow. Only the remaining oxygen will be available for the combustion of carbonaceous particles and, consequently, this reduction of oxygen availability must be taken into account. When burning char particles, this first initial pyrolysis process does not take place. However, in fixed bed combustion, the solid burning particles constitute a bed with close physical contact among them, and their superficial area is not fully available for the combustion reaction. Besides, due to the tortuosity of the particle packing in the fixed bed, the oxygen path towards the particles surface where the heterogeneous reaction takes place will be sinuous. To account for these effects, a multiplicative factor has been applied to the oxygen concentration away from the particles.

Following an analogy with mass transfer phenomena in porous particles (Fogler, 2006), this parameter η can be defined as

$$\eta = \frac{\varepsilon_b \delta}{\tau_b} \sigma_c, \quad (6)$$

where ε_b is the bed void fraction, δ is the oxygen concentration reduction factor (because of its previous consumption by the released volatiles), τ_b is the bed tortuosity, and σ_c is a constriction factor. The tortuosity τ_b , is the ratio of the actual distance a molecule travels between two points to the shortest distance between the same two points, while the constriction factor σ_c accounts for the variation in cross-sectional area that is normal to diffusion.

The biomass, after being introduced into the fixed bed, experiences a short drying process followed by pyrolysis. In the present analysis, it is assumed that the fuel is dry and that, for char combustion, the amount of volatiles being released is negligible, thus $\delta = 1$. For the calculation of bed tortuosity, Eq. (7), valid for fixed beds of particles of any shape (Lanfrey et al., 2010), is used

$$\tau_b = \frac{1.23 (1 - \varepsilon_b)^{4/3}}{\varepsilon_b \phi_p}, \quad (7)$$

where ϕ_p is the sphericity of the burning particles composing the bed (Waddell, 1933), given by

$$\phi_p = \frac{\pi^{1/3} (6V_p)^{2/3}}{A_p}, \quad (8)$$

provided their volume V_p and surface area A_p are known while the bed void fraction can be calculated by (Benhaia and O'Neill, 2005)

$$\varepsilon_b = - \left(0.1504 + \frac{0.2024}{\phi_p} \right) + \frac{1.0814}{\left(\frac{d_b}{d_{sf}} + 0.1226 \right)^2}, \quad (9)$$

where d_{sf} is the diameter of the sphere of equal volume and d_b is the diameter of the fixed bed. This equation is valid for $1.5 < d_b/d_{sf} < 50$ and $0.42 < \phi_p < 1$.

4. RESULTS

The mathematical models used in this study on combustion of solid carbon particles, either in fluidized or in a fixed bed, consider that the pellets are spherical while, actually, they are cylindrical. Thus, it was necessary to model the pellets shape as spherical. For that purpose, the diameter of the sphere that best characterizes the surface area and the volume of a batch of particles was determined for each test. The equivalent diameter was calculated as the product of the diameter of the sphere with identical volume d_{sf} by the sphericity ϕ_p

$$d_{eq} = d_{sf} \phi_p, \quad (10)$$

where d_{sf} is the diameter of the sphere with identical volume. This sphericity or shape factor was calculated from digital photographs of the pellets using the ImageJ software.

4.1 Fluidized Bed

4.1.1 Evolution of the Overall Combustion Resistance

Using the experimental data collected with the fluidized bed combustion of *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius* char pellets, and the mathematical model mentioned above, the overall combustion resistance was determined at every moment.

The combustion tests were repeated twice for each particle size and bed temperature. The transient combustion periods were thus discarded, to eliminate transient combustion events, as explained in previous works (Ramos et al, 2012; Pereira and Pinho, 2013), and only points in the 25 to 75% mass burned fraction range were plotted, for the determination of the overall resistance to combustion. Such results are given in Fig. 2 for the *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius* chars. In this figure, the corresponding plots only reproduce 5% of the experimental data points, although the fitting straight lines were obtained using the total number of points.

As seen from the trend lines, the overall combustion resistance is linearly dependent upon the instantaneous particle diameter. The positive slope verified in all tests indicates the importance of diffusion phenomena on the reaction control, while the intercept indicates the importance of kinetics.

4.1.2 Diffusive and Kinetic Data

From the slopes and intercepts of the trend lines, values of the Sherwood number Sh , and of the homogeneous reaction rate constant k_c , were determined for all the tests performed, and are presented in Tables 3, 4, and 5, for 700, 800, and 900°C, respectively.

In order to make a global analysis and consequently getting the global reaction rate constant for each species, the performed tests, for the three different sizes, were joined up for each temperature and char type. The results are presented in Fig. 3.

For the three char pellets, the overall combustion resistance decreases with the increase of the bed temperature, proving that kinetics plays a major role in the combustion process. For *Pinus pinaster* and *Cytisus scoparius* chars this distinction is deeply noticeable. In the case of *Acacia dealbata*, when the bed temperature changes from 700 to 800°C, an unexpected and small leap in the overall combustion resistance was verified. This behavior reflects the existence of inorganic components in the ashes of this type of chars, acting as catalysts for the heterogeneous reaction during the combustion process. Same experiences reported by some previous studies (Wornat et al., 1995; Tsukada et al., 2003; Rangel and Pinho, 2011; Pereira and Pinho, 2015) demonstrate this behavior, typical of Portuguese biomass. As can be seen in Table 1, *Acacia dealbata* chars present a higher ash content than the other chars, which inevitably affects the kinetic combustion during the process.

Values of global reaction rate constant and Sherwood number, determined using the linear trend lines from the $1/K$ versus d evolution in fluidized bed combustion, are presented in Table 6. In general, the global reaction rate constant increases with increasing bed temperature.

4.1.3 Activation Energy and Pre-Exponential Factor

For a better analysis of the kinetics of combustion, the activation energy and the pre-exponential factor were determined. These parameters were obtained through

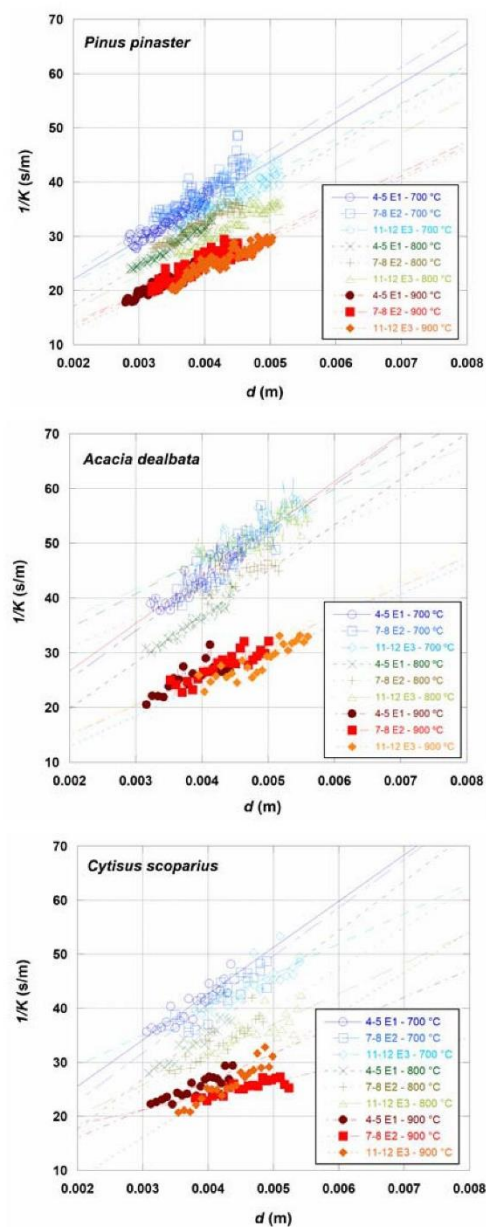


FIG. 2: Overall combustion resistance for char pellets at 700, 800, and 900°C in the fluidized bed

TABLE 3: Sh and k_c values obtained from the $1/K$ vs. d evolution for *Pinus pinaster*

	Temperature, °C	Experiment	d_{eq} , mm	Sh	k_c , m/s
<i>Pinus pinaster</i>	700	Test 1, 4-5 E1	4.49	1.116	0.262
		Test 4, 7-8 E2	5.11	1.063	0.248
		Test 5, 11-12 E3	5.68	1.219	0.243
	800	Test 3, 4-5 E1	4.54	0.939	0.880
		Test 6, 7-8 E2	5.05	1.056	0.322
		Test 9, 11-12 E3	5.67	1.165	0.985
	900	Test 1, 4-5 E1	4.44	1.108	0.754
		Test 3, 7-8 E2	5.04	1.088	0.743
		Test 5, 11-12 E3	5.54	1.106	1.030

TABLE 4: Sh and k_c values obtained from the $1/K$ vs. d evolution for *Acacia dealbata*

	Temperature, °C	Experiment	d_{eq} , mm	Sh	k_c , m/s
<i>Acacia dealbata</i>	700	Test 1, 4-5 E1	5.08	0.933	0.214
		Test 3, 7-8 E2	5.66	0.909	0.273
		Test 8, 11-12 E3	6.17	1.266	0.092
	800	Test 2, 4-5 E1	4.94	0.831	0.651
		Test 4, 7-8 E2	5.70	1.273	0.100
		Test 8, 11-12 E3	6.19	1.357	0.076
	900	Test 1, 4-5 E1	4.90	1.068	0.539
		Test 4, 7-8 E2	5.54	1.125	0.483
		Test 6, 11-12 E3	6.19	1.098	1.119

TABLE 5: Sh and k_c values obtained from the $1/K$ vs. d evolution for *Cytisus scoparius*

	Temperature, °C	Experiment	d_{eq} , mm	Sh	k_c , m/s
<i>Cytisus scoparius</i>	700	Test 1, 4-5 E1	4.82	0.943	0.238
		Test 3, 7-8 E2	5.44	0.902	0.411
		Test 8, 11-12 E3	6.00	1.437	0.110
	800	Test 2, 4-5 E1	4.82	0.806	1.631
		Test 4, 7-8 E2	5.36	0.930	0.805
		Test 8, 11-12 E3	5.99	1.240	0.223
	900	Test 1, 4-5 E1	4.85	1.175	0.352
		Test 4, 7-8 E2	5.52	1.264	0.103
		Test 6, 11-12 E3	5.93	2.484	0.149

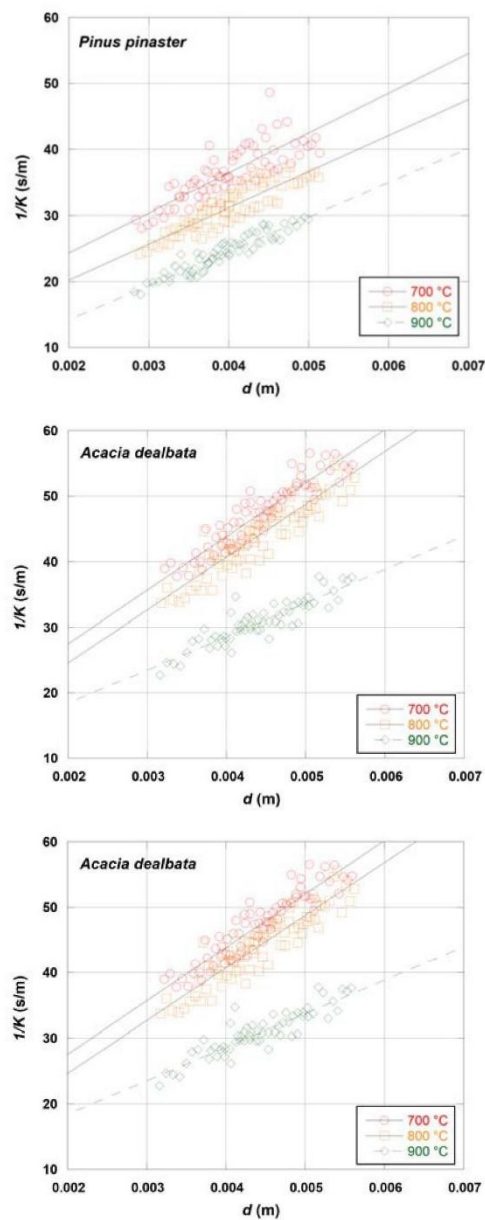


FIG. 3: Linear evolution of the overall combustion resistance for 25–75% burned mass fractions of char pellets, in the fluidized bed

TABLE 6: k_c and Sh values obtained in fluidized bed combustion

	Temperature, °C	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Acacia dealbata</i>	<i>Cytisus scoparius</i>
k_c	700	0.163	0.179	0.118
	800	0.246	0.236	0.141
	900	0.529	0.244	0.180
Sh	700	1.335	0.988	1.331
	800	1.273	0.852	1.467
	900	1.174	1.193	1.779

an Arrhenius plot of k_c as a function of particle temperature. The calculation of the temperature of burning char particles was paramount, instead of using the pre-set bed test temperature in the Arrhenius equation.

4.1.3.1 Temperature of Burning Particles

Although there are some experimental methods used in the measurement of particle temperature, they might interfere with the freedom of movement of the burning particle (Chakraborty and Howard, 1980), or only measuring the particle temperature when it reaches the bed surface (Salinero et al., 2016, 2018). In the present work, the temperature of the particle was determined through a superficial energy balance carried out for the particle (Table 7).

This methodology has been used by some authors (Ramos et al., 2012; Pereira and Pinho, 2013; Tome et al., 2013). Table 7 presents, for the three tested bed temperatures, the maximum temperature difference between the bed and the particles. As expected, a higher temperature difference was obtained at the bed temperature of 700°C. From this temperature difference, the burning temperature of

TABLE 7: Maximum temperature difference between bed and particles

T_{bed} , °C	<i>Pinus pinaster</i>		<i>Acacia dealbata</i>		<i>Cytisus scoparius</i>	
	d_i , mm	ΔT , °C	d_i , mm	ΔT , °C	d_i , mm	ΔT , °C
700	4.49	51.28	5.08	39.15	4.82	42.68
700	5.11	49.30	5.66	40.32	5.44	43.64
700	5.68	51.38	6.17	39.05	6.00	44.03
800	4.54	40.62	4.94	30.70	4.82	34.71
800	5.05	39.98	5.70	28.26	5.36	35.73
800	5.67	40.86	6.19	28.83	5.99	36.51
900	4.44	33.40	4.90	26.45	4.85	29.17
900	5.04	32.00	5.54	26.94	5.52	30.79
900	5.54	32.48	6.19	26.76	5.93	31.49

the particles was determined and the corresponding kinetic data were processed and plotted accordingly.

4.1.3.2 Arrhenius Plots

The dependence of the heterogeneous reaction rate constant on temperature was analyzed according to the Arrhenius law:

$$k_c = A \exp(-E_a/(\bar{R}T)), \quad (11)$$

where A is the pre-exponential constant, E_a is the activation energy, $\bar{R}$ is the universal gas constant, and T is the particle temperature.

Figure 4 represents the Arrhenius plot for the three char pellets in the 730 and 935°C particle temperature range. From the observation of Arrhenius plot, the theoretically expected linear trend of the logarithm of heterogeneous reaction rate constant with the inverse of particle temperature was verified.

Through the knowledge of experimental heterogeneous reaction rate constant and Arrhenius plot, the activation energy and the pre-exponential factor can be obtained through the slope and the intercept of the corresponding tendency line, respectively. For the three char pellets the results are shown in Table 8. Compared with other studies (Rangel and Pinho, 2011; Ramos et al., 2012; Pereira and Pinho, 2013), the activation energy needed for the combustion of the three char pellets in

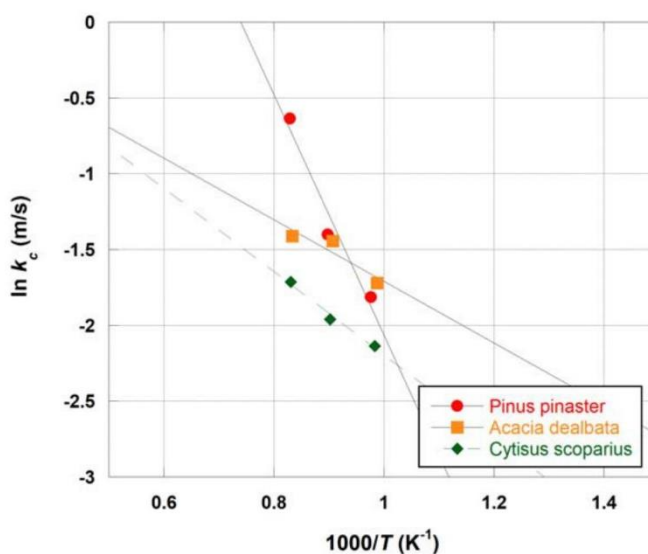


FIG. 4: Arrhenius plot for all tested wood chars, in fluidized bed combustion

TABLE 8: Activation energy and pre-exponential factor for *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius* obtained through the fluidized bed combustion experiments

	<i>Pinus pinaster</i>	<i>Acacia dealbata</i>	<i>Cytisus scoparius</i>
A , m/s	348.21	1.38	1.74
E_a , kJ/mol	65.83	16.90	22.85

a fluidized bed was of the same order of magnitude as in the results obtained by the mentioned authors. The activation energy for the *Pinus pinaster* char pellets, 65.83 kJ/mol, was similar to that obtained by Pereira and Pinho (2013).

In the case of *Acacia dealbata* and *Cytisus scoparius* char pellets, the activation energy was lower; this can be explained by the fact that *Acacia dealbata* and *Cytisus scoparius* chars pellets having higher porosity, thus being more reactive, require a lower activation energy.

Regarding the pre-exponential factor, dissimilar values were found. *Acacia dealbata* and *Cytisus scoparius* presented a pre-exponential factor significantly lower than the one obtained for *Pinus pinaster*. Again, this lower value is connected to the higher reactivity of these two chars because the pre-exponential factor is concerned with the orientation and frequency of collisions among reacting species, and these are stronger for more porous biochar particles.

4.1.3.3 Relative Importance of In-Bed Diffusion, Kinetics, and Bed Fluid Dynamics

The importance of the in-bed diffusion through the dense phase, the kinetics of the heterogeneous reaction and the bed fluid dynamics in the fluidized bed were analyzed by Eq. (12), which allows obtaining the burning time for a batch of char particles in the fluidized bed. Details on the development of this equation can be found elsewhere (Rangel and Pinho, 2009a):

$$t_f = \frac{\rho_c d_i^2 [1 - (1 - f)^{2/3}]}{8M_C c_{oe} \text{Sh} D_G} + \frac{\rho_c d_i [1 - (1 - f)^{1/3}]}{2M_C k_c c_{oe}} + \frac{m_C f}{12c_{oe} A_e [U - (U - U_{mf}) e^{-X}]}. \quad (12)$$

In this equation, the three terms of the second member represent the contributions of the oxygen diffusion around the burning particles, of the kinetics of the heterogeneous phase carbon-to-carbon monoxide reaction, taking place at the external surface of the particle, and of the bed fluid dynamics, respectively. The relative weight of the diffusion, kinetics, and fluid dynamics were determined for the burned fractions of 30, 40, and 50%, and the results obtained for *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius* char pellets are presented in Figs. 5, 6, and 7, respectively.

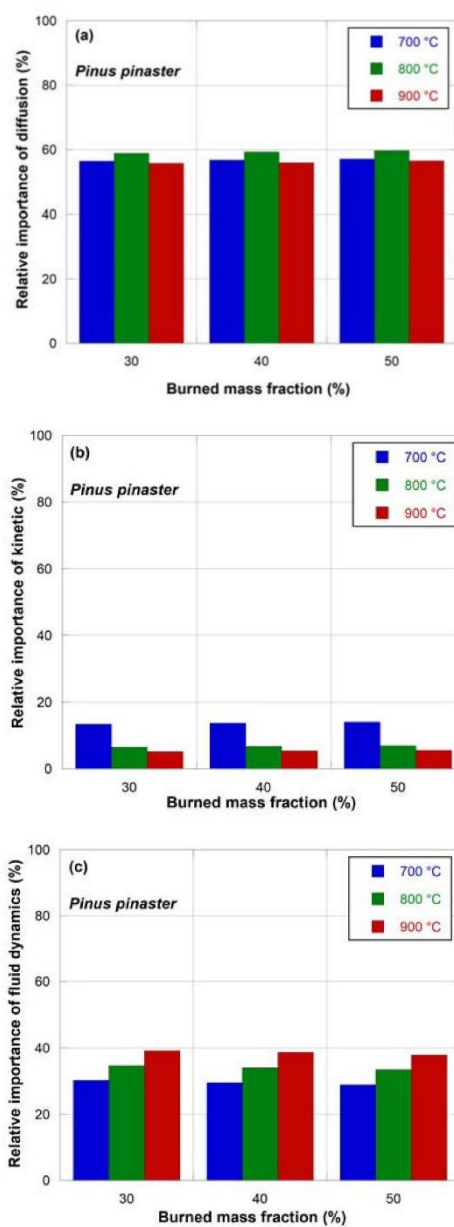


FIG. 5: Relative importance of in-bed diffusion (a), kinetics (b), and bed fluid dynamics (c) in *Pinus pinaster* char pellets at 700, 800, and 900 °C in fluidized bed combustion

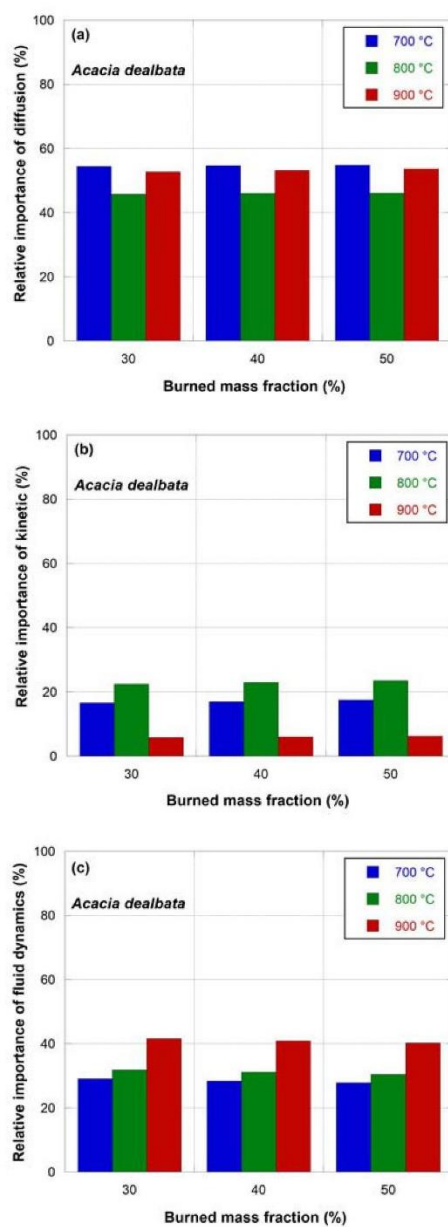


FIG. 6: Relative importance of in-bed diffusion (a), kinetics (b), and bed fluid dynamics (c) in *Acacia dealbata* char pellets at 700, 800, and 900 °C in fluidized bed combustion

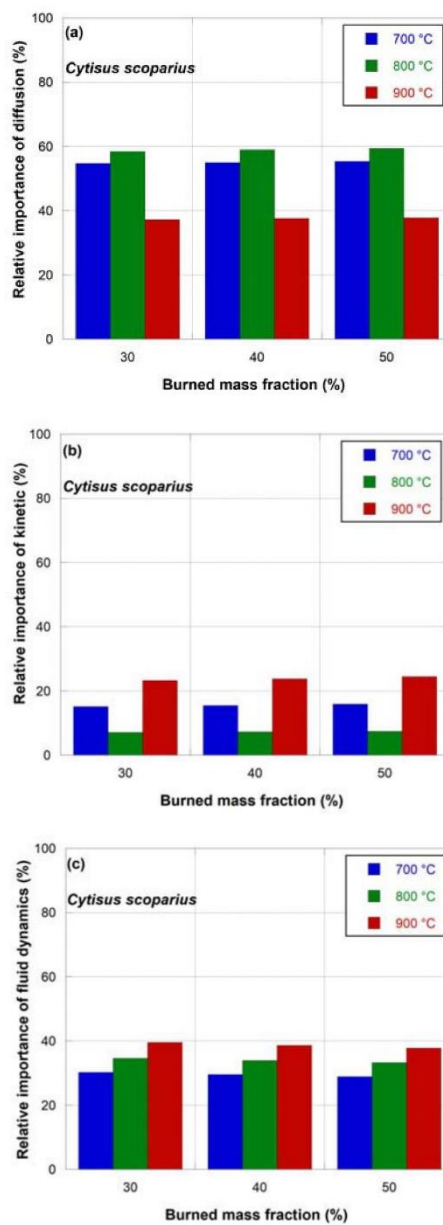


FIG. 7: Relative importance of in-bed diffusion (a), kinetics (b), and bed fluid dynamics (c) in *Cytisus scoparius* char pellets at 700, 800, and 900°C in fluidized bed combustion

Analyzing the results of the relative weight of diffusion, kinetics, and bed fluid dynamics on the burning time, the diffusion was the phenomenon that had the greatest influence, with values in the 50 to 60% range for the three chars. Regarding the bed fluid dynamics for the three types of chars, its influence on the burning time increased with increase in the bed temperature, and is generally in the 30 to 40% range. In contrast, the kinetics was the least significant phenomenon in the studied combustion processes. The combination of the two mass transfer terms, the particle diffusion and the bed fluid dynamics, clearly dominates the fluidized bed combustion of the batches of the chars under analysis.

4.2 Fixed Bed – Diffusive and Kinetic Data

After carrying out the tests in the fluidized bed, new combustion tests of *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius* char pellets were performed in a fixed bed. The same initial particle size and bed temperatures were used. Using the experimental data collected in the fixed bed combustion and the corresponding mathematical model explained in Section 3.2, the fixed bed combustion analysis was made.

The main purpose was to determine the diffusive parameters of fixed bed combustion, namely, the interparticle competition parameter η and the constriction factor σ_c . The kinetic information obtained in the fluidized bed experiments was used in this analysis. Regarding the diffusive data, the Sherwood number for fixed bed combustion conditions was determined through two different correlations from the literature, according to Prins et al. (1985) [Eq. (13)] and Comiti et al. (2000) [Eq. (14)]:

$$Sh^a = 2 + (0.6 Re^{0.5}) Sc^{0.33}, \quad (13)$$

$$Sh^b = 3.66 + 0.101 \times \left[1 + \frac{\pi}{4} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} (\tau - 1) \left(1 + \frac{\varepsilon}{\tau^2} Sc^{1/3} \exp \left(-\frac{1}{3} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \sqrt{\tau Y} X_{e_w} \sup 1 / 8 \right) \right) \right] \times X_{e_w}^{11/48} Sc^{1/3}, \quad (14)$$

where Re is the Reynolds number, Sc the Schmidt number, and X_{e_w} the wall energetic criterion, given by the following equation:

$$X_{e_w} = 1.564 \times 10^{-3} Re^{3.5}. \quad (15)$$

The interparticle competition parameter was determined through the burning time of a particular consumed mass fraction, Eq. (5). Lastly, the constriction factor was obtained by Eq. (6).

In Tables 8, 9, and 10, and for the burned mass fractions of 30, 50, and 70%, parameters characterizing the fixed bed combustion of char pellets are represented. For the first correlation, the Sh numbers were 2.4–2.5, whereas for the second correlation the Sh numbers were around 3.9. Consequently, two sets of results are displayed for the interparticle competition factor η , and for the constriction factor σ_c . As a complementary information, the second and the third columns of these three tables also present the values of bed tortuosity τ_b , and bed void fraction ϵ_b , determined by Eqs. (7) and (9), respectively. In Tables 9, 10, and 11, Sh^a is the Sherwood number determined according to Prins et al. (1985), while Sh^b is the Sherwood number determined according to Comiti et al. (2000).

TABLE 9: Diffusive parameters obtained for *Pinus pinaster* char pellets at different burned mass fractions

Bed Temperature, °C	f , %	ϵ_b	τ_b	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	30	0.437	1.832	2.470	0.378	0.792	3.951	0.364	0.762
	50	0.436	1.837	2.457	0.517	1.088	3.957	0.490	1.032
	70	0.435	1.844	2.425	0.540	1.143	3.954	0.505	1.068
800	30	0.437	1.833	2.438	0.254	0.533	3.930	0.241	0.505
	50	0.436	1.838	2.419	0.280	0.589	3.929	0.258	0.544
	70	0.435	1.844	2.386	0.263	0.558	3.923	0.236	0.500
900	30	0.437	1.833	2.416	0.184	0.387	3.914	0.172	0.361
	50	0.436	1.838	2.394	0.193	0.408	3.991	0.174	0.366
	70	0.435	1.845	2.363	0.177	0.376	3.905	0.154	0.326

TABLE 10: Diffusive parameters obtained for *Acacia dealbata* char pellets at different burned mass fractions

Bed Temperature, °C	f , %	ϵ_b	τ_b	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	30	0.438	1.825	2.510	0.270	0.562	3.967	0.257	0.535
	50	0.437	1.832	2.486	0.307	0.643	3.965	0.283	0.593
	70	0.436	1.840	2.446	0.303	0.639	3.957	0.271	0.573
800	30	0.438	1.825	2.463	0.387	0.806	3.932	0.369	0.770
	50	0.437	1.832	2.449	0.426	0.894	3.936	0.395	0.829
	70	0.436	1.840	2.419	0.413	0.872	3.935	0.372	0.785
900	30	0.438	1.824	2.452	0.345	0.718	3.922	0.329	0.686
	50	0.437	1.831	2.428	0.367	0.769	3.918	0.341	0.715
	70	0.436	1.839	2.393	0.357	0.754	3.912	0.324	0.683

TABLE 11: Diffusive parameters obtained for *Cytisus scoparius* char pellets at different burned mass fractions

Bed Temperature, °C	f , %	ϵ_b	τ_b	Sh^a	η^a	σ_c^a	Sh^b	η^b	σ_c^b
700	30	0.437	1.827	2.469	0.556	1.161	3.944	0.539	1.125
	50	0.437	1.834	2.455	0.595	1.250	3.950	0.565	1.187
	70	0.436	1.841	2.435	0.557	1.176	3.958	0.518	1.094
800	30	0.437	1.826	2.438	0.824	1.719	3.917	0.800	1.669
	50	0.436	1.833	2.417	0.771	1.617	3.917	0.709	1.488
	70	0.436	1.841	2.400	0.663	1.400	3.924	0.590	1.247
900	30	0.437	1.827	2.425	0.552	1.146	3.910	0.535	1.117
	50	0.437	1.834	2.406	0.593	1.246	3.910	0.564	1.185
	70	0.436	1.841	2.378	0.550	1.161	3.907	0.512	1.083

Interparticle competition parameters and constriction factors, for each mass burned fraction, do not present a significant variation with the Sherwood number, for all the tested wood chars. The importance of the choice of the correct correlation for the calculation of the Sherwood number in no way affects the subsequent parameters concerning the fixed bed characterization.

For the *Pinus pinaster* char pellets there is a coherent evolution of either the interparticle competition factor η , or the constriction factor σ_c . These parameters suffer a reduction with increase in the temperature, meaning that the hotter the bed is, the less important is the physical restriction on the oxygen mass transfer towards the particle. For the *Acacia dealbata* and the *Cytisus scoparius* char pellets, the two above-mentioned parameters present a maximum for the bed intermediate temperature, 800°C. This different trend is explained by the influence of the ash content upon the overall reaction rate. For the *Pinus pinaster* char pellets, those with the lowest ash content, the decrease of η and σ_c with the bed temperature is quite evident. For the *Cytisus scoparius* char pellets, the values of η and σ_c are more or less similar at 700 and 900°C. The peak values of η and σ_c for the *Cytisus scoparius* and *Acacia dealbata* char pellets at 800°C, as well as the trend inversion for the *Acacia dealbata*, are connected to the fact that for both chars the ash content is very similar and relatively high. Besides, catalytic effects associated with some of the ash components affect the kinetic resistance to combustion (Marques et al., 2019).

To evaluate the importance of the in-bed diffusion, the kinetics of the heterogeneous reaction and the bed fluid dynamics in fixed bed combustion, for the three chars studied, Eq. (5) was analyzed and the relative importance of the three terms of this equation was determined and presented in Figs. 8, 9, and 10, for *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius* char pellets, respectively.

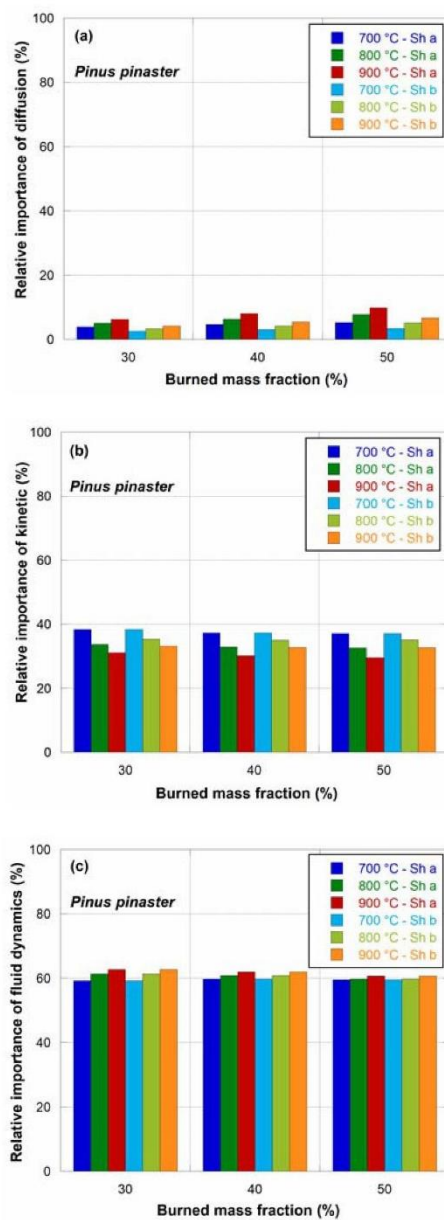


FIG. 8: Relative importance of in-bed diffusion (a), kinetics (b), and bed fluid dynamics (c) in *Pinus pinaster* char pellets at 700, 800, and 900°C in fixed bed combustion

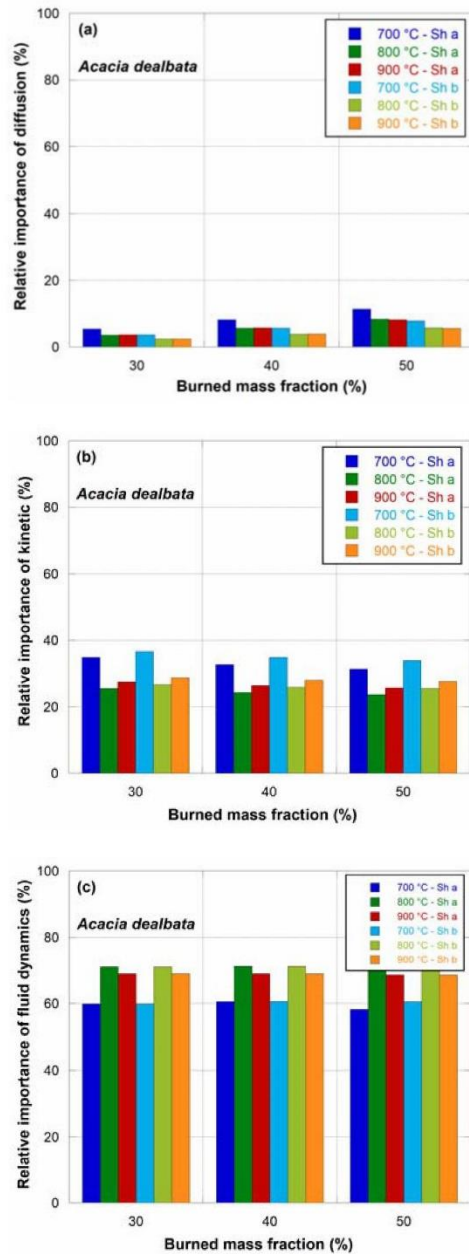


FIG. 9: Relative importance of in-bed diffusion (a), kinetics (b), and bed fluid dynamics (c) in *Acacia dealbata* char pellets at 700, 800, and 900°C in fixed bed combustion

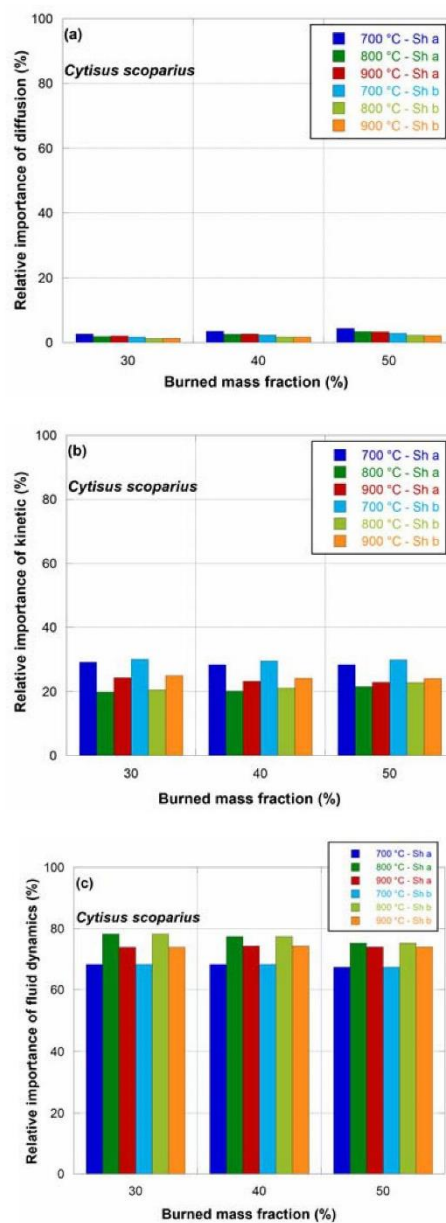


FIG. 10: Relative importance of in-bed diffusion (a), kinetics (b), and bed fluid dynamics (c) in *Cytisus scoparius* char pellets at 700, 800, and 900°C in fixed bed combustion

Analyzing the results shown in Figs. 8, 9, and 10, the bed-fluid dynamics, i.e., the flow conditions existing in the furnace, had the greatest influence in the burning time during the fixed bed combustion, for the three different chars. The relative importance of the in-bed diffusion in the burning time was less significant, ranging between 3%, for *Cytisus scoparius*, and 10%, for *Pinus pinaster*. Regarding the importance of the kinetic phenomena, for *Pinus pinaster* char pellets, the decrease in the kinetic importance with the increase of the bed temperature is clear. In the case of *Acacia dealbata* and *Cytisus scoparius* char pellets, an abnormal performance was observed. The kinetic importance had a minimum at 800°C and, contrary to the expected, when bed temperature changes from 800 to 900°C, its importance increased. This apparently abnormal behavior is related to the alkaline metals and others inorganic compounds presented in the ashes of these types of chars. The same phenomenon was verified during the study on the combustion of chars made from *Quercus ilex* (Pereira and Pinho, 2015) and hybrid pellets made of blends of *Cytisus spp.* and *Cistus ladanifer* (Marques et al., 2019). In both works, ash analysis was done and the influence of the temperature in the amount of alkali and alkaline-earth components was studied.

Comparing the results obtained in fluidized and fixed bed combustion, significant differences were observed. The diffusion has less importance in the fluidized bed combustion than in the fixed bed combustion. For the combustion of *Pinus pinaster* char, the in-bed diffusion in fluidized bed combustion has a significant influence, about 57%; in the fixed bed, however, its importance is only about 7%, depending on the bed temperature, the burned fraction, and the Sherwood number used. With regard to *Acacia dealbata* and *Cytisus scoparius* char pellets, this phenomenon represents, for both chars, about 51% in the burning time for the fluidized bed, and 6 and 3% for the fixed bed combustion, respectively.

In the case of kinetics, this phenomenon has a greater importance in the fixed bed combustion burning time. For the three coals, the relative importance of kinetics on the burning time ranges from 9 to 15% in fluidized bed, and from 29 to 35% in fixed bed.

Regarding the influence of the fluid dynamics, in the fixed bed combustion the importance of this phenomenon is greater than in the fluidized bed. Variations between 33 and 37% were observed for the fluidized bed combustion; nonetheless, in the fixed bed regime a stronger impact and a higher variation were observed, from 59 to 72%.

5. CONCLUSIONS

Kinetic and diffusive data about the control of the combustion of *Pinus pinaster*, *Acacia dealbata*, and *Cytisus scoparius* char pellets were obtained using two different combustion systems, a fluidized bed and a fixed bed. The combustion tests were performed at three different bed temperatures, 700, 800, and 900°C.

Regarding the fluidized bed and for the three species, the results show that, on the average, the overall combustion resistance decreased with an increase in-bed temperature. For *Acacia dealbata* char pellets, an unexpected rise in the overall combustion resistance at 800°C was verified due to the ash components of *Acacia dealbata*. For the *Cytisus scoparius* char pellets such effect is not so clear and the influence of the ash components still plays a minor role. Concerning the Sherwood number, a constant behavior was observed.

Based on the Arrhenius' plot, a correlation for predicting the heterogeneous reaction rate constant as a function of bed temperature was obtained. The calculated activation energy and pre-exponential factor were of the same order of magnitude as those previously obtained for other chars. This kinetic information obtained in the fluidized bed combustion allowed the determination of diffusive parameters for the fixed bed combustion, namely, the interparticle competition parameter and the constriction factor. The evolution of these two parameters with increase of the bed temperature depends on the ash content of the tested chars.

The analysis of the relative importance of in-bed diffusion, kinetics, and bed fluid dynamics processes in the fluidized and fixed bed combustion, allowed a conclusion that there is a change in their hierarchies and that it is reasonable to use kinetic parameters obtained from fluidized bed combustion studies into the analysis of fixed bed combustion processes of the same biochars.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are thankful for the financial support provided by the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT), grant reference SFRH/BD/137170/2018, awarded to T. Ferreira.

REFERENCES

- Avedesian, M.M. and Davidson, J.F., Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, vol. **51**, pp. 121–131, 1973.
- Benhaia, F. and O'Neill, K.N., Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes, *Particle Sci. Technol.*, vol. **23**, no. 2, pp. 169–177, 2005.
- Boavida, D., Abelha, P., Gulyurtlu, I., Valentim, B., and Lemos de Sousa, M., A Study on Coal Blending for Reducing NO_x and N₂O Levels during Fluidized Bed Combustion, *Int. J. Energy Clean Environ.*, vol. **5**, pp. 175–191, 2004.
- Broek, R., Faaij, A., and Wijk, A.V., Biomass Combustion for Power Generation, *Biomass Bioenergy*, vol. **11**, no. 4, pp. 271–281, 1996.
- Caposciutti, G., Barontini, F., Francesconi, M., and Antonelli, M., Experimental Investigation on the Fixed Bed of a Small Size Biomass Boiler, *Energy Procedia*, vol. **142**, pp. 468–473, 2017.
- Chakraborty, R.K. and Howard, J.R., Carbon Combustion Rates and Temperatures in Shallow Fluidized Beds, *Chem. Eng. Commun.*, vol. **4**, no. 6, pp. 705–719, 1980.
- Chirat, C., Use of Vegetal Biomass for Biofuels and Bioenergy. Competition with the Production of Bioproducts and Materials? *Comptes Rendus Physique*, vol. **18**, nos. 7–8, pp. 462–468, 2017.

- Coleman, H.W. and Steele, W.G., *Experimentation, Validation and Uncertainty Analysis for Engineers*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009.
- Collazo, J., Porteiro, J., Patino, D., and Granada, E., Numerical Modeling of the Combustion of Densified Wood under Fixed-Bed Conditions, *Fuel*, vol. **93**, pp. 149–159, 2012.
- Comiti, J., Mauret, E., and Renaud, M., Mass Transfer in Fixed Beds: Proposition of a Generalized Correlation Based on an Energetic Criterion, *Chem. Eng. Sci.*, vol. **55**, no. 22 pp. 5545–5554, 2000.
- Davidson, J.F. and Harrison, D., *Fluidised Particles*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1963.
- Ferreira, S., Monteiro, E., Britos, P., and Vilarinho, C., Biomass Resources in Portugal: Current Status and Prospects, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. **78**, pp. 1221–1235, 2017a.
- Ferreira, T., Pereira, C., Paiva, J.M., and Pinho, C., Simple Methodology to Quantify the Fragmentation on Batches of Char Pellets during Fluidized Bed Combustion, *Energy Fuels*, vol. **31**, no. 5, pp. 5073–5078, 2017b.
- Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th Edition, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2006.
- Hernández, J., Lapuerta, M., Monedero, E., and Pazo, A., Biomass Quality in Power Plants: Technical and Economical Implications, *Renew. Energy*, vol. **115**, pp. 908–916, 2018.
- IEA, *International Energy Outlook 2017*, International Energy Agency, Paris, France, 2017.
- Jing, Q., Lou, H., Mo, L., and Zheng, X., Comparative Study between Fluidized Bed and Fixed Bed Reactors in Methane Reforming with CO₂ and O₂ to Produce Syngas, *Energy Convers. Manage.*, vol. **47**, no. 4, pp. 459–469, 2006.
- Johansson, R., Thunman, H., and Leckner, B., Influence of Intraparticle Gradients in Modeling of Fixed Bed Combustion, *Combust. Flame*, vol. **149**, nos. 1–2, pp. 49–62, 2007.
- Kanury, A.M., *Introduction to Combustion Phenomena*, New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1975.
- Khajeh, S., Aboosadi, Z., and Honarvar, B., A Comparative Study between Operability of Fluidized-Bed and Fixed-Bed Reactors to Produce Synthesis Gas through Tri-Reforming, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. **19**, pp. 152–160, 2014.
- Khan, A., Jong, W., Jansen, P., and Spliethoff, H., Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies, *Fuel Process. Technol.*, vol. **90**, no. 1, pp. 21–50, 2009.
- Khor, A., Ryu, C., Yang, Yb., Sharifi, V.N., and Swithenbank, J., Straw Combustion in a Fixed Bed Combustor, *Fuel*, vol. **86**, nos. 1–2, pp. 152–160, 2007.
- Lanfrey, P.Y., Kuzeljevic, Z.V., and Dudukovic, M.P., Tortuosity Model for Fixed Beds Randomly Packed with Identical Particles, *Chem. Eng. Sci.*, vol. **65**, no. 5, pp. 1891–1896, 2010.
- Marques, E., Ferreira, T., Pereira, C., Paiva, J.M., and Pinho, C., Analysis of Kinetic and Diffusive Data from the Combustion of Char Pellets Made with Hybrid Mixtures, *Energy*, vol. **181**, pp. 1179–1188, 2019.
- Obernberger, I., Decentralized Biomass Combustion: State of the Art and Future Development, *Biomass Bioenergy*, vol. **14**, no. 1, pp. 33–56, 1998.
- Okekunle, P., Itabivi, O., Adetola, S., Alayande, I., Ogundiran, H., and Odeh, K., Biofuel Production by Pyrolysis of Cassava Peel in a Fixed Bed Reactor, *Int. J. Energy Clean Environ.*, vol. **17**, no. 1, pp. 57–65, 2016.
- Pereira, C.C. and Pinho, C., Analysis of the Fluidized Bed Combustion Behavior of *Quercus ilex* Char, *Appl. Therm. Eng.*, vol. **81**, pp. 346–352, 2015.

- Pereira, C.C. and Pinho, C., Determination of Fluidized Bed Combustion Kinetic and Diffusive Data of Four Wood Chars from the Central Region of Portugal, *Energy Fuels*, vol. **27**, no. 12, pp. 7521–7530, 2013.
- Pereira, C.C. and Pinho, C., Influence of Particle Fragmentation and Non-Sphericity on the Determination of Diffusive and Kinetic Fluidized Bed Biochar Combustion Data, *Fuel*, vol. **131**, pp. 77–88, 2014.
- Pinho, C., Ferreira, T., Marques, E., Almeida, D., Pereira, C., and Paiva, J.M., Steady State Fixed Bed Combustion of Wood Pellets. A Simple Theoretical Model, *Therm. Eng.*, vol. **13**, no. 2, pp. 59–66, 2014.
- Pradhan, P., Mahajani, S., and Arora, A., Production and Utilization of Fuel Pellets from Biomass: A Review, *Fuel Process. Technol.*, vol. **181**, pp. 215–232, 2018.
- Prins, W., Casteleijn, T.P., Draijer, W., and Van Swaaij, W.P.M., Mass Transfer from a Freely Moving Single Sphere to the Dense Phase of a Gas Fluidized Bed of Inert Particles, *Chem. Eng. Sci.*, vol. **40**, no. 3, pp. 481–497, 1985.
- Ramos, M., Rangel, N., and Pinho, C., Fluidized-Bed Combustion of Selected Wood Chars from the Semi-arid Northeastern Region of Brazil, *Energy Fuels*, vol. **26**, no. 1, pp. 400–406, 2012.
- Rangel, N. and Pinho, C., Burning Times of Wood Chars in a Bubbling Fluidized Bed, *10th Conf. on Energy for a Clean Environment-CLEANAIR*, Lisbon, Portugal, July 7–10, 2009a.
- Rangel, N. and Pinho, C., Considerations on Experimental Studies of Vegetable Char Combustion in Fluidized Bed, *Int. J. Energy Clean Environ.*, vol. **10**, nos. 1–4, pp. 203–215, 2009b.
- Rangel, N. and Pinho, C., Kinetic and Diffusive Data from Batch Combustion of Wood Chars in Fluidized Bed, *Biomass Bioenergy*, vol. **35**, no. 10, pp. 4124–4133, 2011.
- Ross, I.B. and Davidson, J.F., The Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, vol. **60**, pp. 108–114, 1982.
- Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., and Mekhilef, S., A Review on Biomass as a Fuel for Boilers, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. **15**, no. 5, pp. 2262–2289, 2011.
- Salinero, J., Gomez-Barea, A., Fuentes-Cano, D., and Leckner, B., Measurement and Theoretical Prediction of Char Temperature Oscillation during Fluidized Bed Combustion, *Combust. Flame*, vol. **192**, pp. 190–204, 2018.
- Salinero, J., Gomez-Barea, A., Tripiñana, A., and Leckner, B., Measurement of Char Surface Temperature in a Fluidized Bed Combustor Using Pyrometry with Digital Camera, *Chem. Eng. J.*, vol. **288**, pp. 441–450, 2016.
- Scala, F., Chirone, R., and Slatino, P., The Influence of Fine Char Particles Burnout on Bed Agglomeration during the Fluidized Bed Combustion of a Biomass Fuel, *Fuel Process. Technol.*, vol. **84**, nos. 1–3, pp. 229–241, 2003.
- Tabarés, J.L.M., Ortiz, L., Granada, E., and Viar, F.P., Feasibility Study of Energy Use for Densified Lignocellulosic Material (Briquettes), *Fuel*, vol. **79**, no. 10, pp. 1229–1237, 2000.
- Thunman, H. and Leckner, B., Ignition and Propagation of a Reaction Front in Cross-Current Bed Combustion of Wet Biofuels, *Fuel*, **80**, no. 4, pp. 473–481, 2001.
- Tomé, N., Rangel, N., and Pinho, C., Reactivity of Biomass Chars from Mozambique in a Fluidized Bed Combustor, *Int. Rev. Chem. Eng.*, vol. **5**, no. 2, pp. 121–125, 2013.
- Tsukada, M., Yamada, H., and Kamiya, H., Analysis of Biomass Combustion Ash Behavior at Elevated Temperatures, *Adv. Powder Technol.*, vol. **14**, pp. 707–717, 2003.
- Van Loo, S. and Koppejan, J., *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, 2nd Edition, London, UK: Earthscan, 2008.

- Waddel, H., Sphericity and Roundness of Rock Particles, *J. Geol.*, vol. **41**, pp. 310–331, 1933.
- Warnecke, R., Gasification of Biomass: Comparison of Fixed Bed and Fluidized Bed Gasifier, *Biomass Bioenergy*, vol. **18**, no. 6, pp. 489–497, 2000.
- Wornat, M.J., Hurt, R.H., Yang, N.Y.C., and Headley, T.J., Structural and Compositional Transformations of Biomass Chars during Combustion, *Combust. Flame*, vol. **100**, nos. 1–2, pp. 131–143, 1995.
- Yin, C., Rosendahl, L., and Kær, S., Grate-Firing of Biomass for Heat and Power Production, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. **34**, no. 6, pp. 725–754, 2008.
- Zang, A., Jia, J., Shi, Y., Sharma, T., and Ratner, A., Modeling and Economic Analysis of Waste Tire Gasification in Fluidized and Fixed Bed Gasifiers, *Waste Manage.*, vol. **89**, pp. 201–211, 2019.
- Zhang, S., Xiao, R., and Zheng, W., Comparative Study between Fluidized-Bed and Fixed-Bed Operation Modes in Pressurized Chemical Looping Combustion of Coal, *Appl. Energy*, vol. **130**, pp. 181–189, 2014.
- Zhou, H., Jensen, A.D., Glarborg, P., Jensen, P.A., and Kavaliauskas, A., Numerical Modeling of Straw Combustion in a Fixed Bed, *Fuel*, vol. **84**, no. 4, pp. 389–403, 2005.