



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento

Ano 2009

**Ana Rita Marques
Silva**

**Simulação da combustão de biomassa em leito
fluidizado – balanço de massa**



**Ana Rita Marques
Silva**

**Simulação da combustão de biomassa em leito
fluidizado – balanço de massa**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

"Problems worthy of attack prove worth by fighting back"

Piet Hein (1905-1996)

o júri

Presidente

Doutor Casimiro Adrião Pio

Professor Catedrático do Departamento Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

(Orientador)

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

(Co-orientador)

Doutora Maria Filomena de Jesus Pinto

Investigadora Principal do LNEG - Laboratório de Energia e Geologia

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao meu orientador Professor **Luís Tarelho** pelo ensinamento que me deu ao longo deste ano para realizar este trabalho e pela incansável paciência que teve comigo. Agradeço também ao meu co-orientador Professor **Arlindo Matos** pelo auxílio prestado.

Um especial obrigada à minha querida **MIN** por sempre ter acreditado em mim e me ter dado forças para nunca desistir!

Agradeço à **Raquel** e ao **João** os dias passados na biblioteca. Todos os momentos de apoio, todas as horas da parvalheira, todos os dias que passamos juntos e crescemos na sabedoria e também na amizade. Agradeço à **★** do meu coração, à **Carina**, pela partilha de fé que trouxe luz aos dias mais escuros. Não poderia deixar também de agradecer ao **Dani** porque mesmo distante soube sempre quando precisava dele.

Agradeço à **dream team dos CF's**, aos **amiguinhos de Deus**, pelo apoio dado e por compreenderem a minha ausência nas grandes *fusquitas*.

Peço desculpas pela minha ausência neste último ano a todos os **Pró-Futuros** e agradeço a todos vocês por compreenderem o porquê. Tenho-vos no coração.

Aos mais importantes, ao **pai**, à **mãe** e à **Sareta** porque me conhecem melhor do que ninguém e porque serão sempre os melhores!

E por último, a Deus, Aquele que me levou ao colo o ano todo.

palavras-chave

Biomassa, leito fluidizado, pirólise, libertação de voláteis, combustão de voláteis, balanço mássico, excesso de ar

resumo

O presente trabalho tem como propósito compreender a localização da libertação dos voláteis na combustão de biomassa em leito fluidizado. Como tal, foi desenvolvido um modelo de balanço mássico que consiga prever o comportamento de certas espécies gasosas (alcatrões, CH₄, C₂H₆, CO, CO₂, H₂, H₂O e O₂) ao longo do reactor em leito fluidizado.

Foi simulada a combustão de biomassa em leito fluidizado para uma temperatura de 800°C e foram analisadas três condições de excesso de ar no reactor (40, 60 e 100%). Para a temperatura considerada e para cada condição de excesso de ar foi analisado o efeito da percentagem de voláteis libertados no *freeboard* (25, 50 e 75%*m*). Dos voláteis libertados no *freeboard*, considera-se que parte destes são libertados na parte superior do leito e assim sendo, considera-se que uma percentagem destes se liberta no último compartimento do leito (0, 25 and 50%*m*).

Posteriormente, é feita uma comparação entre as simulações e os valores experimentais observando-se que a simulação que melhor descreve os valores experimentais é quando se considera que são libertados 56%*m* de voláteis no *freeboard* para as três condições de excesso de ar (40, 60 e 100%) para as diferentes espécies analisadas (O₂, CO₂ e CO) (ensaios com ref^a x-75-25).

keywords

Biomass, fluidized bed, pyrolysis, volatiles release, combustion of biomass, mass balance, excess of air

abstract

The present work has the proposition to understand the location of the release of volatiles in the combustion of biomass in fluidized bed. We developed a mass balance model that can predict the behavior of certain gaseous species (tar, CH₄, C₂H₆, CO, CO₂, H₂, H₂O and O₂) over the fluid bed reactor.

It was simulated the combustion of biomass in fluidized bed to a temperature of 800 ° C and were examined three conditions of excess air in the reactor (40, 60 and 100%). For the temperature considered and for each condition of excess air, we investigated the effect of the amount of volatiles released in the freeboard (25, 50 and 75%*m*). Of the compounds released in the freeboard, it is considered that some of these are released at the top of the bed and therefore, it is considered that a percentage of the releases in the last compartment of the bed (0, 25 and 50%*m*).

Subsequently, a comparison between simulations and experimental values was observed that the simulation that best describes the experimental values is when one considers that 56%*m* are released *m* compounds in the freeboard to three conditions of excess air (40, 60 and 100%) for the different species analyzed (O₂, CO₂ e CO) (tests ref x-75-25).

ÍNDICE

Índice.....	i
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas	ix
Nomenclatura	xi
1 Introdução.....	1
1.1 Biomassa.....	1
1.1.1 Biomassa como fonte energética.....	2
1.1.2 Origem e componentes da biomassa	5
1.1.3 Propriedades da biomassa como combustível.....	7
1.1.4 Conversão termoquímica da biomassa	14
1.2 Tecnologias de combustão.....	17
1.2.1 Forno rotativo.....	17
1.2.2 Grelhas.....	19
1.2.3 Leito Fluidizado	20
1.3 Objectivo.....	23
2 Combustão de biomassa em leito fluidizado	25
2.1 Combustão de uma partícula de biomassa.....	26
2.1.1 Fase do aquecimento e da secagem.....	27
2.1.2 Fase da pirólise.....	28

2.1.3	Combustão	31
2.2	Emissões de poluentes.....	37
3	Modelo de combustão em Leito Fluidizado.....	39
3.1	Hidrodinâmica	39
3.1.1	Modelo de escoamento gasoso no leito.....	39
3.1.2	Modelo de escoamento gasoso no freeboard.....	44
3.1.3	Distribuição de tamanhos de partículas no reactor	45
3.2	Libertação e combustão dos voláteis	48
3.3	Combustão do carbonizado	52
3.4	Balanço mássico	52
3.4.1	Balanço mássico às espécies gasosas.....	53
3.5	Estrutura do modelo FBCMODEL	60
4	Aplicação do modelo de combustão	63
4.1	Características do sistema experimental	63
4.1.1	Características da biomassa usada nos ensaios.....	63
4.2	Condições operatórias simuladas.....	65
4.3	Avaliação do efeito do excesso de ar e da localização da libertação dos voláteis 66	
4.3.1	Perfis de temperatura.....	66
4.3.2	Velocidade de fluidização	68

4.3.3	Perfil de concentração das espécies gasosas durante a combustão da biomassa	68
4.4	Carbonizado	80
4.5	Comparação dos valores obtidos nas simulações com valores experimentais	81
4.5.1	Perfil de concentração do O ₂ , CO ₂ e CO para um excesso de ar de 40%	82
4.5.2	Perfil de concentração do O ₂ , CO ₂ e CO para um excesso de ar de 60%	84
4.5.3	Perfil de concentração do O ₂ , CO ₂ e CO para um excesso de ar de 100%	86
5	Conclusões.....	89
6	Sugestões para trabalho futuro.....	91
	Referências bibliográficas	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Produção da biomassa florestal em ton/ano em Portugal (Fonte: Gonçalves et al., 2002).....	4
Figura 1.2 - Disponibilidade potencial da biomassa florestal em ton/ano em Portugal (Fonte: Gonçalves et al., 2002).....	4
Figura 1.3 - Potencial disponível de resíduos da floresta e da transformação da madeira (ton/ano), para produção de energia (Fonte: Gonçalves et al., 2002).....	4
Figura 1.4 - Poder calorífico da biomassa (PCI e PCS) em função o teor de humidade (Fonte: Gonçalves et al., 2002).....	9
Figura 1.5 - Classificação das tecnologias de conversão da biomassa	14
Figura 1.6 - Esquema de um sistema de combustão em forno rotativo operando em contra corrente (Fonte: www.jeag.com).....	18
Figura 1.7 - Típica estrutura de um sistema de grelhas (grelha recíproca para a queima de RSU) (Fonte: Yin et al. 2008).	19
Figura 1.8 - Comportamento hidrodinâmico de um leito de partículas suspensas numa corrente gasosa ascendente, (a) leito fixo; (b) Mínima fluidização; (c) Leito borbulhante; (d) fluidização turbulenta (Fonte: Kunni & Levenspiel, 1991).	22
Figura 2.1 - Decomposição primária da celulose de acordo com o mecanismo-Waterloo (Fonte: Boukis, 1997)	28
Figura 3.1 - Esquema fundamental do funcionamento do modelo.....	62
Figura 3.2 - Esquema elementar do funcionamento da Subrotina Principal.....	62
Figura 4.1 - Perfil do efeito da temperatura previsto pelo modelo para cada excesso de ar (40, 60 e 100%).	67
Figura 4.2 - Velocidades de fluidização estimadas pelo modelo.	68

Figura 4.3 - Perfil de concentração do O ₂ no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.....	72
Figura 4.4 - Perfil de concentração do CO ₂ no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.	73
Figura 4.5 - Perfil de concentração do CO no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.	74
Figura 4.6 - Perfil de concentração do H ₂ no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.....	75
Figura 4.7 - Perfil de concentração do H ₂ O no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.	76
Figura 4.8 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do O ₂ . Legenda de acordo com a Tabela 4-3.....	77
Figura 4.9 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do CO ₂ . Legenda de acordo com a Tabela 4-3.....	78
Figura 4.10 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do CO. Legenda de acordo com a Tabela 4-3.....	79
Figura 4.11 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do H ₂ . Legenda de acordo com a Tabela 4-3.....	79
Figura 4.12 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do H ₂ O. Legenda de acordo com a Tabela 4-3.....	80

Figura 4.13 - Efeito do excesso (40, 60 e 100%) de ar na fracção mássica de carbono sólido no leito.....	80
Figura 4.14 - Caudal mássico de carbono sólido previsto às diferentes alturas do reactor para cada excesso de ar testado (40, 60 e 100%). Legenda de acordo com a Tabela 4-3.	81
Figura 4.15 - Perfil de concentração do O ₂ , CO ₂ e CO para um excesso de ar de 40% que melhor se adapta aos valores experimentais.	83
Figura 4.16 - Perfil de concentração do O ₂ , CO ₂ e CO para um excesso de ar de 60% que melhor se adapta aos valores experimentais.	85
Figura 4.17 - Perfil de concentração do O ₂ , CO ₂ e CO para um excesso de ar de 100% que melhor se adapta aos valores experimentais.	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-1 - Distribuição da floresta no território português.....	3
Tabela 1-2 - Diferentes tipos de biomassa e os seus diferentes componentes, (percentagem mássica em base seca sem cinzas).....	6
Tabela 1-3 - Análise imediata de alguns tipos de biomassa em base tal e qual (%).	10
Tabela 1-4 - Análise elementar para alguns tipos de biomassa em base seca sem cinzas (bssc) (%).	10
Tabela 1-5 - Intervalo dos diferentes metais que constituem as cinzas (Fonte: Niessen, 2002).	12
Tabela 1-6 - Diferentes tipos de combustíveis e respectiva massa volúmica a granel.	13
Tabela 1-7 - Principais parâmetros que distinguem os diferentes processos de conversão termoquímica para a biomassa.	15
Tabela 2-1 - Composição volumétrica dos voláteis (%) (referido em Azevedo e Carvalho, 1989).	31
Tabela 3-1 - Composição volumétrica dos voláteis utilizado no modelo matemático (%).	49
Tabela 4-1 – Propriedades do combustível utilizado.....	64
Tabela 4-2 – Distribuição de ocorrência em massa da biomassa considerada.....	64
Tabela 4-3 - Condições operatórias simuladas.....	65

NOMENCLATURA

		Unidades
A_0	Área do distribuidor por orifício	[m ² /orifício]
A_t	Área da secção transversal do leito	[m ²]
$A_{t,i}$	Área transversal do reactor ao nível do compartimento i	[cm ²]
C_{carb}	Densidade do carbono no carbonizado	[g _c /g _{carbonizado}]
$C_{C_nH_{2n+n}}$	Concentração dos hidrocarbonetos	[mole/cm ³]
C_{CO}	Concentração de CO	[mole/cm ³]
C_D	Coefficiente de atrito	[-]
C_{H_2}	Concentração do hidrogénio	[mole/cm ³]
C_{H_2O}	Concentração da água	[mole/cm ³]
C_{O_2}	Concentração do oxigénio	[mole/cm ³]
C_{Tar}	Concentração dos alcatrões	[mole/cm ³]
d_b	Diâmetro da bolha	[m]
d_{bmx}	Diâmetro de bolha máximo estável	[m]
d_{nZI}	Diâmetro dos orifícios do distribuidor	[m]
d_p	Diâmetro de uma partícula biomassa, carbonizado, cinza, areia, adsorvente	[m]
d_{pb}	Diâmetro de uma partícula do leito	[m]
d_r	Diâmetro do reactor	[m]
D_{Am}	Difusividade molecular de um gás A numa mistura gasosa	[m ² /s]

$D_{O_2,m}$	Difusividade molecular do O ₂ numa mistura gasosa	[m ² /s]
D_{O_2,N_2}	Difusividade molecular do oxigénio em azoto	[m ² /s]
E	Fluxo de arrastamento das partículas	[kg/(m ² .s)]
E_a	Energia de activação	[J/mol]
E_z	Coefficiente de dispersão no <i>freeboard</i>	[m ² /s]
E_0	Fluxo de arrastamento de partículas para a superfície do leito	[kg/(m ² .s)]
$F_{BM,i}$	Caudal molar de gás na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$F_{EM,i}$	Caudal molar de gás na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$F_{FM,i}$	Caudal molar de gás no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
g	Aceleração da gravidade	[m ² /s]
G_v	Caudal total de gases de combustão	[m ³ /s]
H	Altura do leito expandido	[m]
H_{mf}	Altura do leito às condições de mínima fluidização	[m]
ΔH_r^0	Varição da entalpia de formação a 25°C por mole de carbono	[KJ/mol]
$k_{CH_4,i}$	Constante de velocidade de oxidação do CH ₄	[cm ⁶ /(mol.s)]
$k_{CO,i}$	Constante de velocidade de oxidação do CO	[(mol/m ³) ^{1-α-β} /s]
$k_{C_2H_6,i}$	Constante de velocidade de oxidação do C ₂ H ₆	[cm ⁶ /(mol.s)]
$k_{H_2,i}$	Constante de velocidade de oxidação do H ₂	[cm ⁶ /(mol.s)]
$k_{T,i}$	Constante de velocidade de oxidação dos alcatrões	[cm ⁶ /(mol.s)]

k_0	Factor pré-exponencial na constante de velocidade de reacção	[depende da expressão da velocidade de reacção]
$K_{BE,i}$	Coefficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão, no compartimento i do leito	[s ⁻¹]
K_C	Constante global de (cinética e difusão) de velocidade de reacção de combustão do carbonizado	[m/s]
K_{Carb}	Constante de velocidade de reacção química C+O ₂ na superfície do carbonizado	[kg/(m ² .s.Pa)]
$K_{CE,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do carbonizado na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{CF,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do carbonizado no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$K_{CH_4,B,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do metano na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{CH_4,E,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do metano na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{CH_4,F,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do metano do compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$K_{COB,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do CO na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{COE,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do CO na fase de emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{COF,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do CO no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
K_{CS}	Constante de velocidade de reacção C+O ₂ na superfície do carbonizado $K_{CS} = K_{carb} \times R \times T_p/M_c$	[m/s]
$K_{C_2H_6,B,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do C ₂ H ₆ na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]

$K_{C_2H_6,E,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do C_2H_6 na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{C_2H_6,F,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do C_2H_6 do compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
K_{dif}	Constante de velocidade de transferência de massa através da camada limite das partículas de carbonizado	[kg/(m ² .s.Pa)]
$K_{g,i}$	Coefficiente global de transferência de massa entre a bolha e emulsão, no compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{H_2B,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do H_2 na fase bolha no compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{H_2E,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do H_2 na fase de emulsão no compartimento i do leito	[mole/s]
$K_{H_2F,i}$	Constante global de velocidade de oxidação do H_2 no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$K_{TB,i}$	Constante global de velocidade de oxidação dos alcatrões no compartimento i na fase bolha	[mole/s]
$K_{TE,i}$	Constante global de velocidade de oxidação dos alcatrões no compartimento i na fase emulsão	[mole/s]
$K_{TF,i}$	Constante global de velocidade de oxidação dos alcatrões no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
m_b	Massa do leito	[kg]
$m_{carbZ,F,i}$	Massa de carbonizado no compartimento i do <i>freeboard</i>	[kg]
M_i	Massa molar do elemento químico i ($i = C$)	[kg;/mole; _{i}]
$N_{C,i}$	Número de partículas de carbonizado no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
N_{nZI}	Número de orifícios do distribuidor	[-]
$\Delta P/H_{mf}$	Perda de carga através do leito	[atm/m]
P	Pressão absoluta	[atm]

Pe	Número de Peclet para o escoamento gasoso	[-]
r_{carb}	Constante global de velocidade de oxidação do carbonizado	[mole/s]
$r_{C_nH_{2n+n}}$	Constante global de velocidade de oxidação dos hidrocarbonetos	[mole/s]
r_{CO}	Constante global de velocidade de oxidação do CO	[mole/s]
r_{H_2}	Constante global de velocidade de oxidação do hidrogénio	[mole/s]
r_{Tar}	Constante global de velocidade de oxidação dos alcatrões	[mole/s]
R	Constante dos gases perfeitos	8314 [J/mole.K]
Re	Número de Reynolds	[-]
Re_p	Número de Reynolds de uma partícula	[-]
$Re_{p,mf}$	Número de Reynolds de uma partícula às condições de mínima fluidização	[-]
$R_{B,CH_4,T,i}$	Libertação de CH ₄ nos alcatrões, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,CH_4,V,i}$	Libertação de CH ₄ nos voláteis, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,CO,T,i}$	Libertação de CO nos alcatrões, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,CO,V,i}$	Libertação de CO nos voláteis, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,CO_2,T,i}$	Libertação de CO ₂ nos alcatrões, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,CO_2,V,i}$	Libertação de CO ₂ nos voláteis, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,C_2H_6,V,i}$	Libertação de C ₂ H ₆ nos voláteis, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]

$R_{B,H_2,T,i}$	Libertação de H ₂ nos alcatrões, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,H_2,V,i}$	Libertação de H ₂ nos voláteis, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,H_2O,M,i}$	Libertação de H ₂ O presente como humidade, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,H_2O,T,i}$	Libertação de H ₂ O nos alcatrões, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,H_2O,V,i}$	Libertação de H ₂ O nos voláteis, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{B,T,V,i}$	Libertação de alcatrões nos voláteis, na fase bolha do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,CH_4,T,i}$	Libertação de CH ₄ nos alcatrões, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,CH_4,V,i}$	Libertação de CH ₄ nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,CO,T,i}$	Libertação de CO nos alcatrões, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,CO,V,i}$	Libertação de CO nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,CO_2,T,i}$	Libertação de CO ₂ nos alcatrões, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,CO_2,V,i}$	Libertação de CO ₂ nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,C_2H_6,V,i}$	Libertação de C ₂ H ₆ nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,H_2,T,i}$	Libertação de H ₂ nos alcatrões, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]
$R_{E,H_2,V,i}$	Libertação de H ₂ nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito	[mole/s]

$R_{E,H_2O,M,i}$	Libertação de H ₂ O da humidade, na fase emulsão do compartimento i do leite	[mole/s]
$R_{E,H_2O,T,i}$	Libertação de H ₂ O nos alcatrões, na fase emulsão do compartimento i do leite	[mole/s]
$R_{E,H_2O,V,i}$	Libertação de H ₂ O nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leite	[mole/s]
$R_{E,T,V,i}$	Libertação de alcatrões nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leite	[mole/s]
$R_{F,CH_4,T,i}$	Libertação de CH ₄ nos voláteis nos alcatrões, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,CH_4,V,i}$	Libertação de CH ₄ nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,CO,T,i}$	Libertação de CO nos alcatrões, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,CO,V,i}$	Libertação de CO nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,CO_2,T,i}$	Libertação de CO ₂ nos alcatrões, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,CO_2,V,i}$	Libertação de CO ₂ nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,C_2H_6,V,i}$	Libertação de C ₂ H ₆ nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,H_2,T,i}$	Libertação de H ₂ nos alcatrões, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,H_2,V,i}$	Libertação de H ₂ nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,H_2O,M,i}$	Libertação de H ₂ O na humidade, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,H_2O,T,i}$	Libertação de H ₂ O nos alcatrões, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]

$R_{F,H_2O,V,i}$	Libertação de H ₂ O nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
$R_{F,T,V,i}$	Libertação de alcatrões nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i>	[mole/s]
Sc	Número de Schmidt para o escoamento gasoso	[-]
Sh	Número de Sherwood	[-]
Sh_f	Número de Sherwood para uma partícula de carbonizado dentro do <i>freeboard</i>	[-]
Sh_l	Número de Sherwood para uma partícula de carbonizado dentro do leito	[-]
$t_{q,f}$	Tempo de queima de uma partícula de carbonizado no <i>freeboard</i>	[s]
T	Temperatura da partícula	[K]
T_{cl}	Temperatura na camada limite da partícula	[K]
TDH	<i>Transport disengaging heigh</i>	[m]
T_i	Temperatura no compartimento i	[K]
u_b	Velocidade ascensional das bolhas	[m/s]
u_{b_i}	Velocidade ascensional de uma única bolha isolada	[m/s]
u_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	[m/s]
u_t	Velocidade terminal de uma partícula	[m/s]
u_0	Velocidade superficial do gás	[m/s]
V	Volume do leito	[m ³]
$X_{C,i}$	Fracção mássica de carbono na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
y_{CH_4}	Fracção volumétrica do CH ₄	[-]
$y_{C_2H_6}$	Fracção volumétrica do C ₂ H ₆	[-]

y_{CO}	Fracção volumétrica do CO	[-]
y_{CO_2}	Fracção volumétrica do CO ₂	[-]
y_{H_2}	Fracção volumétrica de H ₂	[-]
$Y_{B,CH_4,i}$	Fracção molar de CH ₄ na fase bolha do compartimento i do leito	[-]
$Y_{B,CO,i}$	Fracção molar de CO na fase bolha do compartimento i do leito	[-]
$Y_{B,CO_2,i}$	Fracção molar de CO ₂ na fase bolha do compartimento i do leito	[-]
$Y_{B,C_2H_6,i}$	Fracção molar de C ₂ H ₆ na fase bolha do compartimento i do leito	[-]
$Y_{B,H_2,i}$	Fracção molar de H ₂ na fase bolha do compartimento i do leito	[-]
$Y_{B,H_2O,i}$	Fracção molar de H ₂ O na fase bolha do compartimento i do leito	[-]
$Y_{B,O_2,i}$	Fracção molar de O ₂ na fase bolha do compartimento i do leito	[-]
$Y_{B,T,i}$	Fracção molar de alcatrões na fase bolha do compartimento i do leito	[-]
$Y_{E,CH_4,i}$	Fracção molar de CH ₄ na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
$Y_{E,CO,i}$	Fracção molar de CO na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
$Y_{E,CO_2,i}$	Fracção molar de CO ₂ na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
$Y_{E,C_2H_6,i}$	Fracção molar de C ₂ H ₆ na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
$Y_{E,H_2,i}$	Fracção molar de H ₂ na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]

$Y_{E,H_2O,i}$	Fracção molar de H ₂ O na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
$Y_{E,O_2,i}$	Fracção molar de O ₂ na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
$Y_{E,T,i}$	Fracção molar de alcatrões na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
$Y_{F,CH_4,i}$	Fracção molar de CH ₄ no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
$Y_{F,CO,i}$	Fracção molar de CO no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
$Y_{F,CO_2,i}$	Fracção molar de CO ₂ no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
$Y_{F,C_2H_6,i}$	Fracção molar de C ₂ H ₆ no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
$Y_{F,H_2,i}$	Fracção molar de H ₂ no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
$Y_{F,H_2O,i}$	Fracção molar de H ₂ O no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
$Y_{F,O_2,i}$	Fracção molar de O ₂ no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
$Y_{F,T,i}$	Fracção molar de alcatrões no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]
Δz_i	Altura do compartimento i do leito ou do <i>freeboard</i>	[cm]
Δz_f	Altura média de um compartimento do <i>freeboard</i>	[cm]
z	Altura no leito acima do distribuidor	[m]
z_f	Altura acima da superfície do leito	[m]
z_{fk}	Altura de cada compartimento do <i>freeboard</i> com k compartimentos	[cm]

Letras gregas

		Unidades
α	Ordem de reacção relativamente ao combustível	[-]
β	Ordem de reacção relativamente ao comburento	[-]

γ	Ordem de reacção relativamente à água	[-]
\mathcal{E}_b	Fracção de volume ocupado pelas bolhas	[-]
$\mathcal{E}_{b,i}$	Fracção de volume ocupado pelas bolhas no compartimento i do leito	[-]
\mathcal{E}_{mf}	Porosidade, ou fracção de vazios do leito nas condições de mínima fluidização	[-]
$\mathcal{E}_{mf,i}$	Fracção de vazios no compartimento i do leito, nas condições de mínima fluidização	[-]
$\mathcal{E}_{t,i}$	Fracção de volume ocupado pelos tubos permutadores de calor no compartimento i do leito ou do <i>freeboard</i>	[-]
μ	Viscosidade dinâmica de um fluído	[kg/(m.s)]
μ_g	Viscosidade dinâmica de um gás	[kg/(m.s)]
π	3.14159	[-]
ρ_b	Massa volúmica das partículas sólidas	[kg/m ³]
$\rho_{c,carb}$	Massa volúmica do carbono no carbonizado	[kg C/m ³ _{carbonizado}]
ρ_{carbz}	Massa volúmica do carbonizado	[g/cm ³]
ρ_g	Massa volúmica do gás	[kg/m ³]
ρ_p	Massa volúmica das partículas sólidas que compõem o leito	[kg/m ³]
ρ_s	Massa volúmica do sólido	[kg/m ³]
ρ_{sb}	Massa volúmica dos sólidos do leito	[g/cm ³]
τ_d	Tortuosidade na fase emulsão	[-]
φ	Factor de mecanismo da reacção do carbono com o oxigénio	[-]
φ_C	Razão molar CO ₂ /CO	[-]

φ_s	Esfericidade de uma partícula	[-]
$\varphi_{E,i}$	Factor de mecanismo da reacção C+O ₂ na fase emulsão do compartimento i do leito	[-]
$\varphi_{F,i}$	Factor de mecanismo da reacção C+O ₂ no compartimento i do <i>freeboard</i>	[-]

1 INTRODUÇÃO

A primeira crise energética, no início da década de 70, provocada pelo impacto petrolífero que abanhou seriamente as estruturas energéticas então vigentes nos países economicamente desenvolvidos, não teve a mesma relevância para todos; para uns tratava-se apenas de uma crise conjuntural superável com o tempo e que não tinha nada que ver com os hábitos de gastos energéticos das sociedades ditas de consumo e do bem-estar, enquanto para outros era o duvidar de toda uma dependência de consumo de energia, era o pôr em causa um determinado tipo de crescimento económico. O certo é que, desde aí, a energia passou a ser vista como um bem escasso ou, pelo menos, não inesgotável e que tem-se assistido, principalmente nos países europeus de economia mais avançada, a um profundo trabalho de investigação em torno das potencialidades da energia renovável.

Hoje há uma forte consciência de que a energia, na sua produção e no seu uso, tem um impacto ambiental que urge minimizar. Relativamente às fontes de energia fósseis, assiste-se à redescoberta do gás natural e à gestão mais rigorosa do petróleo e do carvão. O uso de energias renováveis é visto, agora como uma prioridade, sendo dedicados largos fundos e meios de investigação ao desenvolvimento da sua utilização. A nível europeu, os recursos energéticos renováveis são, ainda, uma componente de pequena dimensão no total da energia consumida, mas existe o objectivo de, até 2020, constituírem no mínimo 18% das origens de energia necessárias (Braga, 1999).

A utilização de fontes de energia hídrica, eólica, solar e até mesmo geotérmica e das ondas, tem vindo a ser divulgada. Ainda no contexto das energias renováveis, a biomassa constitui uma alternativa que a curto e médio prazo, poderá contribuir significativamente para o aumento de produção energética (electricidade, combustíveis, ...) de origem renovável, com particular interesse para Portugal.

1.1 BIOMASSA

O termo biomassa (do grego “bio” que significa vida + “maza” que significa massa) refere-se a material não-fóssil, orgânico biodegradável, natural de plantas, animais e microrganismos derivados de fontes biológicas.

Na biomassa incluem-se também produtos, subprodutos, resíduos e detritos provenientes da agricultura, silvicultura e indústrias conexas, bem como das fracções orgânicas não fossilizadas e biodegradáveis dos resíduos sólidos urbanos e industriais (Directiva 2001/77/CE de 27 de Setembro). Incluem-se ainda os gases e líquidos recuperados a partir da decomposição de material orgânico não fossilizado e biodegradável.

1.1.1 BIOMASSA COMO FONTE ENERGÉTICA

Mundialmente o abastecimento de energia foi dominado pelos combustíveis fósseis durante décadas (cerca de 80% de um total superior a 400EJ por ano). Nos dias de hoje a biomassa é considerada uma das mais promissoras fonte de energia para mitigar as emissões de gases com efeito de estufa. A introdução em larga escala da energia a partir da biomassa pode contribuir para o desenvolvimento em várias frentes, nomeadamente ambientais, sociais e económicas (Khan *et al.*, 2009).

Segundo o Banco Mundial, cerca de 70% da energia consumida nos países da África e Ásia provém directa ou indirectamente da madeira (Bento *et al.*, 2005). Nestes países grande parte da biomassa é não comercial, ou seja, é utilizada para cozinhar e para aquecimento, geralmente por parte da população mais pobre.

Nos países desenvolvidos, o baixo custo dos combustíveis fósseis e a comodidade na sua utilização quase levaram à suspensão do uso da biomassa como combustível. No entanto, com a subida dos preços da energia de base fóssil (principalmente o petróleo e gás natural) e com os compromissos assumidos no Protocolo de Quioto, assinado em 1997 no Japão, é agora retomado o interesse pelo uso da biomassa para fins energéticos. Naturalmente que não na forma primitiva com que foi usada, e ainda o é em países pouco desenvolvidos, mas recorrendo a tecnologias de transformação mais eficientes.

A utilização da biomassa na União Europeia (UE) registou um grande aumento nas últimas décadas gerando um acréscimo nas ambições na utilização da biomassa para o futuro.

Em Portugal, a biomassa deve ser encarada como uma área de estratégia de interesse nacional. Cerca de 38% do território nacional é coberto por floresta, cujas espécies predominantes se encontram resumidas na tabela seguinte.

Tabela 1-1 - Distribuição da floresta no território português

Tipo de floresta	Área [10³ x ha]
Pinhal e resinosas	1136.3
Montados	1196.4
Soutos e Carvalhais	174.9
Eucalipto	695.1
Total	3306.1

Fonte: www.energiasrenovaveis.com

Estes números não revelam o panorama actual do aproveitamento do potencial da biomassa florestal, que se traduz pelo quase “abandono” da floresta, sendo difícil quantificar o verdadeiro potencial energético deste recurso.

Entraves, como a falta de equipamentos para sistemas de recolha apropriado, falta de uma estrutura do sector, falta de tratamento fiscal adequado, receio dos proprietários e industriais da madeira, uma grande agressividade de sectores concorrentes como o do gás, têm originado uma estagnação do aproveitamento deste potencial.

Actualmente o potencial quantificável passa sobretudo pela biomassa florestal não havendo números para o sector agrícola, onde os resíduos da vinha, indústria do vinho, podas de olivais e árvores de fruto, do bagaço, da azeitona, ..., poderão ter um interesse exploratório considerável.

As figuras 1.1, 1.2 e 1.3 sintetizam o valor em ton/ano e as respectivas percentagens indicativas de biomassa florestal de acordo com a proveniência. Distingue a produção de biomassa florestal e a efectiva disponibilidade deste recurso energético, sendo estes valores obtidos com base na informação disponível, cujos valores reais se pensa serem superiores.

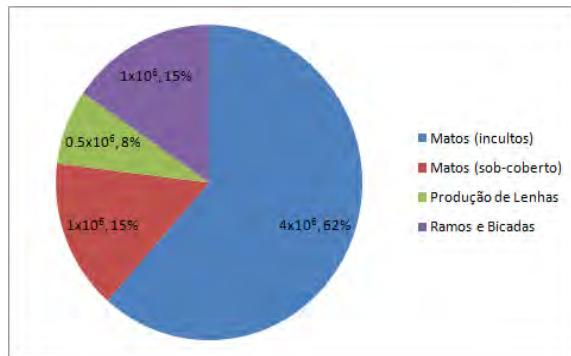


Figura 1.1 - Produção da biomassa florestal em ton/ano em Portugal (Fonte: Gonçalves et al., 2002).

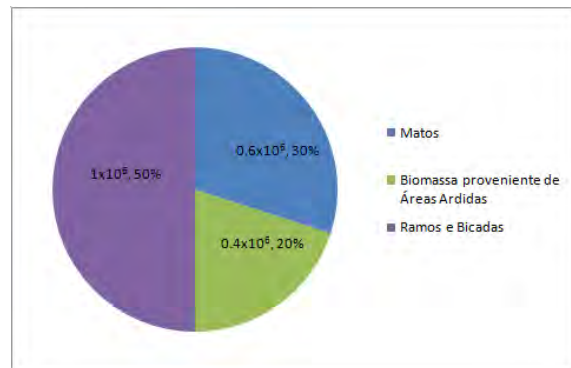


Figura 1.2 - Disponibilidade potencial da biomassa florestal em ton/ano em Portugal (Fonte: Gonçalves et al., 2002).

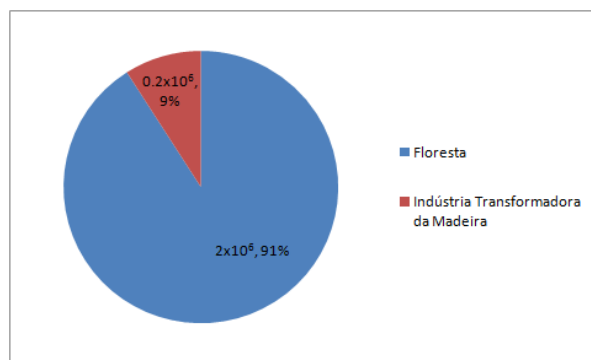


Figura 1.3 - Potencial disponível de resíduos da floresta e da transformação da madeira (ton/ano), para produção de energia (Fonte: Gonçalves et al., 2002).

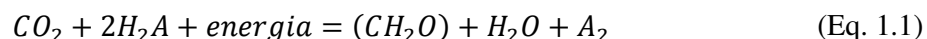
No que diz respeito à produção da biomassa florestal em território português verifica-se que os matos cobrem 77% do total produzido, seguindo-se ramos e bicadas e sendo a produção de lenha a de menor proveito (8%) (Figura 1.1). A disponibilidade da biomassa em Portugal tem uma distribuição como mostra a Figura 1.2. A maioria da disponibilidade corresponde aos ramos e bicadas (50%), seguindo-se os matos (30%) e por último da biomassa proveniente de áreas ardidas (20). A Figura 1.3 mostra que a floresta apresenta uma maior disponibilidade de biomassa (91%) para produção de energia do que a indústria da transformação da madeira (9%).

1.1.2 ORIGEM E COMPONENTES DA BIOMASSA

A biomassa é dos recursos mais preciosos e versáteis da Terra, pois resulta da conversão do CO₂ no ar atmosférico, com a água e a luz solar, através da fotossíntese. Tipicamente a fotossíntese converte menos de 1% da luz solar disponível para armazenamento em energia química. A energia solar através da fotossíntese é armazenada nas ligações químicas dos componentes da biomassa. Se a biomassa é processada de forma eficiente, quer química ou biológica, pode extrair a energia armazenada nas ligações químicas e os subsequentes produtos combinados com o oxigénio. O carbono é oxidado para produzir CO₂ e água. O processo é cíclico, pois o CO₂ torna-se então disponível para produzir nova biomassa (McKendry, 2002a).

A fotossíntese é um processo pelo qual a clorofila contida nos organismos capta energia na forma de luz e converte-a em energia química, fixando o carbono por redução do dióxido de carbono. A fixação ou a redução do dióxido de carbono é um processo que ocorre na presença ou ausência da luz. Embora algumas das etapas da fotossíntese ainda não sejam completamente esclarecidas, o conjunto das equações fotossintéticas são conhecidas desde o século XIX.

A equação química global para a fotossíntese é traduzida por (McKendry, 2002a):



Em que H₂A representa um composto que pode ser oxidado, ou seja, a partir do qual electrões podem ser removidos e CH₂O é a formula geral para os hidratos de carbono

incorporados pela biomassa. Na grande maioria H_2A é água (H_2O) e A_2 é de oxigénio (O_2), no entanto em algumas bactérias fotossintéticas H_2A é sulfureto de hidrogénio (H_2S).

A fotossíntese consiste em duas fases. Na primeira fase é considerada uma série de reacções que dependem da presença de luz e não dependem da temperatura. A sua taxa pode ser aumentada através do aumento da intensidade luminosa (dentro de certos limites), mas não através do aumento da temperatura. A segunda fase é precisamente o contrário. As reacções apenas ocorrem na ausência de luz e dependem da temperatura. A sua taxa pode ser aumentada através do aumento da temperatura (dentro de certos limites), mas não através do aumento da intensidade luminosa (McKendry, 2002a).

Os componentes da biomassa incluem celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos. As duas grandes categorias dos hidratos de carbono que têm maior valor mássico na constituição da biomassa, são a celulose e a hemicelulose (exemplos na Tabela 1-2) comparando com a lenhina (terceira grande categoria) e os outros componentes (Dermibas, 2009).

Tabela 1-2 - Diferentes tipos de biomassa e os seus diferentes componentes, (percentagem mássica em base seca sem cinzas)

	Celulose	Hemicelulose	Lenhina	Outros componentes
Pellets de madeira exótica ^[*]	45.74	22.57	22.90	8.79
Pellets de resíduos florestais ^[*]	51.10	16.79	27.40	4.71
Pellets de casca de pinheiro ^[*]	47.88	18.17	23.71	10.24
Resíduos de serrações ^[*]	44.21	19.85	21.94	14.00
Folhas de milho ^[+]	51.20	30.70	14.40	3.70
Casca da azeitona ^[+]	24.00	23.60	48.40	4.00

^[*] - Referido em Dias, 2002.

^[+] - Referido em Dermibas, 1997.

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polímero de cadeia longa composto de um só monómero (glicose), classificado como polissacarídeo ou hidrato de carbono. Representa um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, 40-50% do peso da planta, havendo no entanto excepções (McKendry, 2002a).

A segunda espécie química principal é a hemicelulose e ao contrário da celulose esta é composta por diferentes unidades de monossacarídeos. A hemicelulose pode ser linear ou ramificada, possui um peso molecular relativamente baixo e tem ramificações curtas e amorfas, permitindo a solubilidade parcial na água (Dermibas, 2009). A fracção da hemicelulose representa 20-40% do peso da planta (McKendry, 2002a).

Por fim, a lenhina, um polímero irregular (não-açúcar), é uma parte integrante da parede celular das plantas, representa 15 a 30% da massa seca e tem um grande peso molecular ($C_{40}H_{44}O_6$, composição aproximada). A lenhina desempenha um papel muito importante na condução de água nos caules das plantas. Os componentes polissacarídeos das paredes celulares das plantas são altamente permeáveis (hemofílicos) enquanto a lenhina é mais hidrofóbica. A intersecção dos polissacarídeos e da lenhina é um obstáculo para a absorção da água da parede celular. Assim, a lenhina torna possível, para as plantas vasculares, formar sistemas que conduzem água de forma eficiente (Dermibas, 2009) ligando raízes com folhas, e protegendo as plantas contra a sua degradação.

Além dos componentes referidos, a biomassa é ainda constituída por lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos orgânicos (terpedos e fenóis). A concentração de cada componente depende da espécie, tipo de tecido, estado de crescimento e condições de crescimento.

1.1.3 PROPRIEDADES DA BIOMASSA COMO COMBUSTÍVEL

As propriedades da biomassa determinam a escolha do seu processo de conversão, bem como as possíveis dificuldades que nele podem surgir. Igualmente, a escolha da biomassa, para um processo de combustão, é influenciada pela forma em que a energia é necessária e é a interacção entre estes dois aspectos que permite a flexibilidade na utilização da biomassa como uma fonte de energia.

McKendry (2002a) refere que as principais propriedades de interesse durante a transformação da biomassa como fonte de energia dizem respeito a:

- Humidade (intrínseca e extrínseca);
- Poder calorífico;
- Carbono fixo e voláteis;

- Cinzas;
- Razão celulose/lenhina;
- Massa volúmica.

Para os processos de conversão de biomassa seca, as primeiras cinco propriedades são de interesse, enquanto, para os processos de conversão da biomassa húmida, a primeira e a penúltima propriedade são as mais relevantes. A quantificação destas propriedades para as diferentes categorias de biomassa é discutida nos pontos seguintes.

1.1.3.1 HUMIDADE

A humidade da biomassa pode ser classificada em duas formas: humidade intrínseca e humidade extrínseca. A primeira corresponde à humidade presente no material sem a influência de efeitos meteorológicos, enquanto a humidade extrínseca é influenciada pelas condições meteorológicas e prevalece mesmo durante a recolha da biomassa. Na prática é a humidade extrínseca relativamente à intrínseca a que requer maior inquietação (McKendry, 2002a).

Esta propriedade da biomassa pode variar numa grande escala, 0-90% (Gonçalves et al. 2002), influenciando a combustão e o volume do gás combustível produzido por unidade de energia. Altos teores de humidade podem causar problemas de ignição e reduzir a temperatura de combustão afectando, por sua vez, a qualidade de combustão (Dermibas, 2004).

1.1.3.2 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico de um combustível é um indicador da energia química que lhe está associada, tendo como referência um padrão (McKendry, 2002a). Esse padrão envolve a temperatura, o estado de água (vapor ou líquido) e os produtos de combustão (CO_2 , H_2O , ...). A energia química do combustível é dada pelo poder calorífico do combustível em unidades de energia (J) por quantidade de matéria (kg).

A humidade que está sempre presente na biomassa e é libertada na secagem, ou seja, no início da combustão, implica que parte do calor que é libertado durante as reacções químicas é absorvido pelo processo de evaporação. Por esse motivo, o poder calorífico

inferior e superior (PCI e PCS) diminui à medida que o teor de humidade na biomassa aumenta (Figura 1.4).

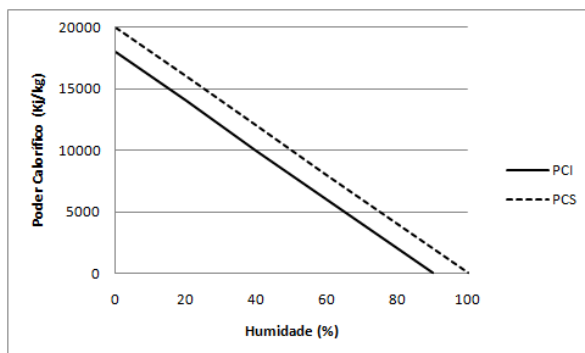


Figura 1.4 - Poder calorífico da biomassa (PCI e PCS) em função o teor de humidade (Fonte: Gonçalves et al., 2002).

Como mostra a Figura 1.4 o PCS e PCI são máximos quando a humidade é zero e diminui à medida que a humidade vai aumentando. Segundo McKendry (2002a) o máximo admissível de humidade presente na biomassa é de 55% uma vez que acima deste valor é libertada uma quantidade insuficiente de energia para satisfazer as necessidades do aquecimento dos reagentes e da evaporação da água. De um modo geral verifica-se que é necessária uma fonte de combustível extra quando a humidade da biomassa é superior a 50-55% (base húmida), verificando-se uma emissão muito maior de CO e outros produtos de combustão incompleta.

1.1.3.3 CARBONO FIXO E VOLÁTEIS

Durante o processo termoquímico a energia presente na biomassa é armazenada em duas formas distintas: carbono fixo e matéria volátil. O teor de carbono fixo é a massa de sólidos restantes após a libertação de voláteis, excluindo as cinzas e humidade. A matéria volátil refere-se à parte da biomassa que é libertada como um gás por aquecimento, incluindo a humidade.

Existem testes laboratoriais que são utilizados para determinar o teor da matéria volátil assim como o carbono fixo presente na biomassa. A análise imediata de um combustível tem como base o teor da matéria volátil, as cinzas e a humidade sendo o teor de carbono

fixo determinado por diferença. A Tabela 1-3 apresenta a análise imediata de alguns tipos de biomassa.

Tabela 1-3 - Análise imediata de alguns tipos de biomassa em base tal e qual (%).

Biomassa	Humidade intrínseca	Voláteis	Carbono fixo	Cinzas
Pellets madeiras exóticas^[*]	6.80	74.80	17.72	0.68
Pellets de resíduos florestais^[*]	7.10	78.10	14.52	0.28
Pellets de casca de pinheiro^[*]	9.30	73.70	16.62	0.38
Resíduos de serrações^[*]	8.30	n.r. ^[1]	-	0.49
Casca do pinhão^[+]	10.30	69.20	19.40	1.10
Casca da azeitona^[+]	13.10	56.30	26.20	4.40

^[*] - Referido em Dias, 2002.

^[+] - Referido em Scala et al., 2006.

^[1] - Análise não realizada

A análise elementar é feita para mostrar quais os elementos constituintes da biomassa e a sua proporção. Na Tabela 1-4 é possível verificar uma análise elementar, a diferentes tipos de biomassa, no que diz respeito ao carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio (determinado por diferença).

Tabela 1-4 - Análise elementar para alguns tipos de biomassa em base seca sem cinzas (bssc) (%).

Material	C	H	N	S	O
Pellets madeiras exóticas^[*]	46.60	6.40	1.60	<0.30	45.10
Pellets de resíduos florestais^[*]	47.20	6.30	<0.30	<0.30	45.90
Pellets de casca de pinheiro^[*]	47.30	6.20	<0.30	<0.30	45.90
Resíduos de serrações^[*]	46.4	6.60	0.30	<0.30	46.40
Casca do pinhão^[+]	48.90	6.20	0.20	-	44.70
Casca da azeitona^[+]	54.60	5.80	1.30	-	38.30

^[*] - Referido em Dias, 2002.

^[+] - Referido em Scala et al., 2006.

O conhecimento da matéria volátil e do teor do carbono fixo presente na biomassa facilita a escolha desta quando se trata de a usar como fonte de energia.

Uma forma útil de comparar biomassa e combustíveis fósseis (por exemplo: carvão) é, em termos de razão O-C e H-C. Esta comparação mostra claramente que uma maior proporção de oxigénio e hidrogénio, em comparação com o carbono, reduz o valor energético de um combustível, devido à menor energia contida nas ligações de C-O e do C-H, do que em ligações de C-C (McKendry, 2002a).

1.1.3.4 CINZAS

Os resíduos sólidos incluem na sua composição materiais inertes que não são destruídos durante o processo de combustão. A esses resíduos dá-se o nome de cinzas.

A presença de cinzas impõe várias tensões técnicas e económicas na operação de tratamento termoquímico de resíduos e para minimizar essas pressões são necessários equipamentos com elevados custos de aquisição e manutenção, para remover as cinzas e escórias do sistema de combustão.

As cinzas constituem uma corrente material que sai do reactor de combustão e para a qual é necessário encontrar um destino final implicando um custo de operação contínuo para transporte e deposição do material. Devido às suas propriedades serem muito variáveis, por vezes, apresenta pouca compatibilidade com futuras utilizações (por exemplo, na indústria do cimento). As cinzas com menores dimensões, cinzas volantes, apresentam elevadas concentrações de elementos tóxicos, como o chumbo (Pb), o níquel (Ni), e o mercúrio (Hg), assim como elementos que são tóxicos e cancerígenos tais como o cádmio (Cd), o crómio (Cr) e o arsénio (As) (Tarelho, 2008).

A Tabela 1-5 apresenta intervalos dos diferentes metais que podem constituir as cinzas. Verifica-se que do ponto de vista dos compostos presentes na ordem da percentagem do CaO, Fe₂O₃ e Al₂O₃ a composição da cinza aproxima-se da de um solo, e como tal não apresenta problemas de deposição final, no entanto os metais pesados nas cinzas (por exemplo, CuO, PbO e ZnO) já apresentam problemas de deposição.

A energia disponível do combustível varia proporcionalmente com a quantidade de cinzas presentes na biomassa.

Tabela 1-5 - Intervalo dos diferentes metais que constituem as cinzas (Fonte: Niessen, 2002).

Composto	% massa	Composto	% massa
SiO ₂	40-50	Na ₂ O	3-6
Al ₂ O ₃	5-15	SO ₃	0.5-1.5
TiO ₂	0.75-1.5	P ₂ O ₅	0.5-0.75
Fe ₂ O ₃	12-25	CuO	0.06-0.15
CaO	8-15	PbO	0.04-0.22
MgO	1-2	ZnO	0.12-0.22
K ₂ O	0.75-1.5		

O elevado teor em compostos alcalinos presentes nas cinzas durante a combustão poderá formar compostos com baixo ponto de fusão. Estes compostos poderão formar aglomerados no leito constituídos por cinza e areia ligados após a fusão, podendo levar a problemas no funcionamento de sistemas de leito fluidizado (Khan et al., 2009), tais como a desfluidização no leito.

Os riscos associados às cinzas são muitas vezes objecto de importante preocupação para o público e agências do ambiente, o que pode constituir um impedimento à viabilização de um projecto.

1.1.3.5 RAZÃO CELULOSE/LENHINA

As proporções de celulose e lenhina na biomassa são mais importantes nos processos de conversão bioquímica. A biodegradabilidade da celulose é maior que a da lenhina, por isso quanto mais elevado for a razão celulose/lenhina maior é a conversão bioquímica. Este factor é determinante na selecção de espécies de biomassa para o processamento bioquímico (McKendry, 2002a).

1.1.3.6 MASSA VOLÚMICA

A massa volúmica a granel das partículas sólidas corresponde à massa das partículas por unidade de volume do leito. É normalmente menor do que a massa volúmica verdadeira das partículas sólidas porque no volume do leito está incluído o volume do vazio entre as partículas. A massa volúmica a granel depende do tamanho e da forma das partículas e da massa da partícula sólida.

De acordo com a definição, a massa volúmica a granel das partículas sólidas, ρ_b , pode ser calculada a partir da Eq. 1.2.

$$\rho_b = \frac{m_b}{V} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

De um modo grosseiro as partículas sólidas podem ser classificadas de acordo com a massa volúmica a granel:

- Baixa massa volúmica $\rho_b < 600 \text{ kg/m}^3$,
- Alta massa volúmica $600 \text{ kg/m}^3 < \rho_b$

Existem na literatura alguns estudos que referem diferentes tipos de combustível e respectiva massa volúmica com a indicação de uma propriedade que é importante neste contexto que é o teor de humidade (Tabela 1-6).

Tabela 1-6 - Diferentes tipos de combustíveis e respectiva massa volúmica a granel.

Tipo de combustível	Massa volúmica (kg/m³ btq)	Teor de humidade (%)	Referência
briquetts de palha	450-650	10.0-15.0	Werther et al., 2000
<i>Softwood</i>	350	50.0	Loo et al., 2008
<i>Hardwood</i>	450	50.0	Loo et al., 2008
Pellets de madeira	600	10.0	Loo et al., 2008
Carvão	560-600	-	Khan et al., 2009
Carvão betuminoso	800-900	-	Khan et al., 2009

1.1.4 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA

A biomassa pode ser convertida em formas úteis de energia usando diferentes processos. Os factores que influenciam a escolha do processo de conversão são o tipo de biomassa, os requisitos finais de utilização da energia produzida, as normas ambientais e as condições económicas. Em muitas situações é a forma em que a energia será utilizada que determina o processo, seguido pelos tipos disponíveis e as quantidades de biomassa (Mckendry, 2002b).

Geralmente, os processos de conversão de biomassa são subdivididos em duas principais tecnologias de conversão (Figura 1.5): i) tecnologia de conversão termoquímica adequada para biomassa com baixo teor de humidade (por exemplo: resíduos provenientes da transformação da madeira...) e ii) tecnologia de conversão bioquímica adequada à biomassa com alto teor de humidade (por exemplo: resíduos alimentares ...) (Ferreira et al., 2009).

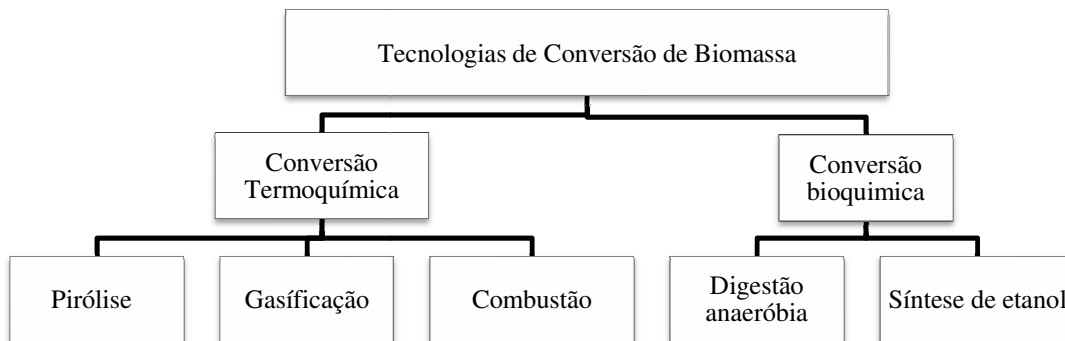


Figura 1.5 - Classificação das tecnologias de conversão da biomassa

As tecnologias de conversão de biomassa incluem uma variedade de fontes e opções de conversão desde a produção de calor, electricidade até aos combustíveis. Com estes desenvolvimentos tecnológicos é mais acessível, nos dias de hoje, países desenvolvidos atingirem os objectivos estipulados a fim de reduzirem a sua dependência dos combustíveis fósseis.

Na Tabela 1-7 são apresentados os principais parâmetros que distinguem os diferentes processos de conversão termoquímica:

Tabela 1-7 - Principais parâmetros que distinguem os diferentes processos de conversão termoquímica para a biomassa.

	Pirólise ^[*]			Combustão ^[+]	Gasificação ^[■]
	Convencional	Rápida	Flash		
Temperatura (K)	550-950	850-1250	1050-1300	1073-1273	975-1225
Taxa de aquecimento (K/s)	0.1 - 1	10-200	>1000	100	300-500
Tamanho da partícula (mm)	5-50	<1	<0.2	-	-
Tempo de residência dos sólidos (s)	450-550	0.5-10	<0.5	-	0.5-2.0
Agente oxidante (kg/s)		-		Oxigénio	Ar, O ₂ , H ₂ O
Produtos gerados (kg/s)	Carbonizado, alcatrões e gases			Gases (CO ₂ , H ₂ O, e outras espécies minoritárias), carbonizado e cinzas.	Gases (CO ₂ , H ₂ O, CO, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ e outras espécies minoritárias), carbonizado, cinzas e escórias.

^[*] Referido em Dermibas e Arin, 2002.

^[+] Referido em McKendry (2002b).

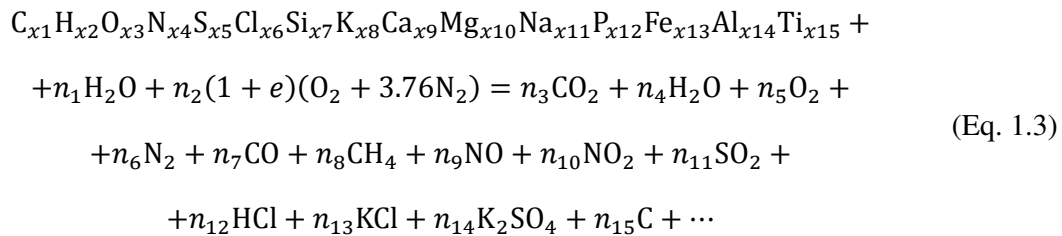
^[■] Referido em Balat, 2008.

A combustão, como já foi referido anteriormente, é uma conversão termoquímica e sendo a que mais importância tem neste documento e antes de passar para a análise detalhada da combustão de uma partícula em leito fluidizado (Capítulo 2) é feita de seguida um breve estudo sobre a combustão da biomassa.

1.1.4.1 COMBUSTÃO DA BIOMASSA

A combustão é um fenómeno complexo que envolve simultaneamente transferência de calor e massa, reacções químicas bem como caudais de comburentes e de combustível.

A reacção global para a combustão de biomassa com o ar atmosférico toma a seguinte forma, onde o primeiro reagente é a biomassa como combustível (Jenkins *et al.*, 1998):



Os quinze elementos que se encontram na fórmula empírica da biomassa não são os suficientes para tornar a fórmula completa. Existem muitos mais, alguns dos quais são importantes na reacção de combustão da biomassa. Os metais pesados, por exemplo, têm uma forte influência sobre as cinzas, mas não estão incluídos na fórmula acima.

O segundo reagente (H₂O) exprime a humidade no combustível, que pode ser muito variável. Se estiverem presente elevados teores de humidade haverá problemas de ignição, como já foi referido em 1.1.3.1.

O terceiro termo representa o ar de combustão, embora seja apenas uma simplificação, representa uma mistura de oxigénio com azoto em relação ao volume de 21% para 79%. O ar de combustão inclui muitos mais constituintes, mas estes, em análise grosseira, não são tão importantes no processo de combustão. No entanto, é de salientar que a presença de certos gases em concentrações muito baixas têm impacto sobre as propriedades radioactivas da atmosfera (Jenkins *et al.*, 1998).

Os produtos da reacção são de enorme complexidade. Os principais produtos (CO_2 , H_2O) aparecem em primeiro lugar, mas há uma série de produtos que não deixam de ser também importantes para o êxito da combustão da biomassa tais como os poluentes atmosféricos (CO , hidrocarbonetos, óxidos de azoto e enxofre, entre outros) bem como reacções inorgânicas entre espécies nas paredes do reactor.

As concentrações de cada componente variam de acordo com a espécie, com o tipo de tecido vegetal, com as etapas e as condições de crescimento. O principal constituinte da biomassa é o carbono, que corresponde a 30-60% em bssc. Dos componentes orgânicos o hidrogénio é o terceiro maior constituinte e corresponde normalmente a 5 ou 6% em bssc (Tabela 1-4). Azoto, enxofre, cloro podem ser encontradas em quantidades inferiores a 1% em bssc, no entanto há excepções (Jenkins et al., 1998).

1.2 TECNOLOGIAS DE COMBUSTÃO

Nos dias de hoje são usados diferentes tipos de tecnologias de combustão, desde reactores descontínuos a reactores contínuos. Neste trabalho é feito um estudo dos reactores contínuos mais propriamente de leito fluidizado, no entanto, será feita uma pequena análise aos restantes incluídos no tipo contínuos (forno rotativo e grelhas).

1.2.1 FORNO ROTATIVO

O sistema de forno rotativo é um sistema muito versátil utilizado para queimar resíduos sólidos numa variedade de formas: em bruto, reservatórios, granuladas, lamas, pastas ...

O sistema de forno rotativo (Figura 1.6) é constituído por um alimentador, um injector de ar, o próprio forno (cilindro em aço refractário suportado em dois ou mais (de preferência dois) apoios), uma câmara de pós combustão (*afterburner*), um sistema de colector de cinzas e um sistema de tratamento de gases. O forno rotativo consiste somente num suporte para aceitar, mover e misturar os resíduos. Estes são carregados na extremidade do forno no mesmo ponto em que podem ser utilizados queimadores auxiliares para fornecerem a energia necessária ao processo (Tarelho, 2008).

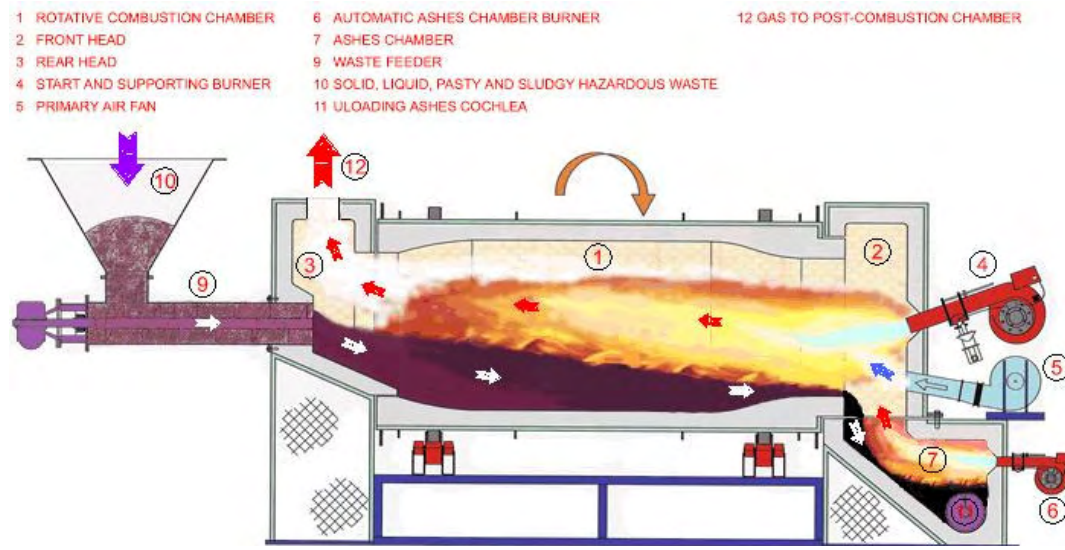


Figura 1.6 - Esquema de um sistema de combustão em forno rotativo operando em contra corrente (Fonte: www.jeag.com)

O processo de combustão num forno rotativo é em larga escala realizado em condições de deficiência de oxigénio e de mistura relativamente fraca no espaço acima do leito de combustão, pois não existe introdução de ar ao longo do comprimento do forno. Os gases de combustão são muitas vezes estratificados: deficitários em oxigénio e a alta temperatura ao longo do topo do forno, e mais frios e ricos em oxigénio junto ao leito de combustão.

O sentido do escoamento dos sólidos e gases, num forno rotativo pode ser em modo de co-corrente (o mais utilizado) ou contra corrente. Quando opera em co-corrente o gás escoar-se no mesmo sentido dos sólidos. Os voláteis são libertados da zona de alimentação do resíduo e o tempo de residência desses gases no forno será muito superior ao observado caso o sistema operasse em contra-corrente. Quando é referido que o sistema do forno rotativo opera em contra-corrente (Figura 1.6) quer dizer que o gás escoar-se em sentido oposto ao dos sólidos, os queimadores são colocados na frente do forno, ou seja na face do forno de onde vem o ar ou gases de combustão e o resíduo é introduzido no final do forno, na face oposta à localização dos queimadores. Este tipo de configuração é utilizado quando o resíduo é uma pasta, ou apresenta pelo menos 30% (em massa) de conteúdo em água (Tarelho, 2008).

1.2.2 GRELHAS

As grelhas são um sistema de combustão bastante utilizado para combustíveis sólidos e actualmente são usados na combustão da biomassa.

A Figura 1.7 mostra um sistema de combustão em grelhas e este sistema de combustão é constituído por quatro elementos chave: um sistema de alimentação do combustível, um conjunto de grades, uma entrada de ar secundário e um sistema de descarga de cinzas.

A grelha, que está no fundo da câmara de combustão tem duas funções principais: transporte longitudinal do combustível e a distribuição do ar primário entrando por baixo da grelha. A grelha pode ser refrigerada com ar ou água. Quando é refrigerada com água exige pouco ar para arrefecer (o ar primário limita-se à exigência necessária para a combustão) e é flexível com o uso de um avançado sistema de ar secundário (Yin et al. 2008).

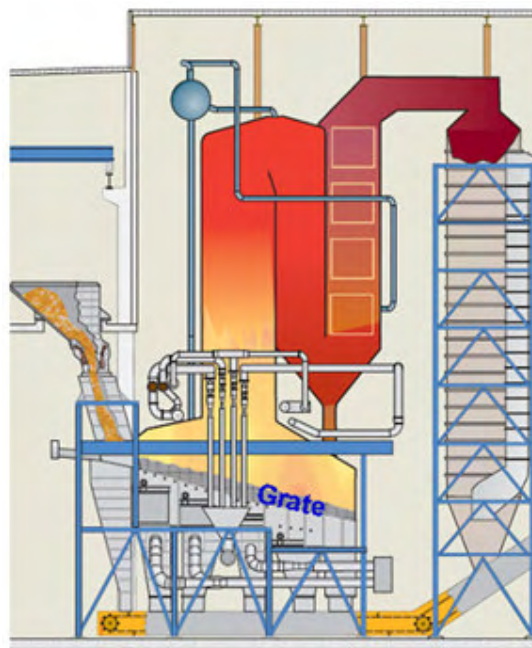


Figura 1.7 - Típica estrutura de um sistema de grelhas (grelha recíproca para a queima de RSU) (Fonte: Yin et al. 2008).

Existem muitos tipos diferentes de grelha, cada uma das quais com as suas características próprias (Tarelho, 2008). Existem grelhas estacionárias e grelhas mecânicas que operam por carga ou continuamente.

As grelhas estacionárias não se movem. O combustível, devido à gravidade, desliza pela grelha e sofre combustão. O grau de inclinação é uma característica importante neste tipo de grelhas. As desvantagens estão no controle difícil do processo de combustão e no risco de avalanche do combustível dentro do reactor.

Nas grelhas móveis o combustível é alimentado num dos lados da grelha. Este tipo de sistema transporta o resíduo em combustão desde o local de alimentação e ao longo da câmara de combustão até ao colector de cinzas. Neste tipo de grelhas, comparando com a anterior, há um melhor controlo e um aumento na eficiência de conversão de carbono (devido à pequena camada de combustível na grelha). Uma vez que este tipo de grelha não promove a mistura do combustível à medida que o transporta, o reactor equipado com este tipo de sistema apresenta normalmente 2, 3 ou mais grelhas em cascata.

A grelha recíproca é também uma grelha móvel que transporta o combustível ou com movimentos descendentes ou ascendentes ou alternativos provocando a combustão do resíduo à medida que se vai deslocando até ao colector de cinzas.

A grelha vibratória é actualmente um sistema pouco usado. Esta grelha devido ao seu movimento espalha o combustível de forma uniforme. Comparando com os restantes sistemas de grelhas mecânicas esta tem menos peças móveis diminuindo assim a sua manutenção.

1.2.3 LEITO FLUIDIZADO

A tecnologia de queima em leito fluidizado é considerada uma tecnologia limpa, tendo tido um forte desenvolvimento com a crise energética da década de 1970. O interesse manifestado por esta tecnologia após os anos 70 teve a ver com a necessidade de queimar combustíveis de menor qualidade, e por isso mais poluentes, sendo que com a queima em leito fluidizado as emissões eram mantidas dentro dos valores aceitáveis. Antes disso, esta técnica foi usada nos países escandinavos para queima de resíduos de madeira, entre

outros. Trata-se de uma técnica que permite queimar combustíveis ditos de menor qualidade (por possuírem elevado teor de humidade, grande heterogeneidade e substâncias poluentes) com elevada eficiência e baixo nível de emissões poluentes (Moreira, N. 2008).

Um reactor de leito fluidizado é um reactor heterogéneo em que existem duas regiões principais: (i) na primeira região há uma elevada concentração de sólidos em suspensão num fluido gasoso ascendente, constituindo o leito fluidizado; (ii) na segunda região há uma pequena concentração de sólidos, designada por *freeboard* ocupando normalmente a maior parte do reactor.

Do ponto de vista hidrodinâmico, o leito fluidizado pode ser operado em diferentes regimes. Quando um fluido (líquido ou gás) passa a baixa velocidade no sentido ascendente através de um leito de partículas finas, assente numa placa distribuidora, o fluido apenas ocupa os espaços vazios existentes entre as partículas e o leito denomina-se por fixo, como ilustra a Figura 1.8 (a). Com o aumento gradual do caudal de fluido dá-se o início da fluidização. O leito vai-se expandindo, aumentando a sua porosidade reagindo assim ao aumento do atrito entre partículas e fluido. O início da fluidização dá-se quando as partículas são suportadas pela corrente de fluido e nestas condições o leito diz-se estar em fluidização incipiente ou mínima fluidização (Figura 1.8 (b)). Ao aumentar ainda mais o caudal acima da mínima fluidização leva a grandes perturbações e instabilidades no leito. Nessas condições ocorre bolhas resultantes do excesso de gás relativamente ao necessário à fluidização; bolhas essas que se podem agregar, podendo por vezes ocupar a quase totalidade do diâmetro do leito. Criam-se também caminhos preferenciais para o escoamento do gás. Neste regime o leito passa a denominar-se borbulhante (Figura 1.8 (c)) (Kunii & Levenspiel, 1991). À medida que o caudal aumenta a superfície do leito deixa de ser perfeitamente definida e em vez de bolhas observam-se movimentos turbulentos de agregados de partículas e espaços vazios de várias formas e tamanhos que correspondem ao gás (Figura 1.8 (d)).

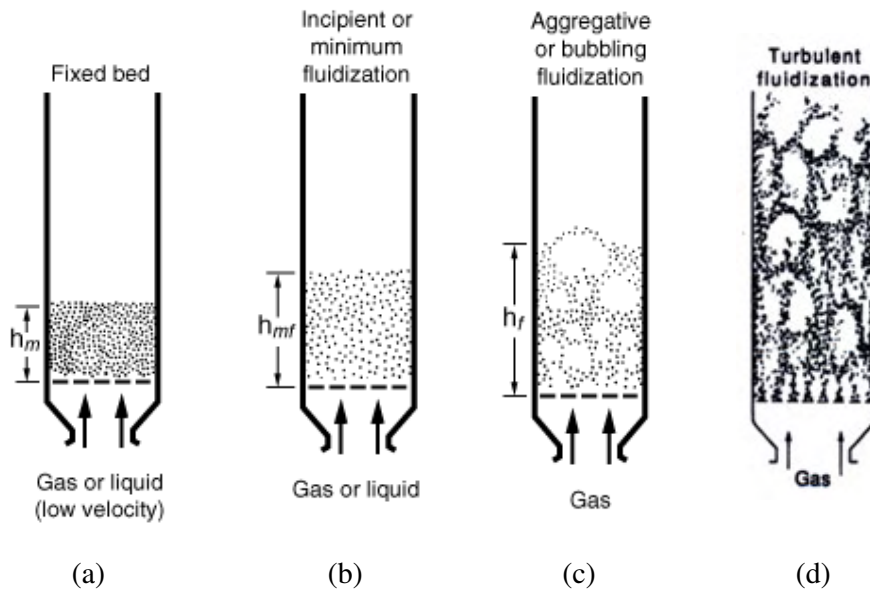


Figura 1.8 - Comportamento hidrodinâmico de um leito de partículas suspensas numa corrente gasosa ascendente, (a) leito fixo; (b) Mínima fluidização; (c) Leito borbulhante; (d) fluidização turbulenta (Fonte: Kunni & Levenspiel, 1991).

O comportamento hidrodinâmico do leito fluidizado está dependente do regime de fluidização praticado, o qual é fundamentalmente ditado pelo equilíbrio de forças estabelecido para as partículas do leito suspensas no gás de fluidização. É importante referir que o comportamento hidrodinâmico de um reactor deste género não é de todo fácil de modelizar matematicamente.

A combustão em leito fluidizado tem sido demonstrada tanto em grande escala como para satisfazer as necessidades técnicas de processos de co-combustão, devido às suas inerentes vantagens (maior flexibilidade, elevada eficiência e baixo impacte ambiental) sobre os sistemas convencionais (Khan et al., 2009). De uma forma sintetizada as vantagens da combustão de biomassa em leito fluidizado são (Werther et al., 2000):

- Uma distribuição de temperatura uniforme no reactor, devido à rápida mistura de sólidos no reactor, permitindo que a operação seja controlada de forma simples e fiável;
- Taxas de transferência de calor e de massa entre o gás e as partículas são elevadas quando comparadas com outros reactores;

- Capacidade de lidar com uma vasta gama de combustíveis com diferentes tamanhos, formas, teores de humidade e poder calorífico;
- A operação de combustão é estável a baixas temperaturas (cerca de 800°C).

De igual modo, esta tecnologia de combustão também apresenta algumas desvantagens, ou seja:

- Requer um sistema de separação gás-sólido altamente eficiente (multi-ciclones e precipitadores electrostáticos) especialmente para a biomassa em resultado da elevada concentração de partículas nos gases de combustão;
- Elevadas taxas de erosão nas caldeiras devido à abrasão provocada pelas partículas do leito;
- Dificuldade acrescida na fluidização devido à aglomeração de materiais no leito;
- Mistura rápida dos sólidos no leito conduz a que os tempos de residência das diferentes partículas no reactor não sejam uniformes diminuindo assim a taxa de conversão;
- Para operações não catalíticas de altas temperaturas, a aglomeração e a sinterização das partículas finas podem exigir uma redução na temperatura de funcionamento, assim como a redução das reacções.

1.3 OBJECTIVO

O principal objectivo deste trabalho centra-se em localizar a zona da libertação e da combustão da matéria volátil da biomassa ao longo do reactor de leito fluidizado. Para tal, foi desenvolvido um modelo de balanço mássico para se poder prever o que acontece às diferentes espécies voláteis no reactor de leito fluidizado.

2 COMBUSTÃO DE BIOMASSA EM LEITO FLUIDIZADO

O desenvolvimento da tecnologia de combustão em leito fluidizado tornou-se uma das opções mais promissoras de conversão de energia devido ao aumento constante do preço dos combustíveis fósseis, problemas de aquecimento global entre outros.

A tecnologia de leito fluidizado é geralmente a melhor opção de operação para converter a biomassa em energia térmica devido à sua flexibilidade e à possibilidade de alcançar uma operação eficiente e limpa. A biomassa geralmente tem uma maior percentagem de voláteis e de humidade, uma estrutura mais porosa e frágil, uma menor densidade e uma reactividade muito mais intrínseca que os combustíveis fósseis sólidos como o carvão.

As diferentes fases da combustão de biomassa em leito fluidizado são as mesmas que as dos combustíveis fósseis. Surgem diferenças nestes combustíveis por causa dos diferentes produtos e suas propriedades físicas que determinam a maior ou menor relevância dessas fases.

A fim de compreender a combustão da biomassa é importante compreender as particularidades da biomassa que determinam o seu comportamento enquanto combustível. Entre elas destacam-se a facilidade de secagem, a baixa temperatura de ignição, o elevado teor em voláteis (Werther et al., 2000). No entanto, existem particularidades da biomassa que irão limitar a eficiência da sua combustão como por exemplo o teor de humidade, a densidade e a heterogeneidade do material.

A maior parte do que se sabe hoje sobre processos básicos da combustão, como por exemplo, aquecimento da partícula, ignição, desvolatilização, combustão dos voláteis e oxidação do carbonizado cresceu a partir de estudos feitos sobre a queima de pequenas quantidades de partículas de carvão em escoamentos laminares. Numerosos estudos tais como Saastamoinen e Richard (1996), Werther e Ogada (1999), Yaman (2004), Basu (2006), entre outros, indicam que a conversão termoquímica da biomassa é muito semelhante à do carvão, embora a quantidade do carbonizado seja significativamente menor.

No processo de combustão, o curso da reacção é determinado por três variáveis fundamentais (3 T's): a temperatura, o aumento do tempo de residência e a turbulência. A

temperatura afecta a cinética das reacções pois as constantes de velocidade das reacções aumentam exponencialmente com a temperatura (lei de Arrhenius). O aumento da temperatura faz aumentar a velocidade das reacções químicas, permitindo operar com menores tempos de residência. Contudo, as temperaturas elevadas reduzem o tempo de vida dos equipamentos, provocando a degradação dos isolamentos e a fusão das cinzas, aumenta as perdas de calor e por outro lado a diminuição da temperatura exige um aumento do tempo de residência. O aumento do tempo de residência a que os reagentes são sujeitos fazem aumentar o respectivo grau de conversão em produtos, ou seja, aumenta as oportunidades das reacções de combustão. A turbulência a que o efluente é sujeito é essencial quer para assegurar uma efectiva mistura do comburente (oxigénio) com o combustível, quer para assegurar uma boa distribuição da temperatura e dos radicais que são produzidos e necessários a um bom andamento da reacção de combustão. A turbulência promove a mistura do oxigénio com o material em combustão aumentando a velocidade das reacções de combustão. O aumento da turbulência está normalmente associada a um aumento da perda e portanto também maiores necessidades de ventilação (Tarelho, 2008). Estas três variáveis têm ainda um significado económico e, consequentemente a sua optimização é de extrema importância.

Para uma melhor compreensão do processo de combustão de biomassa em leito fluidizado é feito de seguida o estudo das diferentes fases a que uma partícula de biomassa se sujeita no processo de combustão. Quais as diferentes fases por que passa, quais os voláteis que se formam na fase da pirólise e onde são libertados, quais as reacções de oxidação dos voláteis e quais as emissões de poluentes que acarreta.

2.1 COMBUSTÃO DE UMA PARTÍCULA DE BIOMASSA

O processo de combustão duma partícula de biomassa envolve um conjunto de fases (fase de aquecimento e secagem, fase da pirólise e fase da oxidação), que podem ocorrer em simultâneo ou de forma sequencial.

Na literatura é possível encontrar alguns estudos que apesar de serem consistentes com as fases que foram referidas anteriormente algumas divergem entre si. Por exemplo Basu (2006) considera que a combustão se processa em 4 processos distintos: aquecimento e

secagem, desvolatilização e combustão dos voláteis, diminuição do tamanho da partícula e fragmentação primária e ainda combustão do carbonizado e fragmentação secundária. Há no entanto outros autores como por exemplo Jung e Stanmore (1980), Lee e Diehl (1981), Simmons e Ragland (1985) que consideram que o aquecimento da partícula ocorre em simultâneo com a desvolatilização, seguindo-se as outras fases sequencialmente.

De seguida será descrito detalhadamente cada fase da combustão da partícula, mas poder-se-á afirmar que numa primeira etapa há o aquecimento de uma partícula, em que a sua estrutura química decompõem-se e reparte-se por um processo chamado pirólise produzindo gases combustíveis (voláteis) que de seguida serão oxidados na presença de oxigénio, e um resíduo sólido (carbonizado). Numa segunda etapa, o resíduo resultante deste processo, que é composto principalmente de sólidos de carbono e cinzas (carbonizado) continua a arder em fase sólida (Yilgin e Pehlivan, 2009).

2.1.1 FASE DO AQUECIMENTO E DA SECAGEM

A maioria dos combustíveis sólidos, especialmente a biomassa, contém humidade, que pode atingir até à massa seca das partículas (Peters e Bruch, 2003). A presença da humidade nas partículas faz com que a temperatura permaneça baixa de modo a pirólise começar mais tarde e durar mais tempo (Winter et al., 1997).

O aquecimento e a secagem da biomassa são processos endotérmicos que iniciam uma série de alterações físicas controladas pela transferência de calor e massa dependendo, por isso, de variáveis tais como a temperatura e a dimensão das partículas. A mudança de fase da humidade presente na partícula pode originar fissuras em número suficiente para partir a própria partícula, caso o vapor não seja libertado rapidamente. A quantidade de energia necessária é em função da humidade presente nas partículas, das suas dimensões e propriedades, tais como a difusibilidade mássica, a capacidade calorífica e a condutibilidade térmica. A secagem ocorre a temperaturas que rondam entre os 50-150°C (Werther et al., 2000) passando a humidade para o estado gasoso e movendo-se através dos poros da partícula para a sua superfície.

2.1.2 FASE DA PIRÓLISE

Quando a temperatura da biomassa é suficientemente elevada, cerca de 190-300°C (Werther et al., 2000), inicia-se a fase da pirólise ou desvolatilização. A pirólise (do grego “pyr”, “pyrós” = fogo + lysis = dissolução) consiste na decomposição térmica que ocorre na ausência de agentes oxidantes (Bridgwater, 2004).

A fase da pirólise começa com a quebra de ligações químicas dos principais componentes da matéria seca da biomassa (celulose, hemicelulose e lenhina). A hemicelulose é o componente que apresenta uma maior reactividade iniciando a sua pirólise quando a temperatura varia entre os 200-260°C. De seguida, a celulose inicia a pirólise quando a temperatura se encontra na gama dos 200-400°C. A lenhina é dos três componentes o que possui uma estrutura molecular mais complexa e uma menor reactividade e por isso a sua pirólise encontra-se entre os 280-500°C (Peters e Bruch, 2003).

Velden et al., (2010) referem que destas 3 componentes é a decomposição térmica da celulose a mais investigada e a melhor compreendida. O mecanismo de Waterloo (Figura 2.1) é bastante aceite para representar as reacções, os produtos gerados, definir o efeito da temperatura e a taxa de aquecimento. As três principais reacções são: (i) a fragmentação de compostos carbonilos (por exemplo: hidróxidos de acetaldeído), ácidos e álcoois; (ii) a despolimerização para a formação de levoglucosan e para outros anidro-açúcares e por último (iii) a desidratação para a formação do carbonizado, gases e água. Este último fenómeno domina a baixas temperaturas (<623K) e a baixas taxas de aquecimento. A altas temperaturas são dominantes a despolimerização (573 e 723K) e a fragmentação (873K).

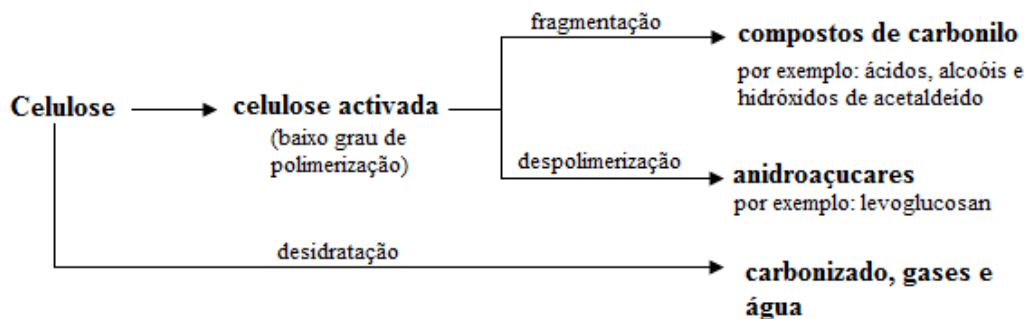
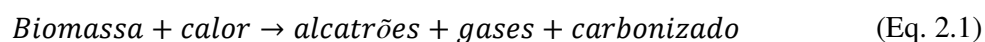


Figura 2.1 - Decomposição primária da celulose de acordo com o mecanismo-Waterloo (Fonte: Boukis, 1997)

As reacções químicas da pirólise da biomassa podem ser divididas em duas etapas: (i) reacções primárias referindo-se à degradação inicial da biomassa e (ii) reacções secundárias entre os produtos evoluídos da primeira degradação. A composição dos produtos gerados no processo da pirólise é extremamente sensível a variações de parâmetros de operação tais como: a temperatura da pirólise, a taxa de aquecimento, o tamanho da partícula como também o tempo de residência dos sólidos.

A biomassa submete-se à degradação térmica de acordo com as reacções primárias dando origem aos produtos primários tais como os voláteis (gases e alcatrões) e o carbonizado.



Os gases libertados nesta fase da pirólise são H₂O, óxidos de carbono (CO₂ e CO), H₂ e hidrocarbonetos incluindo moléculas de massa molecular elevada que condensam à temperatura ambiente (alcatrões).

À superfície das partículas de biomassa, o vapor de água e os voláteis, incluindo os alcatrões, misturam-se com o ar ambiente e a matéria combustível irá reagir com o oxigénio formando a chama (Werther et al., 2000). Verifica-se que nesta fase o sentido da difusão dos produtos é em direcção ao exterior da partícula, pelo que a quantidade de oxigénio que atinge a superfície é desprezável e, conseqüentemente, as reacções de oxidação do carbonizado são praticamente inexistentes.

Uzun *et al.* (2007) referem, no seu estudo, que aumentando a temperatura da pirólise observa-se que o teor da matéria volátil do carbonizado decresce continuamente. A rápida queda do conteúdo volátil é devido à decomposição da celulose e lenhina, libertando uma grande variedade de compostos voláteis (condensáveis e não-condensáveis). O correspondente aumento no teor de carbono fixo e cinzas com a temperatura é devido à remoção de matérias voláteis deixando o carbonizado mais estável. Com o aumento da temperatura aumenta também o carbono fixo do carbonizado.

A libertação de voláteis é o resultado de uma série de complexas reacções químicas devido à decomposição térmica, ao cracking da matéria orgânica e à separação de diferentes componentes para a formação de gases. O conhecimento do local onde os voláteis e o carbonizado são produzidos e como eles evoluem é de grande importância para o

dimensionamento e operação num leito fluidizado. É possível encontrar alguns trabalhos (Fiorentino et al. (1997a e 1997b), Marias et al. (2001), Miccio et al. (2005), entre outros) que discutem a localização da libertação de voláteis num leito fluidizado.

Miccio et al. (2005) concluem que independentemente do local onde é feita a alimentação da biomassa (dentro ou acima do leito) que a libertação dos voláteis dá-se maioritariamente acima do leito e naturalmente a pirólise é completa nesta zona do reactor. Fiorentino et al. (1997a e 1997b) com o seu trabalho teórico e experimental verificaram tanto na fase bolha como na fase de emulsão a existência de voláteis. Destacam esta interacção entre estas duas fases e referem que durante a subida das bolhas os voláteis são arrastados para a superfície do leito (Marias et al. 2001). Devido ao insuficiente tempo de residência e à incompleta mistura no leito é acima deste que se verificam as maiores temperaturas (Miccio et al. 2005) e isto devido ao rebentamento das bolhas que provocam uma mistura mais eficaz. Perante esta afirmação, maior será a temperatura e maior a libertação e conversão dos voláteis nesta zona do reactor.

A composição dos voláteis libertados, nesta fase, pode ser estimada mediante o recurso de correlações. Por exemplo, Liu e Gibbs (2002), apresentam as seguintes correlações usadas para obter as fracções volumétricas dos gases libertados na fase da pirólise da biomassa

$$y_{CO} = 120.72 - 0.1183T + (5.0 \times 10^{-5})T^2 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

$$y_{CO_2} = 140.51 - 0.1991T + (7.0 \times 10^{-5})T^2 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

$$y_{H_2} = -74.44 + 0.1467T - (5.0 \times 10^{-5})T^2 \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$y_{CH_4} = -49.345 + 0.1026T - (4.0 \times 10^{-5})T^2 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$$y_{C_2H_6} = -37.401 + 0.068T - (3.0 \times 10^{-5})T^2 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Em que y_{CO} , y_{CO_2} , y_{H_2} , y_{CH_4} e $y_{C_2H_6}$ são as percentagens volumétricas de CO, CO₂, H₂, CH₄, e C₂H₆, respectivamente, e T a temperatura de desvolatilização em K. No entanto, estes autores apenas consideram que a composição é constituída por óxidos de carbono, hidrogénio e hidrocarbonetos excluindo os alcatrões e a água.

Outros autores, Azevedo e Carvalho (1989), caracterizaram os voláteis libertados como mostra a Tabela 2-1.

Tabela 2-1 - Composição volumétrica dos voláteis (%) (referido em Azevedo e Carvalho, 1989).

CH₄	H₂	CO₂	CO	H₂O	Alcatrões
7.08	9.43	9.76	20.39	35.12	18.23

Quanto às partículas do carbonizado estas são formadas aquando da libertação dos voláteis. O carbonizado é maioritariamente formado por carbono e cinzas. A sua constituição difere significativamente da partícula inicial em termos de constituição química, porosidade e massa volúmica. As reacções associadas à combustão deste material são heterogéneas.

Após a libertação dos voláteis e do carbonizado dá-se a combustão destes na presença de um oxidante.

2.1.3 COMBUSTÃO

Como foi referido da fase da pirólise resultam voláteis e carbonizado, os quais vão ser oxidados pelo oxigénio durante a fase da combustão.

A combustão é uma reacção química exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), geralmente o oxigénio. A combustão ocorre quando estes dois elementos estão presentes simultaneamente. Nas secções seguintes é feita a abordagem à combustão dos dois tipos de produtos libertados na fase da pirólise: os voláteis e o carbonizado.

2.1.3.1 COMBUSTÃO DOS VOLÁTEIS

A matéria volátil apresenta uma composição rica em substâncias gasosas combustíveis (CO, H₂ e HC's) que se libertam da matriz carbonácea para o meio envolvente.

A combustão da matéria volátil contribui de um modo significativo para a quantidade de calor libertado durante a combustão de biomassa, pois esta representa 70-80% (em base

seca) da massa da biomassa (Scala, 1997). Desta forma, a localização da libertação e combustão da matéria volátil condiciona de forma significativa o perfil de temperaturas ao longo do reactor, a formação dos poluentes, a operação do reactor, bem como o dimensionamento e a localização das superfícies de transferência de calor.

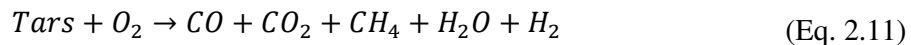
A combustão do monóxido de carbono e do hidrogénio podem ser representada pela Eq. 2.7 e 2.8, respectivamente



A combustão primária dos hidrocarbonetos de cadeia curta (CH_4 , C_2H_6) origina gases de combustão incompleta (Eq. 2.9 e Eq. 2.10) que por sua vez sofrem a oxidação secundária originando CO_2 e H_2O caso haja um excesso de oxigénio.



Os hidrocarbonetos de elevada massa molecular (alcatrões) quando se encontram num ambiente de combustão são fracturados, ocorrendo libertação de CO , H_2 e de hidrocarbonetos de cadeia curta.



O CO (Eq. 2.7) e H_2 (Eq. 2.8) são oxidados dando origem a CO_2 e H_2O , enquanto que os hidrocarbonetos de cadeia curta oxidam dando origem a CO sendo este oxidado como referido anteriormente.

2.1.3.2 COMBUSTÃO DO CARBONIZADO

O carbonizado é a matriz sólida que resulta do processo de decomposição térmica da partícula carbonácea, sendo a sua estrutura e composição, função do tipo de material original e da fase da pirólise (Tarelho, 2001). O carbonizado é o produto final sólido constituído por cinzas e um elevado teor de carbono (>75% em massa), que pode ser usado

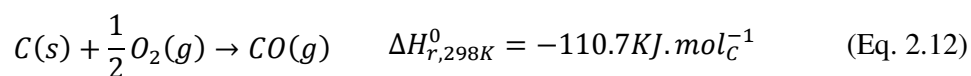
directamente como combustível (briquettes de carbonizado) ou na produção de carvão activado (González *et al.*, 2009).

A reacção de uma partícula de carbonizado com o oxigénio é uma reacção heterogénea, produzindo temperaturas a rondarem os 700-900°C (Wether *et al.*, 2000) e formando material incandescente. Da reacção de oxidação do carbono com oxigénio na superfície do carbonizado resulta CO₂ e CO. O carbonizado sendo uma substância altamente porosa, possui um grande número de poros internos de vários tamanhos e tortuosidade. Em condições favoráveis, o oxigénio difunde-se nos poros e oxida o carbono no interior das paredes dos poros.

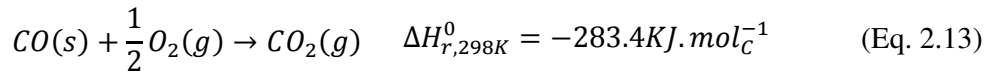
Jung & La Nauze (1983) sugerem, depois de uma observação qualitativa do processo de combustão do carbonizado, três modelos básicos segundo os quais uma partícula de carbonizado pode ser oxidada. No modelo 1 a partícula é oxidada somente na superfície externa, mantendo constante a sua densidade aparente e diminuindo de tamanho, “*Shrinking Particle Model*”. O modelo 2 é para partículas muito porosas, a oxidação ocorre nos poros da partícula mantendo-se constante o seu tamanho original e diminuindo a sua densidade aparente, “*Constante size*”. O 3º e último modelo é quando a partícula é oxidada mantendo o diâmetro original, enquanto o carbono da partícula se oxida do exterior para o interior formando uma camada de cinza em redor da zona não oxidada, ou seja, mantendo constante a densidade num núcleo reactivo que se vai contraindo, “*Shrinking Core Model*”.

Dependendo dos pressupostos tidos em consideração para a química do processo, quer para a fase gasosa quer para a fase sólida, emergem diferentes cenários. Alguns modelos de oxidação de uma partícula de carbono são: (i) modelo de filme simples, (ii) modelo de duplo filme e (iii) modelo restrito para a combustão duma partícula esférica (Field *et al.*, 1967).

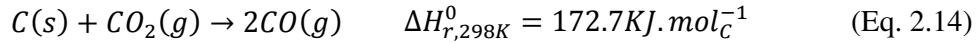
No modelo de duplo filme, segundo a teoria de Hougen & Watson (1947), o O₂ difunde através da camada limite e reage com a superfície do carbono para formar essencialmente CO a elevada temperatura (Eq. 2.12).



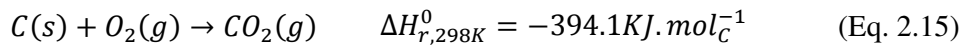
O CO formado difunde-se para fora da superfície da partícula e reage homogeneamente com o oxigénio que se desloca no sentido da partícula formando CO₂ (Eq. 2.13).



Uma parte do CO₂ assim gerado pode difundir-se de novo na superfície do carbonizado e reagir com o carbono para formar CO (Eq. 2.14).



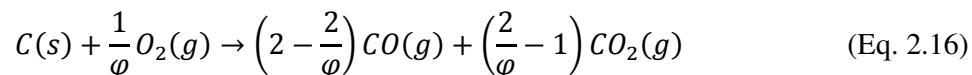
Já Basu et al., (1975) referem que durante a combustão em leito fluidizado o oxigénio se difunde para a superfície da partícula de carbonizado onde produz CO e CO₂ de acordo com as reacções Eq. 2.12 e Eq.2.15.



O modelo de Field et al. (1967) é bastante utilizado e considera-se os seguintes pressupostos:

- Partícula de carbono esférica, rodeada por uma camada limite de gás com uma espessura de alguns diâmetros de partícula;
- Oxigénio difunde-se desde o escoamento gasoso e através da camada limite da partícula para a superfície da partícula onde reage;
- Os produtos formados difundem-se desde a superfície da partícula até ao escoamento gasoso. Os produtos podem ser uma mistura de CO e CO₂. O CO passa a ser completamente oxidado a CO₂, nas proximidades da superfície da partícula ou no escoamento gasoso.

A aproximação de Field et al. (1967) para a combustão de uma partícula de carbonizado é bastante utilizada na literatura (por exemplo Tarelho, 2001) sendo o seu mecanismo reactivo representado pela Eq. 2.16



φ representa um factor de mecanismo da reacção do carbono com o oxigénio e está relacionado com a razão C/O₂, tomando o valor de 1 quando o produto de reacção é CO₂ e

o valor 2 quando o produto de reacção é CO. φ é em função do tamanho de partícula e da temperatura. Se a partícula é pequena considera-se que o CO formado se difunde para fora da camada limite da partícula devido a uma rápida transferência de massa, sendo oxidado a CO₂ longe da partícula. Por outro lado se as partículas são grandes face à menor velocidade de transferência de massa, o CO é oxidado dentro da camada limite da partícula, sendo o CO₂ o produto que se difunde para o exterior da partícula. O valor de φ pode ser estimado através da Eq.2.17 (Hannes, 1996):

$$\varphi = \begin{cases} \frac{2 + 2\varphi_C}{1 + 2\varphi_C} & d_p \leq 0.05mm \\ \frac{2 + 2\varphi_C - \frac{d_p - 0.00005}{1 + 2\varphi_C}}{1 + 2\varphi_C} & 0.05 < d_p < 1.0mm \\ 1 & d_p > 1.0mm \end{cases} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

φ_C representa a razão molar CO₂/CO, sendo a sua dependência na temperatura normalmente expressa sob a forma de uma equação de Arrhenius, e pode ser estimado pela Eq. 2.18 (Arthur, 1951).

$$\varphi_C = 3.98 \times 10^{-4} \times e^{\left(\frac{6244}{T}\right)} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

A velocidade da reacção de combustão de uma partícula de carbonizado oxidada mantendo a densidade e diminuindo o diâmetro (“Shrinking Particle Model”). tendo em consideração a resistência difusiva do O₂ e cinética de primeira ordem, é dada pela Eq. 2.19 (Field et al., 1967).

$$(-r_{carb}) = \pi \times d_p^2 \times K_C \times C_{O_2} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

$$K_C = \frac{1}{\frac{1}{K_{carb}} + \frac{1}{\varphi \times K_{dif}}} \times \frac{R \times T_{cl}}{M_C} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

De acordo com este mecanismo de reacção, para partículas grandes e a altas temperaturas domina a difusão enquanto para baixas temperaturas a cinética é mais importante. A

constante taxa de reacção na superfície do carbonizado, K_{carb} , calculado pela Eq. 2.21 (Field et al., 1967).

$$K_{carb} = 8.71 \times 10^4 \times \exp\left(\frac{-17975}{T}\right) \quad (\text{Eq. 2.21})$$

O coeficiente de transferência de massa, K_{dif} , é calculado pela Eq. 2.22.

$$K_{dif} = \frac{Sh \times D_{O_2m}}{d_p} \times \frac{M_c}{R \times T_{cl}} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

O número de Sherwood para uma partícula de carbonizado dentro do leito (Sh_l) é calculado pela Eq. 2.23 (Pinto e Carvalho, 1990), sendo $\tau_d = \sqrt{2}$

$$Sh_l = \frac{\varepsilon_{mf}}{\tau_d} \sqrt{4 + 0.576 \times \left(\frac{u_{mf} \times d_p}{\frac{D_{Am}}{\tau_d} \times \varepsilon_{mf}}\right)^{0.78} + 1.28 \times \left(\frac{u_{mf} \times d_p}{\frac{D_{Am}}{\tau_d} \times \varepsilon_{mf}}\right) + 0.141 \times \frac{d_{pb}}{d_p} \times \left(\frac{u_{mf} \times d_p}{\frac{D_{Am}}{\tau_d} \times \varepsilon_{mf}}\right)^2} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

No *freeboard*, e considerando que esta região é caracterizada por uma baixa concentração de sólidos, a partícula de carbonizado move-se através de um fluido e o número de Sherwood no *freeboard* (Sh_f) pode ser estimado pela Eq. 2.24 (Froessling, 1938).

$$Sh_f = 2 + 0.60 \times Re_p^{1/2} \times Sc^{1/3} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Para pequenas partículas verifica-se que $Sh_f \rightarrow 2$, que corresponde ao mínimo teórico que se atinge para a difusão do gás num meio estagnado (Tarelho, 2001). No modelo considerou-se que $Sh_f = 2$.

Tendo estabelecido o mecanismo de oxidação do carbonizado das partículas, o tempo de queima da partícula do carbonizado pode ser calculado de forma a avaliar se a partícula é ou não completamente oxidada em cada compartimento, com base no seu tempo de residência, e dessa forma calcular a concentração local de carbono. No *freeboard*, o tempo de queima da partícula do carbonizado é estimada considerando o “*shrinking particle model*”, ou seja, a partícula é oxidada somente na superfície externa, mantendo constante a sua densidade aparente e diminuindo de tamanho, segundo Ross e Davidson (1981), através da Eq.2.25.

$$t_{q,f} = \frac{\rho_{c,carb} \times d_p^2}{48 \times \varphi \times Sh_f \times D_{Am} \times C_{O_2}} + \frac{\rho_{c,carb} \times d_p}{24 \times K_{CS} \times C_{O_2}} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

2.2 EMISSÕES DE POLUENTES

A atractividade da biomassa como combustível renovável prende-se com o facto de ser um recurso de energia considerando neutra em termos de balanço ao CO₂, e tem fomentado a investigação de tecnologias apropriadas para a sua queima. A combustão em leito fluidizado é indicada como uma das mais promissoras tecnologias, devido à sua flexibilidade no uso do combustível, tendo uma combustão de alta eficiência, baixo impacte ambiental (Scala *et al.*, 2003) e sendo pouco dispendioso. Nesta tecnologia é possível usar combustíveis com baixo poder calorífico, pois existe um elevado grau de mistura do combustível no reator que permite potenciar as reacções químicas.

A operação neste tipo de reator permite uma redução muito significativa na emissão de poluentes no efluente como por exemplo compostos halogenados e de enxofre. Estes poluentes são prejudiciais para o ambiente e a sua emissão pode ser reduzida ao ser absorvida no local, bastando para isso a substituição ou adição ao leito de inertes de sílica, de calcário ou dolomite. As cinzas derivadas da combustão pode, em alguns casos, também apresentar características de adsorção.

Como este tipo de reactores opera a baixas temperaturas (700-900°C) há uma baixa produção de NO_x, resultado da ausência de uma formação significativa de NO-térmico. Deste modo, o NO_x resultante da oxidação do azoto atmosférico pode ser minimizado mediante uma redução da temperatura da chama e uma diminuição da concentração de oxigénio presente nos sistemas de combustão podendo ser reduzido também na própria câmara. Paralelamente, pode decorrer o processo de captura do enxofre mediante adição de calcário ao reator (Tarelho, 2001).

Baixas são também as emissões de monóxido de carbono e de alguns hidrocarbonetos, devido à combustão incompleta representando, além do risco para o ambiente também um risco para a saúde humana. A emissão deste tipo de compostos orgânicos depende das propriedades do combustível, características das instalações e condições operatórias (Chagger *et al.*, 1999).

3 MODELO DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

O desempenho de um reactor heterogéneo, como é o caso do leito fluidizado, está dependente de um conjunto de condições operatórias relacionadas com o comportamento hidrodinâmico do reactor.

Os parâmetros operatórios incluem a temperatura e a pressão, as características do gás (caudal, composição, viscosidade, ...) e as características específicas das partículas do enchimento (dimensões, densidades, composição, ...).

Os parâmetros que caracterizam o comportamento hidrodinâmico de um leito fluidizado estão relacionados com a natureza e dimensão das partículas do enchimento, pois condicionam as características das bolhas, os coeficientes de transferência de massa e a distribuição de caudal entre fases.

Neste capítulo será abordado com maior detalhe a hidrodinâmica tanto do leito fluidizado como também do *freeboard*, as cinéticas utilizadas na combustão dos voláteis e do carbonizado, o balanço mássico às espécies gasosas nas diferentes fases e compartimentos do reactor, tal como a estrutura do programa do modelo cinético FBCMODEL criado em VISUAL FORTRAN 90®.

Uma descrição mais detalhada do modelo pode ser encontrada em Tarelho (2001), que desenvolveu a sua aplicação à combustão de carvão em leito fluidizado.

3.1 HIDRODINÂMICA

Nesta secção será apresentado de uma forma resumida o modelo de hidrodinâmica utilizado para o leito e para o *freeboard*.

3.1.1 MODELO DE ESCOAMENTO GASOSO NO LEITO

No leito, o escoamento gasoso baseia-se no “*Bubble Assemblage Model*” desenvolvido por Kato & Wen (1969), que é uma extensão do modelo das duas fases desenvolvido por Davidson & Harrison (1963). Na versão original é considerado que o leito é constituído

por múltiplas bolhas de diferentes tamanhos, ocorrendo permuta gasosa entre a fase bolha e a fase emulsão, e baseia-se nos seguintes pressupostos:

- Um leito fluidizado pode ser representado por n compartimentos em série. A altura de cada compartimento é igual ao tamanho de cada bolha a essa altura;
- Cada compartimento consiste em fase bolha e fase emulsão. O gás que se escoia através da fase bolha e da fase emulsão, encontra-se completamente misturado em cada uma das fases;
- A fracção de vazios na fase emulsão permanece igual à do leito às condições de mínima fluidização e o excesso de caudal além da mínima fluidização atravessa o leito na forma de bolhas;
- A fase bolha consiste em bolhas esféricas rodeadas de uma nuvem também ela esférica. A fracção de vazios na nuvem é idêntica à da fase emulsão;
- O volume total de bolhas no leito é expresso por $(H - H_{mf}) \times A_t$;
- As bolhas crescem continuamente enquanto atravessam o leito, até atingirem um tamanho máximo estável, ou atingirem o diâmetro do leito. O tamanho de bolha máximo estável é atingido quando a velocidade de subida das bolhas iguala a velocidade terminal das partículas do leito, e pode ser calculada por, $d_{bmx} = \left(\frac{u_t}{0.71}\right)^2 \times \frac{1}{g}$;
- O leito opera em condições isotérmicas, pois a difusividade térmica e a transferência de calor num leito fluidizado são muito elevados.

Tarelho (2001) fez algumas alterações ao modelo original, nomeadamente no que diz respeito às correlações usadas.

O modelo considera a existência de dois tipos de fases em contacto (fase bolha e fase emulsão), caracterizadas pelo facto de na fase de emulsão a concentração de sólidos ser muito superior à fase bolha.

Nas secções seguintes será feita referência às equações usadas para modelizar o leito. Os parâmetros hidrodinâmicos relevantes incluem a velocidade mínima de fluidização, a velocidade terminal de uma partícula, as características das bolhas, a expansão do leito, a distribuição de vazios e o coeficiente de transferência de massa entre fases.

3.1.1.1 VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

Kunii e Levenspiel (1991) definem velocidade mínima de fluidização, u_{mf} , como sendo a velocidade superficial no leito a partir da qual o gás forma bolhas quando se aumenta o caudal, e o seu valor pode determinar-se a partir das equações de escoamento em leito fixo. Para partículas muito pequenas, os autores, referem a Eq. 3.1 para calcular a velocidade mínima de fluidização.

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 * (\rho_p - \rho_g) * g}{150 * \mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 * \varphi_s^2}{1 - \varepsilon_{mf}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

válida para $Re_{mf} < 20$, calculado pela Eq. 3.2.

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p * \rho_g * u_{mf}}{\mu} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

A fracção de vazios em condições de mínima fluidização depende da natureza das partículas e das dimensões da granulometria usada como enchimento.

A perda de carga através do reactor inclui a perda de carga através do distribuidor e a perda de carga através do leito. Nas condições de mínima fluidização a perda de carga através do leito é dada pela Eq. 3.3.

$$\frac{\Delta P}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad (\text{Eq. 3.3})$$

3.1.1.2 VELOCIDADE TERMINAL DE UMA PARTÍCULA

A velocidade terminal das partículas é um parâmetro que deve limitar a velocidade superficial do escoamento gasoso através do reactor, para evitar o arrastamento das partículas do leito (e/ou das partículas reactivas) no caso de um leito borbulhante. Quando

uma partícula de tamanho (d_p) cai através dum fluido, a sua velocidade terminal de queda livre pode ser estimada com base na mecânica dos fluidos (Kunii & Levenspiel, 1991) pela Eq. 3.4.

$$u_t = \left[\frac{4 * d_p (\rho_s - \rho_g) * g}{3 * \rho_g * C_D} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

O coeficiente de atrito, C_D , é um coeficiente de descarga determinado experimentalmente, e é relativo às partículas de enchimento determinando-se em função da esfericidade das partículas (φ_s) e do número de Reynolds dado pela Eq. 3.2, considerando-se $u_{mf} = u_t$, estimado por Haider & Levenspiel (1989) pela Eq. 3.5.

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \left[1 + (8.1716e^{-4.0655\varphi_s}) Re_p^{0.0964+0.5565\varphi_s} \right] + \frac{73.69(e^{-5.0748\varphi_s})}{Re_p + 5.378e^{6.2122\varphi_s}} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

3.1.1.3 CARACTERÍSTICAS DAS BOLHAS

As bolhas são formadas logo que a velocidade superficial do gás, através do leito, excede a velocidade de mínima fluidização. O tamanho da bolha é um dos parâmetros mais críticos na modelização de leitos fluidizados, afectando a velocidade de subida da bolha, a fracção da bolha e a transferência de massa entre a bolha e a fase de emulsão (Kaushal *et al.*, 2007).

O diâmetro da bolha (d_b) é definido como o diâmetro de uma esfera com o mesmo volume da bolha.

O modelo de Darton *et al.* (1977) foi utilizado para estimar o diâmetro de bolha que cresce por coalescência, em função da sua posição no leito z , de acordo com a Eq. 3.6.

$$d_b = \frac{0.54 * (u - u_{mf})^{0.4} (z + 4\sqrt{A_0})^{0.8}}{g^{0.2}} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

As bolhas arrastam uma cauda de partículas para a parte superior do leito havendo uma troca de sólidos entre a cauda e a emulsão (Rowe, 1971). A soma do volume da cauda com o volume da bolha dá o volume da esfera que circunscreve a bolha.

3.1.1.4 EXPANSÃO NO LEITO

A altura do leito às condições de mínima fluidização (H_{mf}) determina-se medindo localmente, ou pode ser estimada através da Eq. 3.7 (Darton, 1979).

$$H_{mf} = \frac{m_b}{\rho_s * A_t * (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Para estimar a altura do leito expandido (H), pode ser utilizada a Eq. 3.8 (Darton, 1979).

$$H = H_{mf} * \left[1 + 2 * \left(\frac{(u_0 - u_{mf})^{0.8}}{(g * H_{mf})^{0.4}} \right) \left(\frac{4 * A_0^{0.5} + H}{H_{mf}} \right)^{0.6} - \left(\frac{4 * A_0^{0.5}}{H_{mf}} \right)^{0.6} \right] \quad (\text{Eq. 3.8})$$

A área de distribuidor por orifício (A_0) é calculada pela Eq. 3.9.

$$A_0 = \frac{A_t - \left(N_{nzi} * \pi * \frac{d_{nzi}^2}{4} \right)}{N_{nzi}} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

3.1.1.5 DISTRIBUIÇÃO DE VAZIOS E CAUDAL PELAS VÁRIAS FASES

O excesso de gás para além da mínima fluidização atravessa o leito em forma de bolhas (Davidson & Harrison, 1963). A fracção do volume do leito ocupado pelas bolhas (ε_b) pode ser calculada a partir de observações da altura do leito fluidizado, admitindo que a fase emulsão apresenta a mesma porosidade (ε_{mf}) independentemente do caudal, isto é, a partir da Eq. 3.10.

$$\varepsilon_b = \frac{H - H_{mf}}{H} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Na falta do conhecimento da altura do leito expandido o valor de ε_b pode ser calculado a partir da Eq. 3.11 (Davidson & Harrison, 1963)

$$\varepsilon_b = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

em que a velocidade ascensional das bolhas é dada pela Eq. 3.12 (Davidson & Harrison, 1963)

$$u_b = u_{bi} + u_0 - u_{mf} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

e a velocidade ascensional de uma única bolha isolada é dada pela Eq. 3.13 (Davidson & Harrison, 1963)

$$u_{b_i} = 0.711\sqrt{g * d_b} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

3.1.1.6 COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE AS BOLHAS E A EMULSÃO

Normalmente a transferência de massa entre a bolha e a emulsão (K_{be}) é descrita com base num coeficiente global de transferência. A correlação de Grace (1986) (Eq. 3.14) para a determinação da transferência de massa entre a bolha e a emulsão é utilizada neste trabalho.

$$K_{BE} = \frac{u_{mf}}{3} + \sqrt{\frac{4 * D_{Am} * \varepsilon_{mf} * u_b}{\pi * d_b}} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

3.1.2 MODELO DE ESCOAMENTO GASOSO NO FREEBOARD

A hidrodinâmica do *freeboard* é mais simples que a do leito. O *freeboard* é caracterizado como sendo um escoamento essencialmente gasoso com uma concentração de sólidos relativamente baixa quando comparado com o que sucede no leito.

O *freeboard* é dividido num conjunto de compartimentos em série, sendo que em cada compartimento o gás é considerado completamente misturado.

O tamanho médio dos compartimentos do *freeboard* é estimado com base no número de Peclet, Pe , utilizando as seguintes correlações.

$$Re = \frac{d_r * \rho_g * u_0}{\mu} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

$$Sc = \frac{\mu}{D_{O_2.N_2} * \rho_g} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

$$Pe = \frac{d_r * u_0}{E_z} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

$$\frac{1}{Pe} = \frac{1}{Re * Sc} + \frac{Re * Sc}{192} \quad (\text{Re} < 2000) \quad (\text{Eq. 3.18})$$

$$\frac{1}{Pe} = \frac{3 * 10^7}{Re^{2.1}} + \frac{1.35}{Re^{1.8}} \quad (\text{Re} > 2000) \quad (\text{Eq. 3.19})$$

Depois de calculado o número de Peclet segue-se o cálculo do tamanho médio de cada compartimento do *freeboard* (Δz_f) a partir da Eq. 3.20.

$$\Delta z_f = \frac{2 * E_z}{u_0} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

A altura do primeiro compartimento do *freeboard* é considerada como sendo igual ao diâmetro de bolha no último compartimento do leito. Os restantes compartimentos do *freeboard* são calculados consoante as seguintes correlações

$$z_{f_k} = z_{f_{(k-1)}} + d_b \quad k = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (\text{Eq. 3.21})$$

$$z_{f_k} = z_{f_{(k-1)}} + \frac{\Delta z_f}{12} \quad k > 3 \quad (\text{Eq. 3.22})$$

$$z_{f_k} = z_{f_{(k-1)}} + \frac{\Delta z_f}{3} \quad Z_f \geq 120\text{cm} \quad (\text{Eq. 3.23})$$

$$z_{f_k} = TDH \quad Z_f \geq TDH \quad (\text{Eq. 3.24})$$

Sendo que k corresponde ao número de compartimento no *freeboard* e o TDH à altura de desagregação.

A concentração das espécies sólidas e gasosas não é uniforme no reactor, mas para tornar mais fácil os cálculos é considerado que em cada compartimento há mistura perfeita sendo que as concentrações são iguais em todos os pontos desse compartimento. No entanto, o compartimento seguinte terá que ter sempre em conta as concentrações do compartimento anterior.

3.1.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS NO REACTOR

A distribuição do tamanho das partículas presentes no leito condiciona o comportamento hidrodinâmico, como por exemplo os processos de transferência de massa e calor, mas também a corrosão de superfícies, o arrastamento e a descarga de partículas. Quanto maior o teor de voláteis maior é a diminuição do tamanho das partículas carbonáceas, e após a pirólise a estrutura do carbonizado torna-se mais frágil (Scala e Chirone, 2004).

A distribuição de tamanhos de partículas no reactor é condicionada por fenómenos relacionados com a diminuição do tamanho de partículas (cominuição) como por exemplo reacção química, fragmentação e abrasão, e por fenómenos de arrastamento e elutriação de partículas.

3.1.3.1 FRAGMENTAÇÃO

O fenómeno de fragmentação é o resultado da fractura das partículas de biomassa em um ou mais fragmentos durante o decorrer da combustão da partícula. Este fenómeno resulta de três diferentes mecanismos (Scala et al., 2006): (i) aumento da pressão nos poros da partícula da biomassa no processo da pirólise (fragmentação primária); (ii) a combustão do carbonizado provoca o enfraquecimento e a rotura das pontes que ligam os vários elementos da partícula do carbonizado (fragmentação secundária); (iii) desintegração das partículas carbonizadas, na fase final da combustão da partícula, devido ao aumento do tamanho dos poros e à sua coalescência (fragmentação por percolação).

O fenómeno da fragmentação controla a distribuição de tamanhos do carbonizado no combustor influenciando o tempo de queima, a eficiência de combustão, a formação dos poluentes e o dimensionamento dos equipamentos de colecta de partículas a jusante do combustor. Num leito fluidizado a fragmentação também pode ser influenciada devido à colisão de uma partícula de carbonizado com os sólidos do leito, com as paredes internas do reactor ou com as superfícies imersas (Sudhakar et al., 2008).

3.1.3.1 ABRASÃO

A abrasão é um processo de diminuição de tamanho da partícula (carbonizado, cinza ou adsorvente) que origina partículas finas a partir da superfície da partícula mãe, devido à colisão das partículas de carbonizado com os sólidos do leito, com as paredes internas do reactor ou com as superfícies imersas (Sudhakar et al., 2008). Contrariamente à fragmentação primária e secundária, as partículas originadas por abrasão das partículas de carbonizado são extremamente pequenas (<200µm) e como tal são normalmente elutriadas, o que contribui, por exemplo, para a diminuição da eficiência do processo de combustão (Chirone et al., 1991).

3.1.3.2 ARRASTAMENTO E ELUTRIAÇÃO

Uma vez que a velocidade de oxidação de uma partícula de carbonizado é consideravelmente inferior à oxidação dos voláteis, existe uma elevada probabilidade de as partículas pequenas acabarem por ser arrastadas do leito sem estarem totalmente oxidadas.

O arrastamento é um gás que abandona o leito transportando partículas suspensas para o *freeboard* (Yates & Rowe, 1977). As partículas pequenas são arrastadas para fora do reactor, enquanto que as partículas maiores voltam para o leito por possuírem uma velocidade terminal superior à velocidade de fluidização. A distribuição de tamanhos de partículas no *freeboard* varia com a altura. Quando o *freeboard* apresenta pequenas alturas é possível que as partículas grosseiras sejam arrastadas em maior número para fora do reactor. Assim esta região do reactor é caracterizada como uma zona de separação de partículas por tamanho. Esta separação ou remoção de finos de uma mistura de sólidos é designada por elutriação.

A elutriação de pequenas partículas de carbono poderá ser o principal factor de redução na eficiência de combustão, ou seja a eficiência acaba por ser um balanço entre as velocidades de combustão e elutriação. Desta forma, embora o carbonizado se encontre no leito somente como 1 ou 2% em massa (valor este que pode ser maior ou menor em resultado da reactividade do combustível), a eficiência de combustão poderá aumentar com a diminuição da quantidade de carbono no leito, ou seja, com aumento da reactividade do carbonizado (Tarelho, 2001).

A projecção e o arrastamento de partículas para a superfície do leito resulta da erupção das bolhas. Wen & Chen (1982) apresentam uma correlação (Eq. 3.25) para estimar essa projecção.

$$E_0 = 3.07 * 10^{-9} * A_t * d_{b(z=H)} * \frac{\rho_g^{3.5} * g^{0.5}}{\mu_g^{2.5}} * (u_0 - u_{mf})^{2.5} \quad (\text{Eq. 3.25})$$

Para partículas grosseiras, o arrastamento acima do TDH (*Transport Disengaging Height* - “altura de desagregação”) é desprezável quando comparado com o arrastamento para a superfície do leito e pode ser estimado pela Eq. 3.26 (Wen & Chen, 1982) para calcular o arrastamento a diferentes alturas acima do leito.

$$E = E_0 * \exp(-\alpha * z_f) \quad (\text{Eq. 3.26})$$

Sendo z_f a altura acima da superfície do leito e o α a constante representativa das características do sistema.

O valor de TDH é o valor da altura medida a partir da superfície do leito em que a taxa de elutriação de sólidos é constante. Uma expressão para calcular a altura da desagregação (TDH) é apresentada por Amitin *et al.* (1968) e depende da velocidade superficial do gás de acordo com a Eq. 3.27.

$$TDH = 0.429 * u_0^{1.2} * (11.43 - 1.2 * \ln(u_0)) \quad (\text{Eq. 3.27})$$

3.2 LIBERTAÇÃO E COMBUSTÃO DOS VOLÁTEIS

A localização da libertação e combustão da matéria volátil condiciona de forma significativa a libertação de calor ao longo do combustor. Devido à densidade e diferença de tamanhos entre o combustível e a matéria do leito, as partículas da biomassa estão a maior parte do tempo flutuando acima do leito (Ogada e Werther, 1996). Quanto maior a quantidade de voláteis presentes no combustível maior será a sua libertação e combustão no *freeboard* (Scala e Chirone, 1994). A combustão dos voláteis termina no *freeboard* e um pico da temperatura se verifica acima do leito (Ogada e Wether (1996), Tarelho (2001), Ideias (2008), entre outros). Consequentemente, há pouca transferência de calor para o leito verificando-se uma queda de temperatura deste (Saenger et al., 2001).

No modelo usado considerou-se que a matéria volátil efectivamente libertada, em todo o reactor, é de 85% e o carbonizado corresponde ao restante (15%). Esta consideração é conveniente devido à necessidade de se manter todas as fracções de elementos no carbonizado com valores superiores a zero.

No capítulo 2.1.2 como também na literatura existe um conjunto bastante extenso de informação sobre estudos de pirólise de biomassa (Werther et al. (2000), Uzun et al. (2007), Peter e Bruch (2003), Miccio et al. (2005) entre outros). No entanto, a composição dos voláteis libertados durante o processo de pirólise é influenciada por diversas variáveis (tipo de biomassa, taxas de aquecimento, temperatura, ...), e não existe na literatura um

conjunto de correlações que façam intervir os diferentes produtos de pirólise. Nesse sentido, e com base na análise de valores da literatura, optou-se por assumir uma composição para os voláteis conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3-1 - Composição volumétrica dos voláteis utilizado no modelo matemático (%).

CH₄	H₂	C₂H₆	CO₂	CO	H₂O	Alcatrões
20	20	20	10	10	-	20

No modelo de simulação desenvolvido esta composição é um dado de entrada, e como tal pode ser alterada de modo a fazer intervir diferentes correlações para estimar a composição dos voláteis.

Na Tabela 3.1 não é referido o H₂O como produto primário de pirólise, no entanto, no modelo, é considerado que este resulta da decomposição térmica dos alcatrões.

Após terem sido apresentadas reacções de oxidação dos voláteis, no capítulo anterior, é necessário, nesta secção, referir quais as cinéticas utilizadas para as diferentes espécies gasosas consideradas.

Os alcatrões, estes englobam uma complexidade elevada e como tal escolheu-se a levoglucosan (C₆H₁₀O₅) como sendo o tipo de alcatrão libertado na fase da pirólise (Curtis and Miller (1988) e Di Blasi (2008)). Optou-se por considerar que a levoglucosan decompõe-se em CO, CH₄ e H₂O de acordo com a seguinte estequiometria (Azevedo e Carvalho, 1989)



A oxidação dos alcatrões é considerada segundo a cinética apresentada por Curtis e Miller (1988)

$$r_{Tar} = k_0 \times e^{\left(\frac{Ea}{R \times T}\right)} \times C_{Tar} \quad (\text{Eq. 3.29})$$

Com,

$$k_0 = 3.18 \times 10^{16} \quad \left(\frac{m^3}{(mol \times K^{0.5} \times s)} \right) \quad (\text{Eq. 3.30})$$

$$E_a/R = 18485.0 \quad (K) \quad (\text{Eq. 3.31})$$

Os hidrocarbonetos de cadeia curta (CH_4 e C_2H_6) apresentam a estequiometria de reacção de oxidação dada pela Eq. 2.9 e 2.10, respectivamente.



sendo a velocidade de reacção dada pela cinética apresentada por Zimon e Trushin (1969).

$$r_{\text{C}_n\text{H}_{2n+n}} = -\frac{2}{n} \times k_0 \times T^{0.5} \times e^{\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)} \times C_{\text{C}_n\text{H}_{2n+n}} \times C_{\text{O}_2} \quad (\text{Eq. 3.32})$$

Com,

$$k_0 = 2.34 \times 10^{18} \quad \left(\frac{\text{m}^3}{(\text{mol} \times \text{K}^{0.5} \times \text{s})} \right) \quad (\text{Eq. 3.33})$$

$$E_a/R = 20086.6 \quad (K) \quad (\text{Eq. 3.34})$$

No modelo, optou-se por considerar que a oxidação dos hidrocarbonetos é condicionada pelo passo mais lento, ou seja, pela oxidação do CO a CO_2 .

Quanto ao hidrogénio admite-se que oxida formando H_2O com a seguinte estequiometria



A cinética usada é apresentada por Jensen et al. (1995)

$$(-r_{\text{H}_2}) = k_0 \times T^{-1.5} \times e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \times C_{\text{H}_2} \times C_{\text{O}_2}^{1.5} \quad (\text{Eq. 3.35})$$

Com,

$$k_0 = 1.631 \times 10^9 \quad \left(\frac{\text{m}^3}{(\text{mol} \times \text{K}^{0.5} \times \text{s})} \right) \quad (\text{Eq. 3.36})$$

$$E_a/R = 3420.0 \quad (K) \quad (\text{Eq. 3.37})$$

Como se pode constatar o CO é um dos produtos da oxidação da maioria dos voláteis libertados na fase da pirólise e como tal na presença de O₂ oxida a CO₂ segundo a seguinte estequiometria



Dada a importância dos radicais na oxidação do CO, quando se pretende utilizar um mecanismo cinético global para descrever a oxidação do CO é normalmente incluída a sua influência fazendo intervir a concentração de H₂O (Hannes, 1996), ou seja,

$$(-r_{CO}) = k_{CO} \times C_{CO}^\alpha \times C_{O_2}^\beta \times C_{H_2O}^\gamma \quad (\text{Eq. 3.38})$$

Sendo k_{CO} ((mol.m⁻³)^{1- α - β} .s⁻¹) a constante cinética descrita pela equação de Arrhenius,

$$k_{CO} = k_0 \times e^{-\frac{E_a}{R \times T}} \quad (\text{Eq. 3.39})$$

E,

C_{CO}, C_{O_2} e C_{H_2O} a concentração de CO, CO₂ e H₂O (mol/m³)

α, β, γ a ordem de reacção relativamente a cada um dos compostos (-)

No modelo criado é considerada a cinética de Howard et al. (1973) para o CO, sendo que a velocidade de reacção é apresentada na Eq. 3.40.

$$(-r_{CO}) = 1.30 \times 10^8 \times e^{-\frac{15106.0}{T}} \times C_{CO} \times C_{O_2}^{0.5} \times C_{H_2O}^{0.5} \quad (\text{Eq. 3.40})$$

É reconhecido que a oxidação do CO é um processo relativamente lento, a menos que existam no ambiente de reacção um conjunto de espécies contendo hidrogénio; pequenas quantidades de H₂O ou H₂ podem exercer um efeito significativo na velocidade de reacção (Tarelho, 2008). Isto deve-se ao facto do passo de oxidação do CO envolvendo o radical OH ser muito mais rápido do que os passos envolvendo o O₂ (Tarelho, 2008).

O cálculo da oxidação dos voláteis não é efectuado de forma independente da combustão do carbonizado, antes pelo contrário, encontra-se agregado no balanço mássico global às

diferentes espécies presentes no reactor. Importante não esquecer que a fracção de voláteis presentes no reactor é bastante superior à do carbonizado e conseqüentemente representa um importante consumo de oxigénio o que poderá reflectir na oxidação do carbonizado.

3.3 COMBUSTÃO DO CARBONIZADO

A combustão do carbonizado é tanto maior quanto maior for o carbono fixo presente no combustível acontecendo maioritariamente no leito ao contrário do que acontece com a combustão dos voláteis. A diminuição da concentração do oxigénio e o aumento da temperatura no leito provoca uma diminuição da concentração do carbonizado (Ogada e Wether, 1996).

Como foi referido anteriormente o cálculo da oxidação do carbonizado depende da oxidação dos voláteis, ou seja, o balanço mássico global depende de todas as espécies de voláteis presentes no reactor.

O modelo da combustão do carbonizado usado neste trabalho é o modelo utilizado por Field et al. (1967) referido no Capítulo 2.1.3.2.

3.4 BALANÇO MÁSSICO

Nesta secção será analisado o balanço mássico às diversas espécies químicas consideradas no modelo (alcatrões, CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , CO , O_2 , H_2 e H_2O) e ao carbonizado em cada compartimento do leito na fase bolha e fase emulsão e no *freeboard*. Os cálculos de balanço mássico são iniciados na base do leito e estendem-se até ao topo do reactor. O modelo criado define que percentagem de total dos compostos voláteis ou carbonizado arde e em que compartimento ocorre essa combustão.

O modelo criado difere significativamente do modelo encontrado em Tarelho (2001) pois neste trabalho é feito o estudo a diferentes espécies gasosas e a aplicação à combustão da biomassa em vez da combustão ao carvão.

O balanço mássico às espécies CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , CO , H_2 , alcatrões, O_2 e ao carbonizado é realizado em ciclos iterativos para os diferentes compartimentos do reactor. O critério de

convergência no modelo é atingido quando é satisfeito o balanço mássico ao carbono e ao oxigénio no reactor.

3.4.1 BALANÇO MÁSSICO ÀS ESPÉCIES GASOSAS

As expressões utilizadas no balanço mássico às diferentes espécies gasosas são produtos do processo de combustão (alcatrões, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ e O₂) sendo as equações do balanço obtidas de acordo com a expressão genérica dada pela Eq. 3.41, para a fase emulsão e fase bolha de cada compartimento do leito e também para o *freeboard*.

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \text{saída de espécie} \\ \text{gasosa do} \\ \text{compartimento } i \end{array} \right) = & \left(\begin{array}{c} \text{entrada de} \\ \text{espécie gasosa} \\ \text{vinda do} \\ \text{compartimento} \\ (i - 1) \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{permuta de} \\ \text{espécie gasosa} \\ \text{entre bolha e} \\ \text{emulsão em } i \end{array} \right) + \\ & + \left(\begin{array}{c} \text{espécie gasosa} \\ \text{produzida por} \\ \text{reacção química} \\ \text{em } i \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{espécie gasosa} \\ \text{consumida por} \\ \text{reacção química} \\ \text{em } i \end{array} \right) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.41})$$

3.4.1.1 BALANÇO MÁSSICO NO LEITO NA FASE EMULSÃO

Nesta subsecção é feito o balanço mássico às respectivas espécies em estudo (alcatrões, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ e O₂) no leito na fase de emulsão. As equações principais do balanço mássico para cada espécie em cada compartimento *i* é obtida de acordo com a Eq. 3.41.

- **Alcatrões (C_xH_yO_z)**

$$F_{EM,i} \times Y_{E,T,i} = F_{EM,i-1} \times Y_{E,T,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{E,T,i} - Y_{B,T,i}) + R_{E,T,V,i} - K_{TE,i} \times Y_{E,T,i} \quad (\text{Eq. 3.42})$$

$$K_{g,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times \varepsilon_{b,i} \times K_{BE,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.42a})$$

$$K_{TE,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{mf,i} \times k_{T,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.42b})$$

$$k_{T,i} = 3.18 \times 10^{16} \times e^{\left(\frac{-18485}{T}\right)} \quad (\text{Eq. 3.42c})$$

• **Metano**

$$F_{EM,i} \times Y_{E,CH_4,i} = F_{EM,i-1} \times Y_{E,CH_4,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{E,CH_4,i} - Y_{B,CH_4,i}) + R_{E,CH_4,V,i} + R_{E,CH_4,T,i} - K_{CH_4E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,CH_4,i} \quad (\text{Eq. 3.43})$$

$$K_{CH_4E,i} = A_{t,i} \times \Delta Z_i \times (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{mf,i} \times k_{CH_4,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right) \quad (\text{Eq. 3.43a})$$

$$k_{CH_4,i} = 2 \times 2.34 \times 10^{24} \times T^{0.5} \times e^{\left(\frac{-20086.6}{T}\right)} \quad (\text{Eq. 3.43b})$$

• **Etano**

$$F_{EM,i} \times Y_{E,C_2H_6,i} = F_{EM,i-1} \times Y_{E,C_2H_6,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{E,C_2H_6,i} - Y_{B,C_2H_6,i}) + R_{E,C_2H_6,V,i} - K_{C_2H_6E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,C_2H_6,i} \quad (\text{Eq. 3.44})$$

$$K_{C_2H_6E,i} = A_{t,i} \times \Delta Z_i \times (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{mf,i} \times k_{C_2H_6,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right) \quad (\text{Eq. 3.44a})$$

$$k_{C_2H_6,i} = 2.34 \times 10^{18} \times T^{0.5} \times e^{\left(\frac{-20086.6}{T}\right)} \quad (\text{Eq. 3.44b})$$

• **Monóxido de carbono**

$$F_{EM,i} \times Y_{E,CO,i} = F_{EM,i-1} \times Y_{E,CO,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{E,CO,i} - Y_{B,CO,i}) + R_{E,CO,V,i} + R_{E,CO,T,i} + K_{CH_4,E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,CH_4,i} + 2 \times K_{C_2H_6E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,C_2H_6,i} + -K_{COE,i} \times Y_{E,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{E,O_2,i}^{0.5} \times Y_{E,CO,i} + \left(2 - \frac{2}{\phi_{E,i}}\right) \times K_{CE,i} \times Y_{E,O_2,i} \quad (\text{Eq. 3.45})$$

$$K_{CE,i} = \Psi_i \times A_{t,i} \times \Delta Z_i \times (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) \times K_{C,i} \times X_{C,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right) \quad (\text{Eq. 3.45a})$$

$$\Psi_i = \frac{6 \times \rho_{sb} \times (1 - \varepsilon_{mf,i})}{d_p \times \rho_{carb} \times C_{carb}} \quad (\text{Eq. 3.45b})$$

$$K_{C,i} = 3.25 \times 10^7 \times e^{\left(\frac{-15098}{T}\right)} \quad (\text{Eq. 3.45c})$$

$$K_{COE,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{mf,i} \times k_{CO,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right) \quad (\text{Eq. 3.45d})$$

$$k_{CO,i} = 1.3 \times 10^8 \times e^{\left(\frac{-15106}{T}\right)} \quad (\text{Eq. 3.45e})$$

- **Dióxido de carbono**

$$F_{EM,i} \times Y_{E,CO_2,i} = F_{EM,i-1} \times Y_{E,CO_2,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{E,CO_2,i} - Y_{B,CO_2,i}) + R_{E,CO_2,V,i} + R_{E,CO_2,T,i} + K_{COE,i} \times Y_{E,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{E,O_2,i}^{0.5} \times Y_{E,CO,i} + K_{CE,i} \times \left(\frac{2}{\phi_{E,i}} - 1\right) \times Y_{E,O_2,i} \quad (\text{Eq. 3.46})$$

- **Oxigénio**

$$F_{EM,i} \times Y_{E,O_2,i} = F_{EM,i-1} \times Y_{E,O_2,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{E,O_2,i} - Y_{B,O_2,i}) + \frac{1}{\phi_{E,i}} \times K_{CE,i} \times Y_{E,O_2,i} - \frac{1}{2} \times K_{COE,i} \times Y_{E,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{E,O_2,i}^{0.5} \times Y_{E,CO,i} + \frac{3}{2} \times K_{CH_4E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,CH_4,i} - \frac{5}{2} \times K_{C_2H_6E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,C_2H_6,i} + \frac{1}{2} \times K_{H_2E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,H_2,i}^{3/2} + \text{- oxigénio consumido na oxidação do Hchar + Ochar} \quad (\text{Eq. 3.47})$$

- **Hidrogénio**

$$F_{EM,i} \times Y_{E,H_2,i} = F_{EM,i-1} \times Y_{E,H_2,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{E,H_2,i} - Y_{B,H_2,i}) + R_{E,H_2,V,i} + R_{E,H_2,T,i} - K_{H_2E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,H_2,i}^{3/2} \quad (\text{Eq. 3.48})$$

$$K_{H_2E,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{mf,i} \times k_{H_2,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i}\right)^{1.5} \quad (\text{Eq. 3.48a})$$

$$k_{H_2,i} = 1.631 \times 10^9 \times T^{-1.5} \times e^{\left(\frac{-3420}{T}\right)} \quad (\text{Eq. 3.48b})$$

- **Água**

$$\begin{aligned} F_{EM,i} \times Y_{E,H_2O,i} &= F_{EM,i-1} \times Y_{E,H_2O,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{E,H_2O,i} - Y_{B,H_2O,i}) \\ &+ R_{E,H_2O,M,i} + R_{E,H_2O,V,i} + R_{E,H_2O,T,i} + \\ &+ K_{H_2E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,H_2,i}^{3/2} + 2 \times K_{CH_4E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,CH_4,i} \\ &+ 3 \times K_{C_2H_6E,i} \times Y_{E,O_2,i} \times Y_{E,C_2H_6,i} - K_{COE,i} \times Y_{E,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{E,O_2,i}^{0.5} \times Y_{E,CO,i} + \\ &+ \text{água da oxidação do Hchar} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.49})$$

3.4.1.2 BALANÇO MÁSSICO NO LEITO NA FASE BOLHA

As bolhas são desprovidas de sólidos reactivos e como tal não há combustão de carbonizado nesta fase. Nesta subsecção é feito o balanço mássico às espécies voláteis (alcatrões, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ e O₂) no leito na fase bolha. Como acontece ao balanço mássico na fase emulsão as equações são obtidas a partir da equação genérica dada em Eq. 3.41.

- **Alcatrões (C_xH_yO_z)**

$$\begin{aligned} F_{BM,i} \times Y_{B,Tar,i} &= F_{BM,i-1} \times Y_{B,Tar,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{B,T,i} - Y_{E,T,i}) + R_{B,T,V,i} + \\ &- K_{TB,i} \times Y_{B,T,i} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.50})$$

$$K_{TB,i} = A_{t,i} \times \Delta Z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{b,i} \times k_{T,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.50a})$$

- **Metano**

$$\begin{aligned} F_{BM,i} \times Y_{B,CH_4,i} &= F_{BM,i-1} \times Y_{B,CH_4,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{B,CH_4,i} - Y_{E,CH_4,i}) + \\ &+ R_{B,CH_4,V,i} + R_{B,CH_4,T,i} - K_{CH_4B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,CH_4,i} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.51})$$

$$K_{CH_4B,i} = A_{t,i} \times \Delta Z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{b,i} \times k_{CH_4,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.51a})$$

- **Etano**

$$F_{BM,i} \times Y_{B,C_2H_6,i} = F_{BM,i-1} \times Y_{B,C_2H_6,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{B,C_2H_6,i} - Y_{E,C_2H_6,i}) + R_{B,C_2H_6,V,i} - K_{C_2H_6B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,C_2H_6,i} \quad (\text{Eq. 3.52})$$

$$K_{C_2H_6B,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{b,i} \times k_{C_2H_6,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.52a})$$

- **Monóxido de carbono**

$$F_{BM,i} \times Y_{B,CO,i} = F_{BM,i-1} \times Y_{B,CO,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{B,CO,i} - Y_{E,CO,i}) + R_{B,CO,V,i} + R_{B,CO,T,i} + K_{CH_4,B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,CH_4,i} + 2 \times K_{C_2H_6B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,C_2H_6,i} - K_{COB,i} \times Y_{B,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{B,O_2,i}^{0.5} \times Y_{B,CO,i} \quad (\text{Eq. 3.53})$$

$$K_{COB,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{b,i} \times k_{CO,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.53a})$$

- **Dióxido de carbono**

$$F_{BM,i} \times Y_{B,CO_2,i} = F_{BM,i-1} \times Y_{B,CO_2,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{B,CO_2,i} - Y_{E,CO_2,i}) + R_{B,CO_2,V,i} + R_{B,CO_2,T,i} + K_{COB,i} \times Y_{B,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{B,O_2,i}^{0.5} \times Y_{B,CO,i} \quad (\text{Eq. 3.54})$$

- **Oxigénio**

$$F_{BM,i} \times Y_{B,O_2,i} = F_{BM,i-1} \times Y_{B,O_2,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{B,O_2,i} - Y_{E,O_2,i}) + \left(-\frac{3}{2} \times K_{CH_4B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,CH_4,i} - \frac{5}{2} \times K_{C_2H_6B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,C_2H_6,i} - \frac{1}{2} \times K_{COB,i} \times Y_{B,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{B,O_2,i}^{0.5} \times Y_{B,CO,i} - \frac{1}{2} \times K_{H_2B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,H_2,i}^{3/2} \right) \quad (\text{Eq. 3.55})$$

- **Hidrogénio**

$$F_{BM,i} \times Y_{B,H_2,i} = F_{BM,i-1} \times Y_{B,H_2,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{B,H_2,i} - Y_{E,H_2,i}) + R_{B,H_2,V,i} + R_{B,H_2,T,i} - K_{H_2B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,H_2,i}^{3/2} \quad (\text{Eq. 3.56})$$

$$K_{H_2B,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times \varepsilon_{b,i} \times k_{H_2,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right)^{1.5} \quad (\text{Eq. 3.56a})$$

- **Água**

$$\begin{aligned} F_{BM,i} \times Y_{B,H_2O,i} = & F_{BM,i-1} \times Y_{B,H_2O,i-1} - K_{g,i} \times (Y_{B,H_2O,i} - Y_{E,H_2O,i}) + \\ & + R_{B,H_2O,M,i} + R_{B,H_2O,V,i} + R_{B,H_2O,T,i} + K_{H_2B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,H_2,i}^{3/2} + \\ & + 2 \times K_{CH_4B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,CH_4,i} + 3 \times K_{C_2H_6B,i} \times Y_{B,O_2,i} \times Y_{B,C_2H_6,i} + \\ & - K_{COB,i} \times Y_{B,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{B,O_2,i}^{0.5} \times Y_{B,CO,i} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.57})$$

3.4.1.3 BALANÇO MÁSSICO NO FREEBOARD

No *freeboard*, as equações do balanço mássico a cada espécie gasosa (alcatrões, CH₄, C₂H₆, CO, H₂, CO₂, O₂ e H₂O) tem como base a mesma equação genérica usada para o balanço mássico no leito. No entanto, no *freeboard* não existe uma repartição de gás entre fase bolha e fase emulsão, logo não existe permuta de espécie gasosa entre bolha e emulsão.

- **Alcatrões (C_xH_yO_z)**

$$F_{FM,i} \times Y_{F,TAR,i} = F_{FM,i-1} \times Y_{F,TAR,i-1} + R_{F,T,V,i} - K_{TF,i} \times Y_{F,T,i} \quad (\text{Eq. 3.58})$$

$$K_{TF,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times k_{T,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.58a})$$

- **Metano**

$$\begin{aligned} F_{FM,i} \times Y_{F,CH_4,i} = & F_{FM,i-1} \times Y_{F,CH_4,i-1} + R_{F,CH_4,V,i} + R_{F,CH_4,T,i} + \\ & - K_{CH_4F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,CH_4,i} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.59})$$

$$K_{CH_4F,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times k_{CH_4,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.59a})$$

- **Etano**

$$F_{FM,i} \times Y_{F,C_2H_6,i} = F_{FM,i-1} \times Y_{F,C_2H_6,i-1} + R_{F,C_2H_6,V,i} +$$

$$- K_{C_2H_6F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,C_2H_6,i} \quad (\text{Eq. 3.60})$$

$$K_{C_2H_6F,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times k_{C_2H_6,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.60a})$$

- **Monóxido de carbono**

$$F_{FM,i} \times Y_{F,CO,i} = F_{FM,i-1} \times Y_{F,CO,i-1} + R_{F,CO,V,i} + R_{F,CO,T,i} + K_{CH_4F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,CH_4,i} +$$

$$+ 2 \times K_{C_2H_6F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,C_2H_6,i} - K_{COF,i} \times Y_{F,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{F,O_2,i}^{0.5} \times Y_{F,CO,i} +$$

$$+ \left(2 - \frac{2}{\phi_{F,i}} \right) \times K_{CF,i} \times Y_{F,O_2,i} \quad (\text{Eq. 3.61})$$

$$K_{CF,i} = N_{C,i} \times \pi \times d_p^2 \times K_{C,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.61a})$$

$$N_{C,i} = \frac{m_{\text{carb},F,i} \times C_{\text{carb}}}{\rho_{\text{carb}} \times C_{\text{carb}} \times \frac{\pi}{6} \times d_p^3} \quad (\text{Eq. 3.61b})$$

$$K_{COF,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times k_{CO,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.61c})$$

- **Dióxido de carbono**

$$F_{FM,i} \times Y_{F,CO_2,i} = F_{FM,i-1} \times Y_{F,CO_2,i-1} + R_{F,CO_2,V,i} + R_{F,CO_2,T,i} +$$

$$+ K_{COF,i} \times Y_{F,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{F,O_2,i}^{0.5} \times Y_{F,CO,i} + \left(\frac{2}{\phi_{F,i}} - 1 \right) \times K_{CF,i} \times Y_{F,O_2,i} \quad (\text{Eq. 3.62})$$

- **Oxigénio**

$$\begin{aligned}
 F_{FM,i} \times Y_{F,O_2,i} = & F_{FM,i-1} \times Y_{F,O_2,i-1} - \frac{1}{\phi_{F,i}} \times K_{CF,i} \times Y_{F,O_2,i} + \\
 & - \frac{1}{2} \times K_{COF,i} \times Y_{F,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{F,O_2,i}^{0.5} \times Y_{F,CO,i} - \frac{3}{2} \times K_{CH_4F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,CH_4,i} \\
 & - \frac{5}{2} \times K_{C_2H_6F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,C_2H_6,i} - \frac{1}{2} \times K_{H_2F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,H_2,i}^{3/2} + \\
 & - \text{oxigénio consumido na oxidação do Hchar + Ochar}
 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.63})$$

- **Hidrogénio**

$$F_{FM,i} \times Y_{F,H_2,i} = F_{FM,i-1} \times Y_{F,H_2,i-1} + R_{F,H_2,V,i} + R_{F,H_2,T,i} - K_{H_2F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,H_2,i}^{3/2} \quad (\text{Eq. 3.64})$$

$$K_{H_2F,i} = A_{t,i} \times \Delta z_i \times (1 - \varepsilon_{t,i}) \times k_{H_2,i} \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right) \times \left(\frac{P}{R \times T_i} \right)^{1.5} \quad (\text{Eq. 3.64a})$$

- **Água**

$$\begin{aligned}
 F_{FM,i} \times Y_{F,H_2O,i} = & F_{FM,i-1} \times Y_{F,H_2O,i-1} + R_{F,H_2O,M,i} + R_{F,H_2O,V,i} + R_{F,H_2O,T,i} + \\
 & + K_{H_2F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,H_2,i}^{3/2} + 2 \times K_{CH_4F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,CH_4,i} + \\
 & + 3 \times K_{C_2H_6F,i} \times Y_{F,O_2,i} \times Y_{F,C_2H_6,i} + \\
 & - K_{COF,i} \times Y_{F,H_2O,i}^{0.5} \times Y_{F,O_2,i}^{0.5} \times Y_{F,CO,i} + \\
 & + \text{água da oxidação do Hchar}
 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.65})$$

3.5 ESTRUTURA DO MODELO FBCMODEL

A estrutura de cálculo do modelo **FBCMODEL** (Figura 3.1) inicia-se com a subrotina **Datin** que tem como função a entrada dos dados (características geométricas do reactor, características dos tubos de transferência de calor, número de orifícios do distribuidor e diâmetro de cada orifício, características da biomassa, características do leito, temperatura, entre outros) para o cálculo.

Em seguida a subrotina **Design** pesquisa em cada compartimento a existência de tubos de transferência de calor, calculando o volume efectivo de cada.

A subrotina **Fuel** calcula as características do combustível, ou seja, a composição e o poder calorífico dos voláteis e do carbonizado e calcula ainda a entalpia da combustão dos voláteis.

A subrotina **Elut** calcula o arrastamento e elutriação para cada classe de partículas. Calcula o caudal de ar estequiométrico e do excesso de ar e também a velocidade mínima de fluidização e terminal de todas as partículas de areia/aditivos e cinzas.

A subrotina **Writer** tem como função criar um ficheiro de resultados e em simultâneo armazenar os resultados das principais subrotinas do programa. Permite efectuar a listagem completa dos resultados num ficheiro de resultados.

A subrotina **Principal** (Figura 3.2) envolve:

- A determinação de condições hidrodinâmicas do reactor através da subrotina **Hydro**. Esta subrotina divide: o leito e o *freeboard* em compartimentos de altura igual e calcula as principais características aerodinâmicas de cada compartimento;
- A subrotina **GPB** que executa os balanços mássicos no leito e determina as concentrações de CO₂, O₂, CO, CH₄, C₂H₆, H₂O e alcatrões na fase emulsão e bolha;
- As constantes de velocidade de reacção que são calculadas a partir das concentrações de CO₂, O₂, CO, CH₄, C₂H₆, H₂O e alcatrões utilizando a subrotina **AKK**. A subrotina **GPHASE** é usada para o cálculo das concentrações das espécies no leito e **FBC** no *freeboard*;
- A subrotina **CRRECT** para o processo de convergência do O₂;
- A subrotina **CARVAO** que calcula a concentração de carbono.

A subrotina **DeltaP** calcula a perda de carga no distribuidor, ao longo do leito fluidizado.

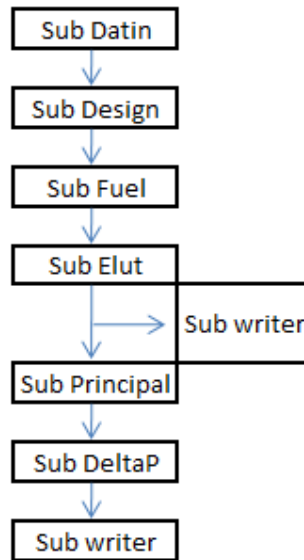


Figura 3.1 - Esquema fundamental do funcionamento do modelo.

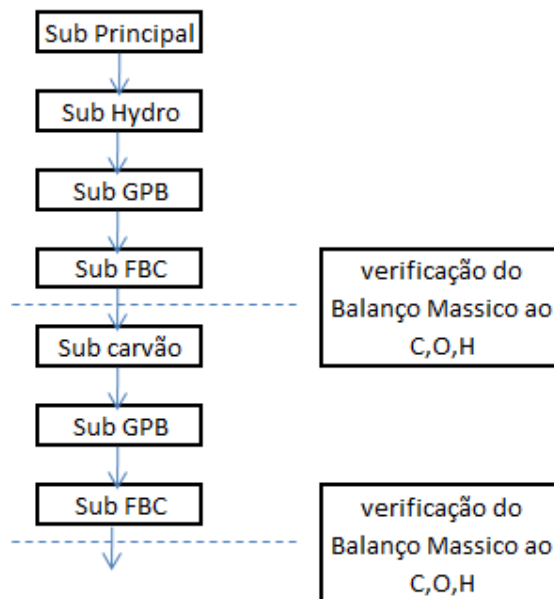


Figura 3.2 - Esquema elementar do funcionamento da Subrotina Principal.

4 APLICAÇÃO DO MODELO DE COMBUSTÃO

Neste capítulo, numa primeira secção são apresentadas as características do sistema experimental e da biomassa considerada nas simulações de combustão de biomassa em leito fluidizado. Numa segunda secção são apresentadas as condições operatórias simuladas. Numa terceira secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos por aplicação do modelo numérico, para as diferentes espécies gasosas (O_2 , CO_2 , CO , H_2 , e H_2O), para as condições operatórias utilizadas, sendo ainda efectuada a comparação dos valores experimentais obtidos na instalação experimental, em trabalhos anteriores.

4.1 CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema reactivo considerado nas simulações é constituído por um reactor piloto de leito fluidizado à escala piloto cuja descrição detalhada é apresentada por Ideias (2008).

O reactor possui uma câmara de combustão (leito + *freeboard*) com 0.25m de diâmetro interno e 2.2m de altura útil, com um leito de areia de 0.25m de altura.

O leito do reactor é constituído por partículas de areia (maioritariamente sílica) com dimensões na gama dos 500-710 μ m. Como características físicas destas partículas considerou-se uma massa volúmica a granel igual a 2600kg/m³ e uma esfericidade de 0.86. O leito fixo apresenta uma altura de 11cm atingindo os 25cm em regime borbulhante.

A alimentação do ar de combustão é feita em dois estágios: leito e *freeboard*. No leito existe uma placa de distribuição com 19 injectores, cada um dos quais com 3 orifícios, orientados no sentido perpendicular ao escoamento. O ar secundário é injectado no *freeboard* no mesmo ponto onde é feita a alimentação da biomassa e encontra-se a 40cm de altura acima da placa distribuidora.

4.1.1 CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA USADA NOS ENSAIOS

As reacções químicas que ocorrem na câmara de combustão dum reactor de leito fluidizado são bastante complexas, onde intervêm diversos materiais de diferente natureza, expostos a elevadas temperaturas (750-900°C). Os principais intervenientes no processo

são os materiais inertes (areia como principal constituinte do leito e o material de construção do reactor), o combustível (biomassa), o adsorvente, o ar atmosférico e os gases derivados da combustão. Diferentes materiais têm diferentes comportamentos de fluidização e para isso é necessário conhecer-se as características do combustível a utilizar para que se obtenha condições de fluidização satisfatórias, para que não haja problemas operacionais e ambientais relacionados com emissões de poluentes. As propriedades (análise imediata e a análise elementar) do combustível utilizado são dadas na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 – Propriedades do combustível utilizado.

Resíduos florestais (pellets)	
Análise imediata	
(%btq)	
Humidade	9.0
Cinzas	2.3
Matéria volátil	77.7
Carbono fixo	11.0
Análise elementar	
(%bs)	
Cinzas	2.5
C	49.8
H	6.7
N	3.0
S	0.0
O	38.0

As partículas raramente se apresentam com dimensões uniformes ou discretas. Na Tabela 4-2 é possível verificar a distribuição de ocorrência em massa das partículas da biomassa considerada.

Tabela 4-2 – Distribuição de ocorrência em massa da biomassa considerada.

Classes granulométricas (dp_k, μm)		
Resíduos florestais	<0.2800	0.2800< dp_k <0.400
(pellets)	0.5793	0.4207

4.2 CONDIÇÕES OPERATÓRIAS SIMULADAS

Foi simulada a combustão da biomassa em leito fluidizado para uma temperatura de 800°C e foram analisadas três condições de excesso de ar no reactor (40, 60 e 100%). Para a temperatura considerada e para cada condição de excesso de ar foi analisado o efeito da percentagem de voláteis libertados no *freeboard* (25, 50 e 75%_m (em massa)). Dos voláteis libertados no *freeboard*, considera-se que parte destes são libertados na parte superior do leito e assim sendo, considera-se que uma percentagem (0, 25 e 50%_m) destes se liberta no último compartimento do leito. Na Tabela 4-3 é apresentado o conjunto de condições operatórias simuladas.

Tabela 4-3 - Condições operatórias simuladas.

Ref ^a	Excesso de ar (%)	Ar primário (%)	Ar secundário (%)	Voláteis libertados no <i>freeboard</i> (% _m)	Voláteis libertados no último compartimento do leito (% _m)
40-25-0					0
40-25-25	40	80	20	25	25
40-25-50					50
40-50-0					0
40-50-25	40	80	20	50	25
40-50-50					50
40-75-0					0
40-75-25	40	80	20	75	25
40-75-50					50
60-25-0					0
60-25-25	60	80	20	25	25
60-25-50					50
60-50-0					0
60-50-25	60	80	20	50	25
60-50-50					50
60-75-0					0
60-75-25	60	80	20	75	25
60-75-50					50
100-25-0					0
100-25-25	100	80	20	25	25
100-25-50					50
100-50-0					0
100-50-25	100	80	20	50	25
100-50-50					50
100-75-0					0
100-75-25	100	80	20	75	25
100-75-50					50

A referência (Ref^a na Tabela 4-3) utilizada tem a seguinte estrutura e significado:

x - y - z

x - Excesso de Ar (EA): 40, 60 e 100%

y - Percentagem de voláteis que é libertada no *freeboard*: 25, 50 e 75%*m*

z - Percentagem de voláteis libertados no último compartimento do leito: 0, 25 e 50%*m*.

O ar de combustão é adicionado em dois estágios. No primeiro estágio é introduzido 80% do caudal de ar (200Nm³/min), provocando a fluidização do leito. Os restantes 20% de ar de combustão (50Nm³/min) são introduzidos simultaneamente com a biomassa no *freeboard* a uma altura de 40 cm acima da placa distribuidora.

4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO EXCESSO DE AR E DA LOCALIZAÇÃO DA LIBERTAÇÃO DOS VOLÁTEIS

Nesta secção são analisados os resultados relativos aos perfis de concentração de O₂, CO₂, CO, H₂ e H₂O, obtidos durante a simulação da combustão de biomassa para uma temperatura do leito de 800°C (perfis de temperatura ao longo do reactor conforme apresentado na Figura 4.1), diferentes níveis de excesso de ar (40, 60 e 100%), e para diferentes cenários de libertação de voláteis.

4.3.1 PERFIS DE TEMPERATURA

Um dos parâmetros operacionais importantes no processo de combustão da biomassa é a temperatura de operação do reactor. É imprescindível a comparação da evolução deste parâmetro ao longo do reactor quando se trata de interpretar e compreender o comportamento das diferentes espécies gasosas.

A evolução deste durante a combustão da biomassa neste tipo de reactores de leito fluidizado borbulhante é distinta nas duas secções principais do reactor: o leito e o *freeboard*. O leito é a fase onde existe uma elevada concentração de sólidos e normalmente a temperatura é uniforme. No *freeboard* verifica-se um aumento de temperatura

relativamente ao leito até à região ligeiramente acima da adição do ar secundário para depois diminuir gradualmente até ao topo do reactor.

Na Figura 4.1 é apresentado o perfil da temperatura imposto no modelo para cada uma das condições de excesso de ar (40, 60 e 100%) consideradas e cenários de libertação de voláteis. Os valores de temperatura apresentados na Figura 4.1 foram obtidos a partir de resultados de ensaios de combustão na instalação experimental, em trabalhos anteriores.

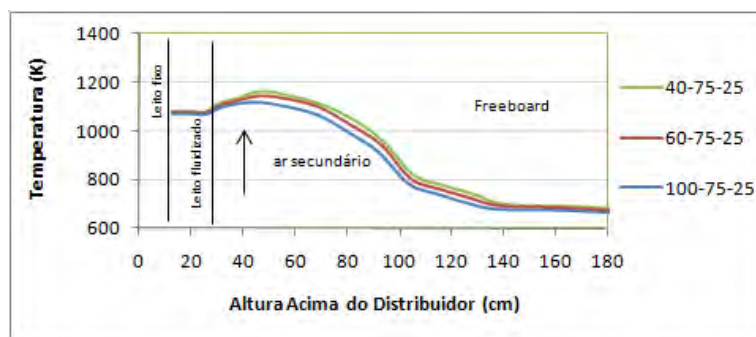


Figura 4.1 - Perfil do efeito da temperatura previsto pelo modelo para cada excesso de ar (40, 60 e 100%).

Na Figura 4.1 verifica-se que existe um aumento da temperatura entre o interior do leito e a zona de adição do combustível e ar secundário devido às reacções que ocorrem nessa zona do reactor serem demasiadas exotérmicas.

A localização da libertação e posteriormente queima dos voláteis tem sido avançada como explicação para as altas temperaturas no *freeboard* pois estas reacções são fortemente exotérmicas e contribuem para um aquecimento suplementar na zona onde ocorrem. A combustão incompleta no leito leva a que ocorra pós combustão de inqueimados no *freeboard* provenientes do leito provocando também um aquecimento extra nesta zona do reactor.

Após o pico da temperatura no *freeboard* verifica-se uma diminuição no espaço acima, o que se deve à diminuição da contribuição das reacções químicas exotérmicas e dum permutador de calor situado acima dos 100cm.

Para uma mesma temperatura do leito verifica-se que quanto menor for o excesso de ar (40%) maiores são as temperaturas observadas no *freeboard*, e tal facto poderá estar relacionado com a combustão do CO e inqueimados no *freeboard*, uma vez que no caso de baixo excesso de ar esses compostos estão presentes nesta zona do reactor em maior quantidade.

4.3.2 VELOCIDADE DE FLUIDIZAÇÃO

A velocidade de fluidização (u_0) é calculada através da Eq. 4.1

$$u_0 = \frac{G_v}{A} \quad \text{Eq. 4.1}$$

A velocidade de fluidização diminui ligeiramente com o aumento do excesso de ar, o que se explica em resultado duma diminuição do caudal de biomassa com o aumento de excesso de ar (Figura 4.2). Como o caudal de ar de fluidização se manteve constante, a diminuição do caudal de biomassa com um aumento de excesso de ar acarreta uma menor contribuição para o acréscimo de volume de gases de combustão.

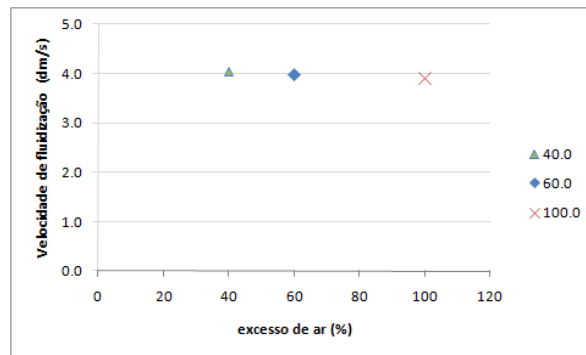


Figura 4.2 - Velocidades de fluidização estimadas pelo modelo.

4.3.3 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES GASOSAS DURANTE A COMBUSTÃO DA BIOMASSA

Nas figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresenta-se o comportamento das concentrações do O₂, CO₂, CO, H₂ e H₂O, respectivamente, ao longo do reactor quando se faz variar o excesso de ar e a fracção de voláteis libertados no *freeboard*.

Não é aqui analisado o comportamento do CH_4 , C_2H_6 e dos alcatrões. As constantes de velocidade de oxidação destas espécies são de tal ordem elevadas que a concentração destas espécies no reactor se aproxima de zero.

- ***Oxigénio***

No que diz respeito ao O_2 (Figura 4.3) verifica-se que ao longo do reactor a sua concentração diminui até à adição do ar secundário (40cm), aumentando ligeiramente no espaço acima, para depois permanecer praticamente inalterada.

Observa-se que quanto maior o excesso de ar, maior é a concentração do oxigénio para a mesma altura do reactor.

Do ponto de vista de influência do cenário de libertação de voláteis, a zona que é mais afectada é a região entre os 20cm e os 40cm acima da placa distribuidora (Figura 4.3).

Quando se considera um aumento na fracção dos voláteis libertados no *freeboard* isso implica um aumento da concentração de O_2 no leito, e vice-versa.

A partir dos 50cm acima da placa distribuidora para todos os cenários, até ao topo do reactor, observa-se que o perfil de concentração desta espécie se torna constante devido à escassez de reacções químicas que ocorrem nesta região.

- ***Dióxido de carbono***

O perfil das concentrações do CO_2 para as diferentes condições operatórias é apresentado na Figura 4.4. O comportamento do CO_2 é complementar ao descrito para o O_2 .

De uma forma geral verifica-se um aumento da concentração de CO_2 até à região da adição do ar secundário, para depois ocorrer diminuição e se tornar constante até ao topo do reactor. Esta diminuição deve-se a uma diluição da concentração de CO_2 após a adição de ar secundário.

Verifica-se que com o aumento do excesso de ar há uma diminuição na concentração de CO_2 , o que resulta numa maior diluição dos gases de combustão.

O aumento da libertação de voláteis no *freeboard* causa uma diminuição da concentração de CO₂ no leito. Este efeito resulta da transferência das reacções de combustão do leito para o *freeboard*.

A partir dos 50cm acima da placa distribuidora para todos os cenários, até ao topo do reactor, observa-se que o perfil de concentração desta espécie se torna constante tal e qual como acontece com o O₂.

- ***Monóxido de carbono***

O papel de concentração do CO (Figura 4.5) exhibe uma influência mais acentuada relativamente ao padrão de libertação de voláteis observado para o O₂ e CO₂, embora a concentração de CO seja muito mais baixa (da ordem dos ppm) quando comparado com a do O₂ e CO₂ (da ordem da %).

Geralmente, para uma libertação de voláteis inferior a 50%*m* no *freeboard* observa-se que a concentração de CO é máxima na superfície do leito, para os vários excessos de ar analisados. A excepção a este comportamento é a condição de 100% de excesso de ar para 25%*m* de libertação de voláteis no *freeboard* (ensaio com ref^a 100-25-0), em que se observa um máximo de concentração de CO na base do leito.

Para elevadas libertações de voláteis no *freeboard*, iguais ou superiores a 50%*m*, observam-se diferentes comportamentos para o CO. O máximo de concentração de CO pode ocorrer na base do leito (ensaios com libertação de 50%*m* de voláteis no *freeboard*), ou na região imediatamente abaixo da adição do ar secundário (ensaios com libertação de 75%*m* de voláteis no *freeboard*). As situações com elevada (56%*m*) libertação de voláteis no *freeboard*, e que correspondem aos ensaios com referência 40-75-25, 60-75-25 e 100-75-25, apresentam uma concentração de CO máxima na superfície do leito, que se explica pelo facto de neste caso ocorrer uma libertação significativa de voláteis na parte superior do leito (último compartimento).

Genericamente, acima da superfície do leito a concentração de CO decresce devido a consumo por oxidação pelo oxigénio. As situações de elevada libertação de voláteis no *freeboard* (ensaios com ref^a 40-75-25, 60-75-25 e 100-75-25) são uma excepção, conforme referido anteriormente, o que se explica pela libertação de CO nos voláteis.

- **Hidrogénio**

O H₂ apresenta um perfil de concentração (Figura 4.6) na ordem dos ppm tal e qual como o perfil das concentrações do CO.

Geralmente, para uma libertação de voláteis inferior a 50%*m* no *freeboard* observa-se que a concentração de H₂ é máxima na superfície do leito para os vários excessos de ar analisados.

Para elevadas libertações de voláteis no *freeboard*, igual ou superior a 50%*m*, observa-se que o máximo da concentração de H₂ ocorre na região imediatamente abaixo da adição do ar secundário.

- **Água**

O perfil de concentração do H₂O (Figura 4.7) é análogo ao perfil de concentração do CO₂ (Figura 4.4). Ao longo do reactor o perfil de concentração H₂O é caracterizado por um aumento da concentração desde a base do leito até à região localizada imediatamente abaixo do ponto de adição do ar secundário. Este comportamento justifica-se em resultado da oxidação de compostos contendo hidrogénio (H₂, hidrocarbonetos, carbonizado) e da libertação da água presente como humidade no combustível durante a fase inicial de secagem (este processo ocorre entre a superfície do leito e o ponto de adição do combustível). Relativamente à influência dos diferentes cenários de libertação de voláteis, o seu efeito observa-se entre os 20 e 40 cm de altura acima da placa distribuidora, caracterizado por um aumento da concentração de H₂O na parte superior do leito com o aumento da percentagem de voláteis libertados no interior do leito. Este comportamento justifica-se pela razão de que associado aos voláteis ocorre uma libertação substancial de compostos contendo hidrogénio, os quais são oxidados na região próxima do ponto de libertação dos voláteis.

Após adição do ar secundário a concentração do H₂O diminui, em resultado do efeito de diluição causado pelo ar secundário. Essa diminuição é tanto menos acentuada quanto maior o excesso de ar, o que se justifica pelo facto de que com o aumento do excesso de ar os gases de combustão se encontrarem mais diluídos ao longo de toda a extensão do reactor.

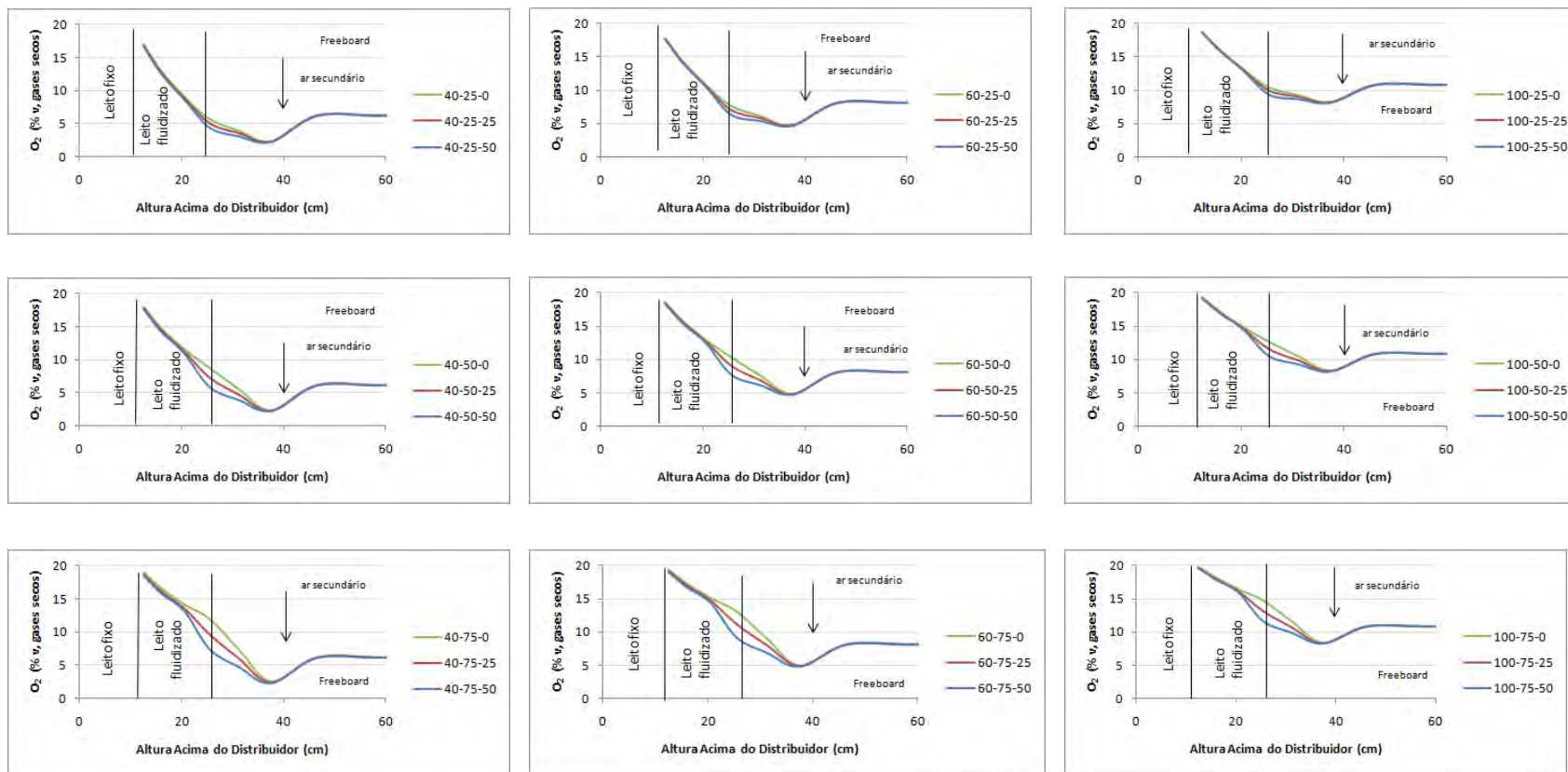


Figura 4.3 - Perfil de concentração do O_2 no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.

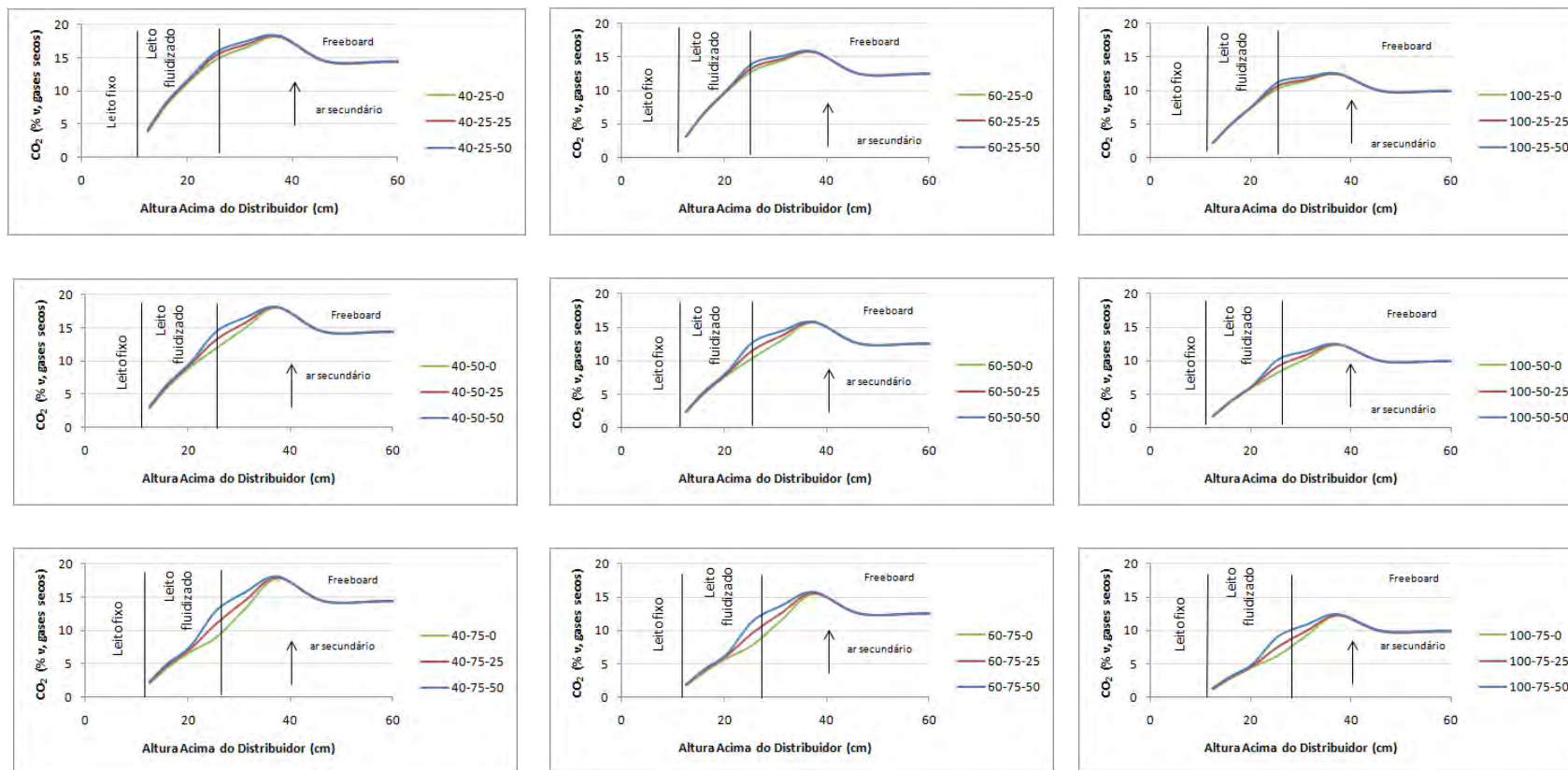


Figura 4.4 - Perfil de concentração do CO₂ no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.

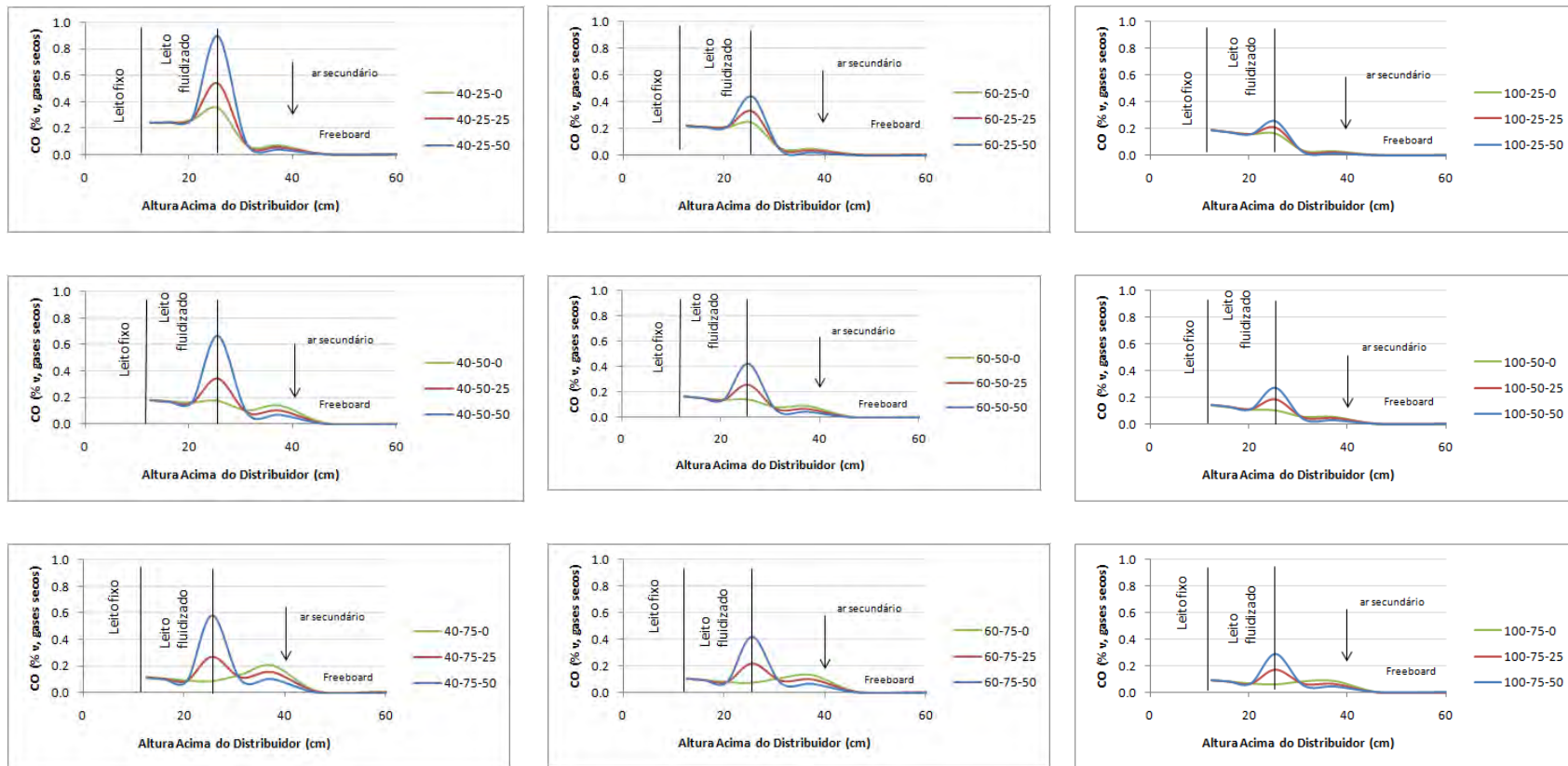


Figura 4.5 - Perfil de concentração do CO no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.

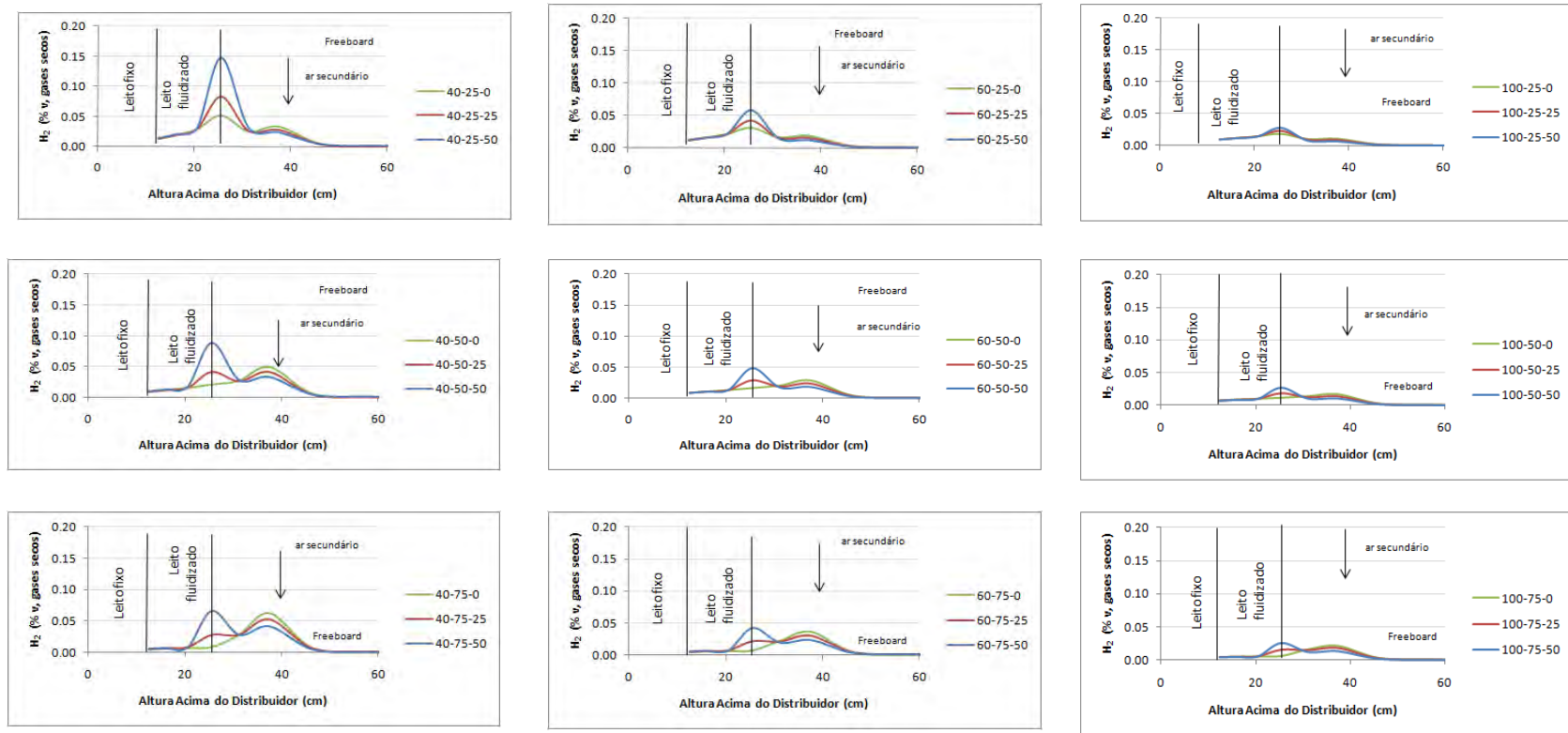


Figura 4.6 - Perfil de concentração do H_2 no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.

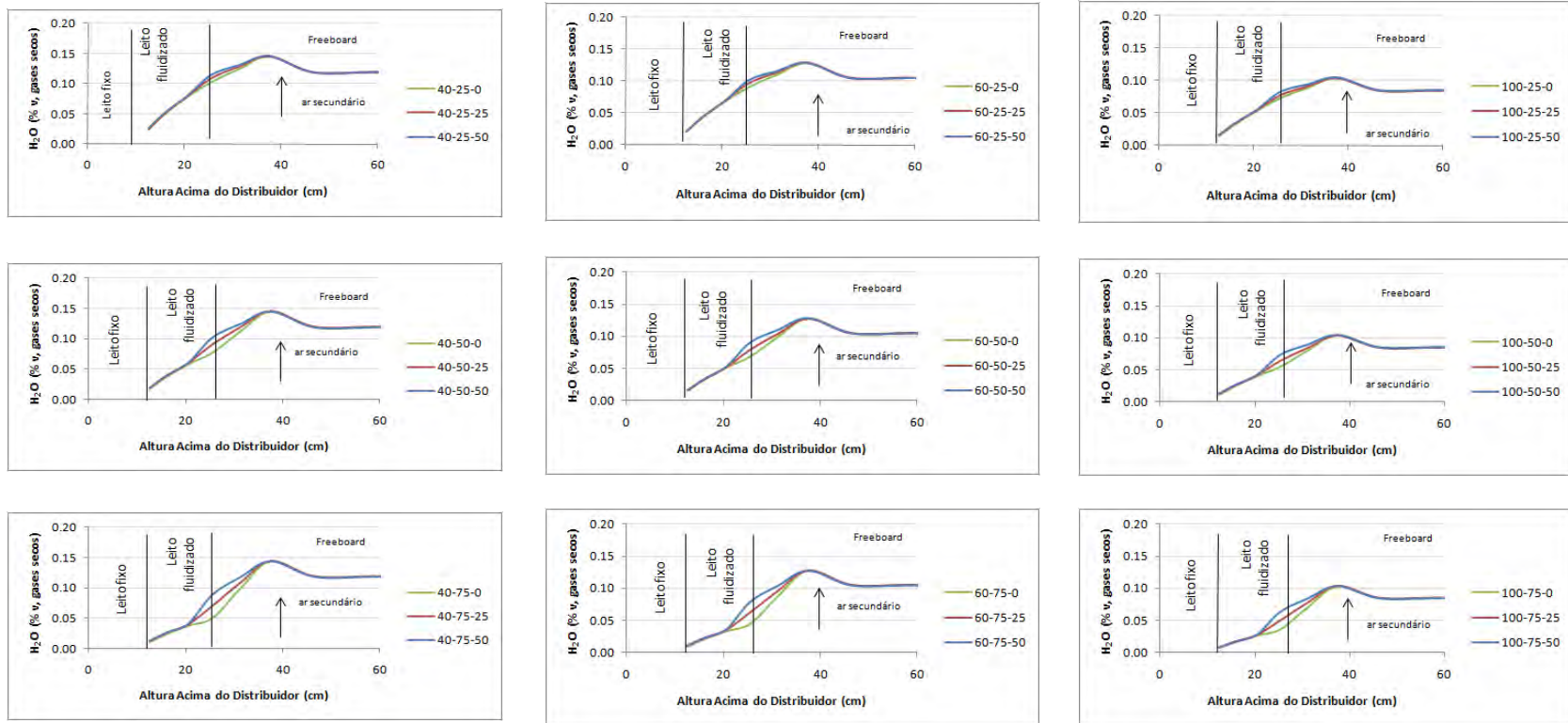


Figura 4.7 - Perfil de concentração do H₂O no reactor durante a combustão da biomassa para as condições operatórias analisadas. Legenda de acordo com a referência da Tabela 4-3.

Nas simulações efectuadas observamos que o perfil de concentração do O_2 (Figura 4.3), CO_2 (Figura 4.4) e H_2O (Figura 4.7) a partir dos 50cm de altura acima da placa distribuidora converge até ao topo do reactor, para valores diferentes de zero, para ensaios em que a única variável diga respeito apenas à percentagem de voláteis libertados no último compartimento do leito (por exemplo ensaios com a ref^a 40-25-0, 40-25-25 e 40-25-50). Portanto, podemos referir que a partir dos 50cm de altura acima da placa distribuidora não há mais consumo (O_2) ou formação (CO_2 e H_2O) das espécies, ou seja, não há mais reacções químicas a partir desta altura do reactor. No que diz respeito às outras espécies analisadas (CO (Figura 4.5) e H_2 (Figura 4.6)) estas também convergem, mas a convergência é para zero.

Nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 são apresentadas as condições extremas para os perfis de concentração das diferentes espécies analisadas em resultado das simulações efectuadas para as condições operatórias consideradas.

A concentração de O_2 na região situada abaixo da adição do ar secundário e da biomassa, e que inclui o leito e a parte inferior do reactor até aos 40cm acima da placa distribuidora, atinge os valores mínimos quando se utiliza o excesso de ar mais baixo (40%) e a menor percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* (experiência com ref^a 40-25-50) (Figura 4.8). Por outro lado, a concentração de O_2 nessa mesma região do reactor atinge os seus valores máximos quando se utiliza o excesso de ar mais elevado (100%) e a maior percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* (experiência com ref^a 100-75-0) (Figura 4.8).

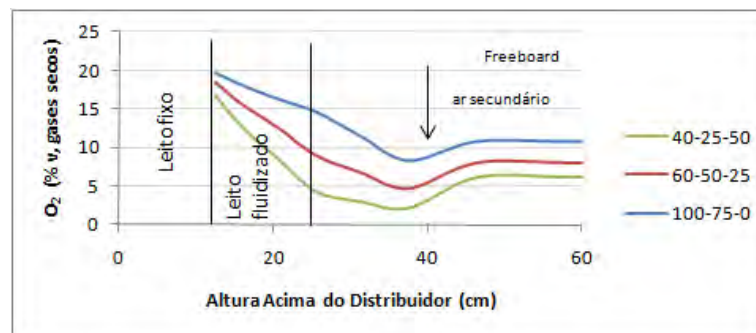


Figura 4.8 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do O_2 .
Legenda de acordo com a Tabela 4-3.

Como mencionado anteriormente o perfil de concentração do CO_2 é complementar ao perfil de concentração do O_2 , ou seja, a concentração de CO_2 é máxima na região situada abaixo da adição do ar secundário e da biomassa. Atinge os valores máximos quando se utiliza o excesso de ar mais baixo (40%) e a menor percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* (experiência com ref^a 40-25-50) (Figura 4.9). Para a condição de excesso de ar máxima (100%) e a percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* também máxima observa-se que na mesma região do reactor se atingem as menores concentrações de CO_2 (experiência com ref^a 100-75-0).

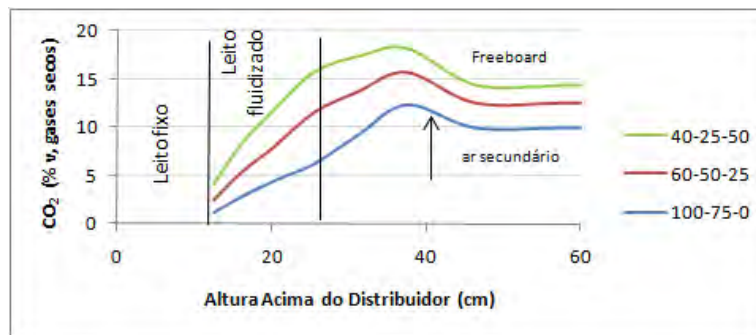


Figura 4.9 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do CO_2 .
 Legenda de acordo com a Tabela 4-3.

A concentração do CO na superfície do leito atinge os valores máximos quando se utiliza o excesso de ar mais baixo (40%) e a menor percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* (experiência com ref^a 40-25-50) (Figura 4.10). Por outro lado, para uma condição de excesso de ar máxima (100%) e uma maior percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* observa-se o máximo de concentração do CO na base do leito (experiência com ref^a 100-75-0).

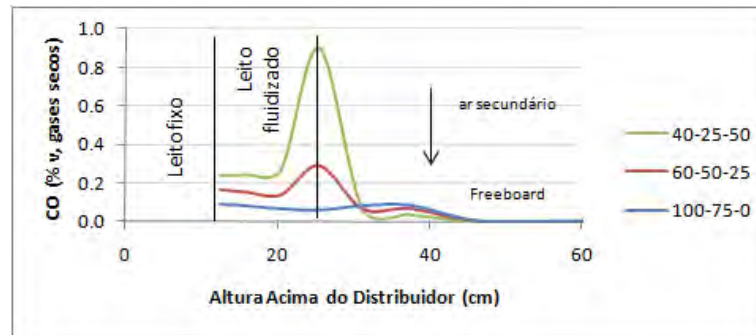


Figura 4.10 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do CO.
Legenda de acordo com a Tabela 4-3.

A concentração do H_2 na superfície do leito é máxima para um cenário em que se considera um excesso de ar mais baixo (40%) e uma menor percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* (experiência com ref^a 40-25-50) (Figura 4.11). Por outro lado, na região situada abaixo da adição do ar secundário e da biomassa, e que inclui o leito e a parte inferior do reactor até aos 40cm acima da placa distribuidora, atinge os valores máximos da concentração do H_2 quando se utiliza um elevado excesso de ar e uma percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* máxima (experiência com ref^a 100-75-0).

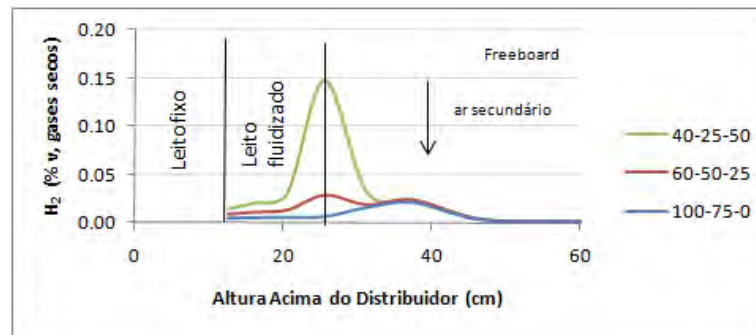


Figura 4.11 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do H_2 .
Legenda de acordo com a Tabela 4-3.

O perfil de concentração de H_2O é análogo ao perfil de concentração do CO_2 , ou seja, a concentração do H_2O é máxima na região situada abaixo da adição do ar secundário e da biomassa. Atinge os valores máximos de concentração quando se utiliza o excesso de ar mais baixo (40%) e a menor percentagem de libertação de voláteis no *freeboard*

(experiência com ref^a 40-25-50) (Figura 4.12). Para a condição de excesso de ar máximo (100%) e a percentagem de libertação de voláteis no *freeboard* também máxima observa-se que na mesma região do reactor se atinge as menores concentrações de H₂O (experiência com ref^a 100-75-0).

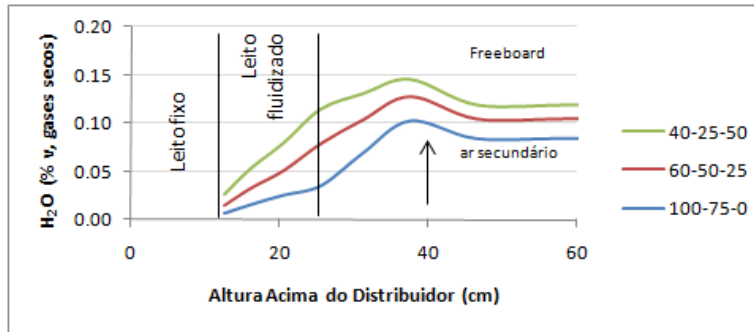


Figura 4.12 - Condições extremas obtidas nas simulações para a concentração do H₂O.
Legenda de acordo com a Tabela 4-3.

4.4 CARBONIZADO

Nesta secção é apresentada a influência da variação do excesso de ar na fracção de carbono sólido (associado às partículas de carbonizado) no leito (Figura 4.13) e consequentemente na fracção do carbono arrastado ao longo do reactor.

Como o caudal de ar de fluidização se manteve constante, a diminuição do caudal de biomassa com um aumento de excesso de ar acarreta uma menor fracção mássica de carbono sólido no leito (Figura 4.13).

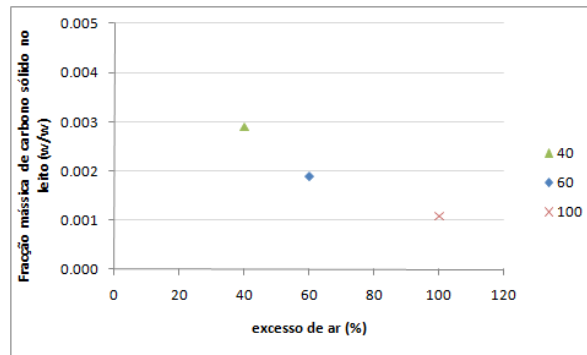


Figura 4.13 - Efeito do excesso (40, 60 e 100%) de ar na fracção mássica de carbono sólido no leito.

A concentração de carbono sólido no leito condiciona a quantidade desta espécie presente no *freeboard*. Como mostra a Figura 4.14, o modelo prevê que para as mesmas condições (experiências com ref^a x-25-25), ao longo do *freeboard*, existe pouco arrastamento de carbono sólido quando comparado com o arrastamento a partir do leito. Esta diferença de concentrações de carbonizado nestas duas fases pode ser devido: à diminuição da quantidade de partículas arrastadas para o topo do reactor porque parte delas volta ao leito devido à velocidade terminal ser inferior à velocidade do escoamento gasoso ou porque acaba por ser oxidada durante a sua subida.

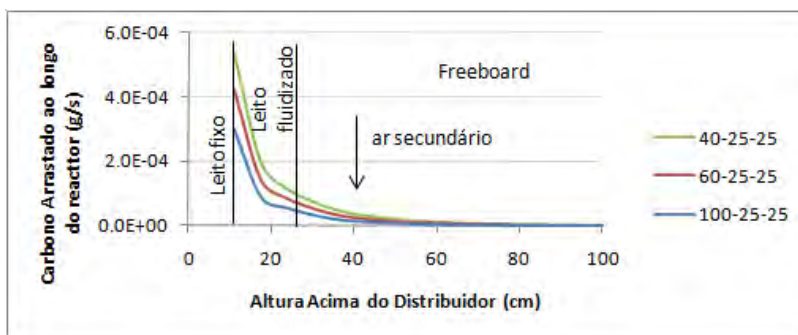


Figura 4.14 - Caudal mássico de carbono sólido previsto às diferentes alturas do reactor para cada excesso de ar testado (40, 60 e 100%). Legenda de acordo com a Tabela 4-3.

O excesso de ar influencia o tempo de queima das partículas de carbonizado, o que contribui para que com o aumento da concentração de oxigénio (aumento do excesso de ar) a previsão da massa de partículas sólidas carbonáceas arrastadas ao longo do *freeboard* diminua.

4.5 COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NAS SIMULAÇÕES COM VALORES EXPERIMENTAIS

Após análise das simulações realizadas, e do efeito dos diferentes cenários de libertação de voláteis nos perfis de concentração das espécies gasosas no reactor, foi analisado em que medida os resultados de simulação descrevem o comportamento das espécies gasosas observado experimentalmente.

Depois de ser analisado o efeito de vários cenários de libertação de voláteis nos perfis de concentração nas diferentes espécies gasosas (O_2 , CO e CO_2) procedeu-se à selecção do cenário que melhor descreve os valores experimentais obtidos em trabalhos anteriores na instalação à escala piloto. Para o H_2 e H_2O não foi possível a selecção do perfil de concentração que melhor descreve os valores experimentais, uma vez que não existia informação experimental disponível para o efeito.

Na apresentação dos resultados a nomenclatura geral é a mesma apresentada na secção 4.2, no entanto, nesta secção é incluído mais um parâmetro (w), e as legendas passam a ter a seguinte forma:

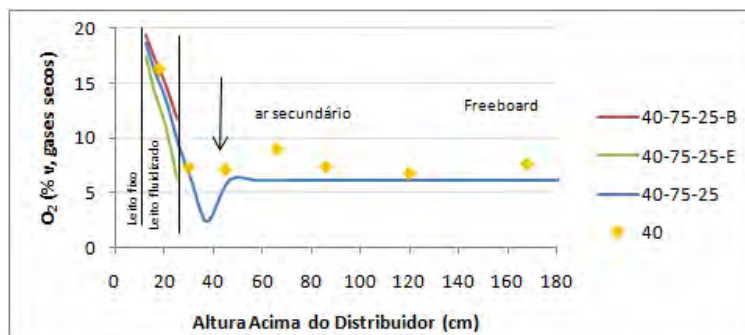
$$x - y - z - w$$

em que w representa a fase bolha (B) ou a fase emulsão (E).

Genericamente, observa-se que o modelo prevê uma concentração de O_2 sistematicamente superior na fase bolha o que se compreende em virtude de as bolhas serem constituídas maioritariamente por oxigénio, isto é, nas bolhas flui a maior parte do escoamento de ar de combustão. Contrariamente ao que acontece à espécie anterior (O_2), a concentração do CO e CO_2 no leito, aproxima-se da fase emulsão pois nesta fase está presente, maioritariamente, voláteis e carbonizado.

4.5.1 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO O_2 , CO_2 E CO PARA UM EXCESSO DE AR DE 40%

A simulação que melhor descreve os valores experimentais para um excesso de ar de 40% para as diferentes espécies gasosas (O_2 , CO_2 e CO) é apresentada na Figura 4.15.



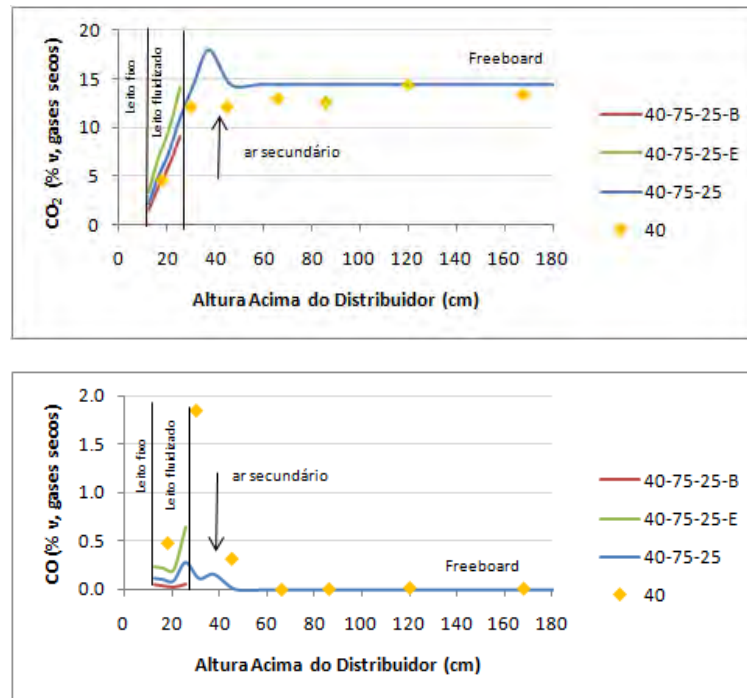


Figura 4.15 - Perfil de concentração do O_2 , CO_2 e CO para um excesso de ar de 40% que melhor se adapta aos valores experimentais.

Como se observa, a simulação que melhor descreve os valores experimentais para as diferentes espécies, para um excesso de ar de 40%, é quando se considera uma libertação de 56% de voláteis no *freeboard* (experiência com a ref^a 40-75-25) (Figura 4.15).

Para o perfil de concentração do O_2 observa-se, apesar de ser a simulação (ref^a 40-75-25) que melhor descreve os valores experimentais, que entre os 40 e 90cm de altura acima da placa distribuidora as concentrações são mais elevadas que as simuladas pelo modelo. Um dos motivos para essa discrepância quantitativa é que no modelo é considerado mistura perfeita em cada compartimento o que na realidade não é isso que acontece, ou seja, existem problemas de mistura, e neste caso isso pode ser crítico na zona acima da adição do ar secundário. Poder-se-á ainda referir que apesar da discrepância quantitativa entre a simulação e os valores experimentais há uma ligeira tendência qualitativa nesta zona do reactor para esta espécie. Na Figura 4.15 encontram-se também representados os perfis de concentração esperados para a fase bolha e emulsão. A amostragem no leito apresenta

valores de concentração de O_2 mais próximos da concentração estimada para a fase bolha do que para a fase emulsão.

No que diz respeito ao perfil de concentração do CO_2 observa-se uma ligeira diferença entre os valores experimentais e a simulação tal como acontece com o perfil de concentração do O_2 na mesma zona do reactor, ou seja, entre os 40 e 90cm de altura acima da placa distribuidora. O motivo para essa diferença é o referido para o O_2 . Cada compartimento apresenta condições de mistura completa e na realidade isso não acontece.

O perfil de concentração do CO é o mais difícil de modelizar. A simulação tal como os resultados experimentais demonstram que o perfil de concentração do CO aumenta até à superfície do leito e depois diminui até zero. No entanto, às primeiras amostragens verifica-se valores superiores ao previsto pelo modelo. A amostragem do leito, apesar de superior, é próximo da fase emulsão o que era de esperar, já que a fase bolha é constituída principalmente de oxigénio. Como foi mencionado anteriormente, há uma certa dificuldade em modelizar esta espécie gasosa e um dos motivos poderá ser a escolha da cinética desta espécie não ter sido a mais correcta. Tal e qual como acontece nas espécies anteriores, apesar de haver diferenças quantitativas observa-se uma tendência qualitativa entre os valores experimentais e a simulação.

Seria importante existir amostragens mais regulares entre os 25 e os 45cm de altura acima da placa distribuidora para se poder observar a concentração mínima e máxima simulada, nesta zona do reactor, para o O_2 e CO_2 , respectivamente.

4.5.2 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO O_2 , CO_2 E CO PARA UM EXCESSO DE AR DE 60%

A simulação que melhor descreve os valores experimentais para um excesso de ar de 60% para as diferentes espécies gasosas (O_2 , CO_2 e CO) é apresentada na Figura 4.16.

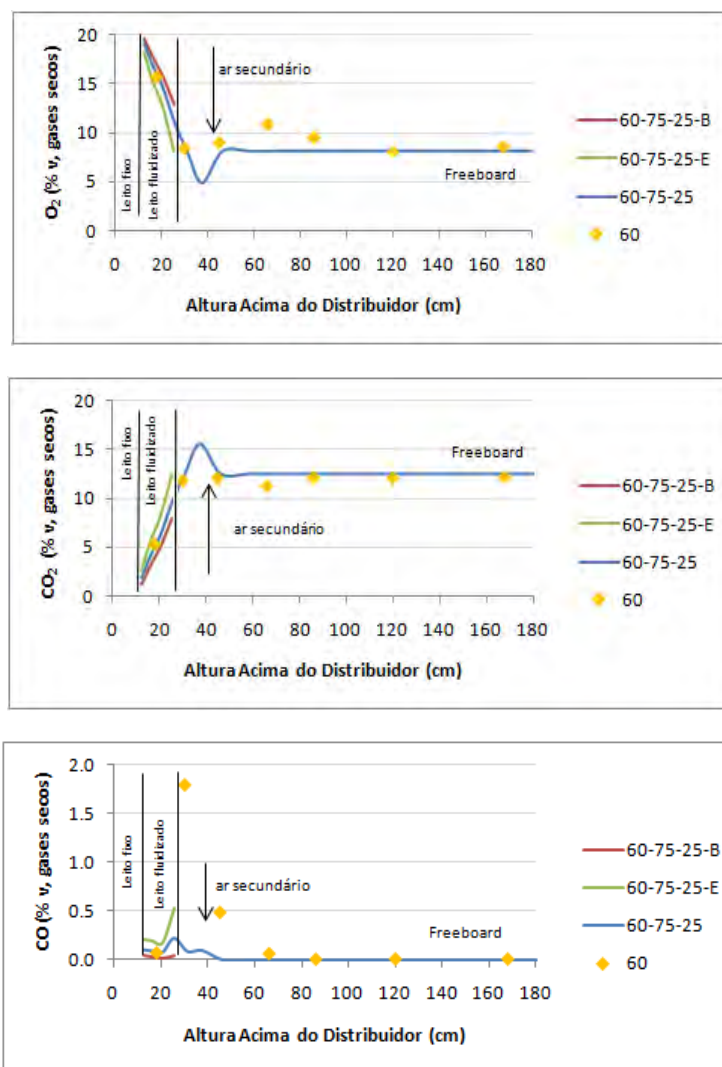


Figura 4.16 - Perfil de concentração do O₂, CO₂ e CO para um excesso de ar de 60% que melhor se adapta aos valores experimentais.

Para uma condição de excesso de ar de 60%, tal e qual como se observa para a mínima condição de excesso de ar (40%), a simulação que melhor descreve os valores experimentais para as diferentes espécies (O₂, CO₂ e CO) é quando se considera uma libertação de 56%_m de voláteis no *freeboard* (experiência com a ref^a 60-75-25) (Figura 4.16).

Depois de escolhida a simulação que melhor descreve os resultados experimentais para o O_2 observa-se que há uma discrepância entre os 40 e 90cm de altura acima da placa distribuidora como observado também para a condição de excesso de ar de 40%.

No que diz respeito ao perfil de concentração de CO_2 observa-se que o modelo adapta-se muito bem às condições experimentais. Há, no entanto, uma ligeira diferença na amostragem aos 66cm apontando-se as mesmas razões referidas em 4.5.1.

Para o perfil de concentração do CO existe a mesma dificuldade que na secção anterior. Existe uma certa dificuldade na modelização desta espécie devido à escolha da sua cinética. No entanto, observa-se que tanto a simulação como os valores experimentais têm o mesmo comportamento (qualitativo), ou seja, aumentam até à superfície do leito para depois diminuir até zero.

Como referido na condição de excesso de ar de 60% seria importante existir amostragens mais regulares entre os 25 e os 45cm de altura acima da placa distribuidora para se poder observar a concentração mínima e máxima simulada, nesta zona do reactor, para o O_2 e CO_2 respectivamente.

No que diz respeito à fase bolha e fase emulsão no leito para as diferentes espécies observa-se que a concentração do O_2 se encontra próximo da concentração bolha e tanto a concentração do CO_2 como a do CO se encontram próximo da concentração da fase emulsão pelos mesmos motivos mencionados anteriormente.

4.5.3 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO O_2 , CO_2 E CO PARA UM EXCESSO DE AR DE 100%

A simulação que melhor descreve os valores experimentais para um excesso de ar de 100% para as diferentes espécies gasosas (O_2 , CO_2 e CO) é apresentada na Figura 4.17.

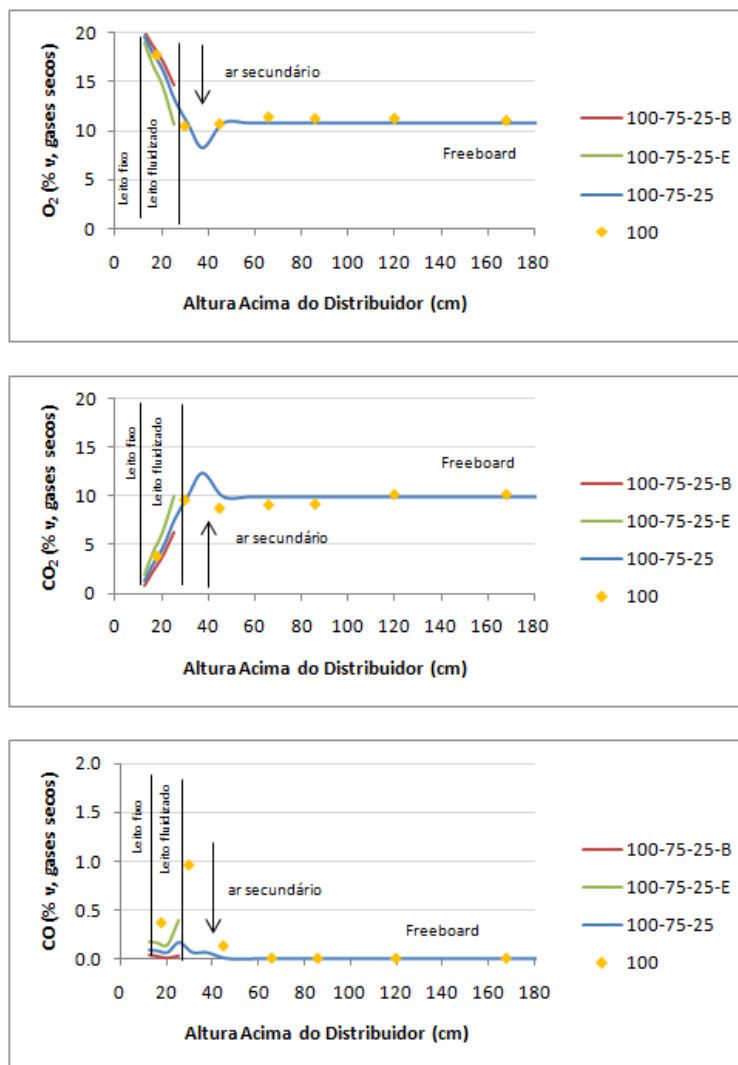


Figura 4.17 - Perfil de concentração do O₂, CO₂ e CO para um excesso de ar de 100% que melhor se adapta aos valores experimentais.

Como se observa (Figura 4.17), a simulação que melhor descreve os valores experimentais para as diferentes espécies, para um excesso de ar de 100%, é quando se considera uma libertação de 56%*m* de voláteis no *freeboard* (experiência com a ref^a 100-75-25), semelhante ao que acontece aos excessos de ar estudados anteriormente.

Para o perfil de concentração do O₂ observa-se que a simulação assinalada (ref^a 100-75-25) descreve muito bem o que acontece dentro do reactor.

No que diz respeito ao perfil de concentração do CO_2 observa-se que o simulado também descreve bem as condições experimentais. Há, no entanto, uma ligeira diferença quantitativa nos resultados experimentais entre os 40 e os 90cm de altura acima da placa distribuidora sendo que a razão é a mesma que a apresentada na secção 4.5.1 e 4.5.2.

Quanto ao perfil de concentração do CO observa-se a mesma dificuldade que nas secções anteriores, apesar de se verificar a mesma tendência qualitativa entre os valores experimentais e o simulado. A concentração aumenta até à superfície do leito diminuindo posteriormente até zero. As três primeiras amostragens afastam-se do modelo devido à dificuldade na escolha da cinética do CO.

Como referido nas condições de excesso de ar anteriores seria importante existir amostragens mais regulares entre os 25 e os 45cm de altura acima da placa distribuidora para se poder observar a concentração mínima e máxima simulada, nesta zona do reactor, para o O_2 e CO_2 respectivamente.

No que diz respeito à fase bolha e fase emulsão no leito para as diferentes espécies observa-se que a concentração do O_2 se encontra próximo da concentração bolha e tanto a concentração do CO_2 como a do CO se encontram próximo da concentração da fase emulsão pelos mesmos motivos mencionados anteriormente.

5 CONCLUSÕES

A tecnologia de leito fluidizado é geralmente a melhor opção de operação para converter biomassa em energia térmica em resultado da flexibilidade de utilização de diversos combustíveis e da possibilidade de permitir uma operação eficiente.

Durante a execução deste trabalho, pretendeu-se compreender melhor a influência da localização da libertação da matéria volátil durante a combustão de biomassa em leito fluidizado. Para tal, desenvolveu-se um modelo de balanço mássico para simular o comportamento das espécies voláteis ao longo do reactor e posteriormente ser comparado com valores experimentais. A dificuldade em encontrar na literatura um conjunto de correlações em que faça intervir os diferentes produtos de pirólise usados, levou a que fosse assumida uma composição para esses voláteis com base na literatura.

Um dos parâmetros operatórios que se fez variar nas simulações realizadas foi o excesso de ar. Este parâmetro operatório é bastante importante porque o comportamento das espécies gasosas e do carbonizado ao longo do reactor dependem dela. O aumento do excesso de ar aumenta a velocidade de oxidação das espécies combustíveis. O efeito do excesso de ar compreende-se na medida em que a concentração de oxigénio intervém na cinética de oxidação das espécies combustíveis, e como tal com o aumento da concentração do primeiro é compreensível que a velocidade de oxidação do carbono sólido, do CO, do H₂ e dos hidrocarbonetos e outros compostos combustíveis aumente.

A localização da libertação e combustão da matéria volátil condiciona de forma significativa a libertação de calor ao longo do reactor uma vez que a biomassa pode apresentar 70 a 80% de matéria volátil. Nas simulações realizadas, as espécies CO₂, CO, H₂ e H₂O apresentam o máximo das suas concentrações na região localizada entre a superfície do leito e o ponto de adição do ar secundário e biomassa.

Na superfície do leito, visto ocorrerem demasiadas reacções em simultâneo e haver uma elevada turbulência (por exemplo: devido ao rebentamento das bolhas), há uma dificuldade acrescida na modelização desta região.

Após comparação das simulações com os resultados experimentais concluímos que para os diferentes excessos de ar (40, 60 e 100%) o simulado se aproxima dos valores medidos

experimentalmente quando se considera que os voláteis libertados no *freeboard* correspondem a 56%_m (ensaios com ref^a x-75-25). Para o caso do CO deparamo-nos com a dificuldade de modelizar, pois na superfície do leito os valores experimentais mostram um máximo que o modelo não consegue acompanhar; uma das razões que pode explicar essa discrepância poderá ser o facto da cinética do CO usada não ser a melhor.

Uma das limitações que o modelo apresenta é considerar condições de mistura completa em cada compartimento, ou seja, em qualquer ponto do compartimento *i* considera-se que a temperatura e a concentração de espécies é a mesma, o que na realidade não acontece, ou seja, existem problemas de mistura, e neste caso isso pode ser crítico na zona acima da adição do ar secundário. De facto, o efeito de mistura, e consequentemente da transferência de massa é outra condicionante que o modelo apresenta na abordagem usada, e pode justificar algumas diferenças entre valores obtidos nas simulações e os valores experimentais.

O carbonizado varia com o excesso de ar e quanto maior o excesso de ar, mais elevada a velocidade de reacção e consequentemente menor será a fracção de carbonizado presente no leito. Esta condição provoca também uma diminuição de carbonizado arrastado ao longo do reactor.

Em suma, concluímos que o modelo desenvolvido é válido pois, o perfil de concentrações do O₂, CO e CO₂, na sua globalidade, são concordantes com os resultados experimentais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Com este trabalho foram realizados alguns avanços no que diz respeito à combustão de biomassa em leito fluidizado nomeadamente no que diz respeito à interpretação da influência do ponto de libertação dos voláteis nos perfis de concentração de algumas espécies gasosas. No entanto, tal como a maioria da investigação, representa um trabalho em curso e não uma meta alcançada.

É importante dar continuidade ao trabalho desenvolvido sugerindo-se a validação de um modelo de balanço de energia com base no balanço mássico desenvolvido nesta tese. No que diz respeito aos valores experimentais sugere-se que haja mais valores até ao primeiro compartimento do *freeboard* para podermos verificar se o pico existente no modelo é concordante com o que acontece na realidade.

Quanto à composição dos voláteis seria interessante desenvolver-se um trabalho experimental para a obtenção de uma composição que fosse de acordo com as espécies analisadas (alcatrões, CH₄, C₂H₆, CO₂, CO, H₂, H₂O e O₂) no balanço mássico e posteriormente no balanço energético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arthur, J.R., 1951, Trans. Faraday Soc., 47, pg.164. (referido em Tarelho, 2001)
- Amitin, A.V., Martyushin, I.G., Gurevich, D.A., 1968. “Dusting in the space above the bed in converters with a fluidized catalyst bed”. Chem. Technol. Fuels Oils, vol.3-4: 181 (referido em Tarelho, 2001).
- Azevedo, J.L., Carvalho, M.G., 1989. “Modelling of fluidized bed combustion of forestry wastes”. Industrial & Engineering Research
- Balat, M., 2008. “Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes”. Part 3: reactions of gasification”. Energy Sources, Part A, vol.30: 649-659.
- Basu, P., Broughton, J., Elliot, D.E., 1975. “Combustion of single coal particles in fluidized bed”. Inst. Fuel Symp. Ser., 1-Fluidized Combustion, pg.A3.1-A3.10. (referido em Tarelho, 2001)
- Basu P., 2006. “Combustion and gasification in fluidized beds”, 1º edition, published by Taylor & Francis Group, New York.
- Bento, J.S., Lourenço, J., Barata, M.M., 2005. “Valorização energética de resíduos florestais”, Ingenium nº86.
- Boukis, I., 1997. “Fast pyrolysis of biomass in a circulating fluidized bed reactor”. PhD-thesis. Birmingham: University of Aston, citado em Velden et al., 2010
- Braga, J., 1999. “Guia do Ambiente: As empresas portuguesas e o desafio ambiental”. Lisboa: Monitor.
- Bridgwater, A.V., 2004. Biomass Fast Pyrolysis. Thermal Science, vol. 8, nº2: 21-49.
- Chagger, H.K., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A., Owen, A., Fynes, G., 1999. “Emission of volatile organic compounds from coal combustion”. Fuel, vol. 78: 1527-1538.
- Chirone, R., Massimilla, L., Salatino, P., 1991. “Comminution of carbons in fluidized bed combustion”. Progress Energy Combust. Science, vol.17: 297-326.
- Curtis, L.J., Miller, D.J, 1988. “Transport model with radiative heat transfer for rapid cellulose pyrolysis”. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 27: 1775-1783.

- Darton, R.C., LaNauze, R.D., Davidson, J.F., Harrison, D., 1977. “Bubble growth due to coalescence in fluidized beds”. Trans. IChemE, vol. 55: 274-280. (referido em Matos, 1995)
- Darton, R.C., 1979. “A bubble growth theory of fluidized bed reactors”. Trans. IChemE, vol. 57:134-138. (referido em Matos, 1995)
- Davidson, J.F., Harrison, D., 1963. “Fluidized particles”. Cambridge, University Press, London. (referido em Tarelho, 2001)
- Dermibas, A., 1997. “Calculation of higher heating values of biomass fuels”. Fuel, Vol. 76:431-434
- Dermibas, A., 2004. “Combustion characteristics of different biomass fuels”, Progress in Energy and Combustion Science vol.30: 219–230.
- Dermibas, A., 2009. “Green Energy and Technology - Biofuels”. Springer - Verlag London.
- Dermibas, A., Arin, G., 2002. “An overview of biomass pyrolysis”, Energy sources, Vol. 24: 471–482.
- Dias, J.J.M., 2002. “Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas”. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.
- Di Blasi, C., 2008. “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”. Progress in Energy and Combustion Science, vol.34: 47–90.
- Directiva 2001/77/CE de 27 de Setembro (2001). Jornal Oficial das Comunidades Europeias, L283/33. Parlamento Europeu e do Conselho, Portugal.
- Ferreira, S., Moreira, N.A., Monteiro, E., 2009. “Bioenergy overview for Portugal”. Biomass and bioenergy, vol.22:1567-1576.
- Field, M.A., Gill, D.W., Morgan, B.B., Hawksley, P.G.W., 1967. “Combustion of pulverized coal”, BCURA, Leatherhead, U.K. (referido em Tarelho, 2001)
- Fiorentino, M., Marzocchella, A., Salatino, P., 1997a. “segregation of fuel particles and volatile matter during devolatilization in a fluidized bed reactor - I. Model development”. Chemical Engineering Science, vol.52: 1893-1908.
- Fiorentino, M., Marzocchella, A., Salatino, P., 1997b. “segregation of fuel particles and volatile matter during devolatilization in a fluidized bed reactor - II. Experimental”. Chemical Engineering Science, vol.52: 1909-1922.
- Froessling, N., 1938, Gerland Beitr. Geophys., 52, pg.170. (referido em Kunni & Levenspiel).

- Grace, J.F., 1986. "Fluid beds as chemical reactors". Gas Fluidization Technology, Cap. 11, Geldart, D. (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York. (referido em Tarelho, 2001)
- Gonçalves, H., Joyce, A., Silva L., 2002. "Uma contribuição para os objectivos de politica energética e ambiental", Fórum de energias renováveis em Portugal, ADENE - Agência para a energia.
- González, J.F., Román, S., Encinar, J.M., Martínez, G., (2009). "Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of actived carbons". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Vol. 85: 134–141.
- Haider, A., Levenspiel, O., 1989. Powder Technology, vol. 58, pg. 63. (referido em Kunii & Levenspiel, 1991)
- Hannes, J., 1996. "Mathematical modelling of circulating fluidized bed combustion". PhD Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands. (referido em Tarelho, 2001)
- Hougen, O. A. and K. M. Watson, 1947. "Kinetics and Catalysis", Wiley, New York. (referido em Tarelho, 2001)
- Howard, J.B., Williams, G.C., Fine, D.H., 1973. "Kinetics of carbon monoxide oxidation in postflame gases", 14th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pg. 975-986 (referido em Jensen, 1996).
- Ideias, P. (2008). "Influência da matéria volátil na combustão de biomassa em leito fluidizado". Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal.
- Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr.T.R., 1998. "Combustion properties of biomass", Fuel processing technology, Vol. 54: 17-46.
- Jensen, A., Johnsson, J.E., Andries, J., Laughlin, K., (1995). "Formation and reduction of NO_x in pressurized fluidized bed combustion of coal".
- Jung, K., Stanmore, B., 1980. "Fluidized bed combustion of wet brown coal". Fuel vol.59: 74-80. (referido em Saastamoinen e Richard (1996))
- Jung, K., La Nauze, R.D., 1983. "Particle size and density changes during fluidized-bed combustion". Canadian J. Chem. Eng., vol. 61(4), pg 262-264. (referido em Tarelho (2001))

- Kato, K., Wen, C.Y., 1969. “Bubble Assemblage Model for Fluidized Bed Catalytic Reactors”. Chem. Eng. Sci., vol. 24: 1351-1369. (referido em Tarelho, 2001)
- Kaushal, P., Proll, T., Hofbauer, H., 2007. “Model development and validation: Co-combustion of residual char, gases and volatile fuels in the fast fluidized combustion chamber of a dual fluidized bed biomass gasifier”. Fuel, Vol.86: 2687-2695.
- Khan, A.A., Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H., 2009. “Biomass combustion in fluidized bed boilers - Potential problems and remedies”. Fuel Processing Technology, Vol.90: 21-50.
- Kunii, D., Levenspiel, O., 1991, “Fluidization Engineering”, 2ª Edição, Butterworth-Heinemann, United States of America.
- Lee, C.K., Diehl, J.R., 1981. “Combustion of irradiated dry and wet oak”. Combustion and Flame, vol.42: 123-138. (referido em Saastamoinen e Richard (1996))
- Liu, H., Gibbs., 2002. “Modelling of NO and N₂O emissions from biomass-fired circulating fluidized bed combustors”. Fuel, vol. 81: 271-280.
- Loo, S., Koppejan, J., 2008. “The handbook of biomass combustion and Co-firing”. Earthscan.
- Marias, F., Puiggali, J.R., Flamant, G., 2001. “Effects of *freeboard* volatile release during fluidized bed incineration of a model waste”. Trans. IChemE, vol.79: 244-252.
- Matos, M.A.A., 1988. “Cinética da redução do óxido nítrico (NO) pelo coque em leito fluidizado”, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico.
- Matos, M.A.A., 1995. “Formação e redução de NO_x na combustão de coque em leito fluidizado”, Tese de Doutoramento, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal.
- McKendry, P., 2002a. “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass”. Bioresource Technology Vol. 83: 37-46.
- McKendry P., 2002b. “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies”. Bioresource Technology vol.83:47-54.
- Miccio, F., Scala, F., Chirone, R., 2005. “Fluidized bed combustion of a biomass fuel: comparison between pilot scale experiments and model simulation”. Journal of heat transfer vol. 127:117-122.

- Moreira, N.A.R., 2008. “Caracterização da combustão de carvões vegetais em leito fluidizado”. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto.
- Niessen, W.R., 2002. “Combustion and Incineration Processes”. Marcel Decker, New York, 3rd Edition, 696 pp. (referido em Tarelho, 2008)
- Ogada, T., Werther, J., 1996. “Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed - Release and combustion of the volatiles”. *Fuel*, vol.75: 617-626.
- Peters, B. e Bruch, C., (2003). “Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 70: 233 - 250.
- Pinto, A.M.F.R., Carvalho, J.R.F.G, 1990. “Transverse dispersion in granular beds. Part III - Mass transfer around particles dispersed in granular beds of inerts and the combustion of carbon particles in beds of sand”. *Trans. IChemE*, vol.68, Part A, pg. 503-509.
- Ross, I.B., Davidson, J.F., 1981. “The combustion of carbon particles in fluidized bed”. *Trans. IChemE*, vol.59: 108-114.
- Rowe, P.N., 1971. “Experimental properties of bubbles”, in *Fluidization*, Ch. 4, J.F. Davidson and D. Harrison (Ed.), Academic Press Inc., London. (referido em Tarelho, 2001)
- Saastamoinen, J., Richard, J., 1996. “Simultaneous drying and pyrolysis of solid fuel particles”, *Combustion and Flame*, Vol. 106.
- Saenger, M. Hartge, E.-U., Werther, J., Ogada, T., Siagi, Z., 2001. “Combustion of coffee husks”. *Renewable Energy*, vol. 23: 103-121.
- Scala, F., 1997. “Fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels”, Tesi de dottorato, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università Degli Studi di Napoli “Federico II”, Itália. (referido em Ideias, 2008)
- 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* Vol.84: 229-241.
- Scala, F., Chirone, R., 2004. “Fluidized bed combustion of alternative solid fuels”. *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 28: 691-699.
- Scala, F., Chirone, R., Salantino, P., 2006. “Combustion and attrition of biomass chars in a fluidized bed”. *Energy & Fuels* vol.20: 91-102.

- Simmons, W.W., Ragland, K.W., 1985. “Fundamentals of thermochemical biomass conversion”. Edited by R.P.Overend, T.A. Milne, and L.K. Mudge, Elsevier, Amsterdam, pp. 761-775 referido em Saastamoinen e Richard (1996).
- Sudhakar, D.R., Reddy, K.S., Kolar, A.K., Lechenr, B., 2008. “Fragmentation of wood char in a laboratory scale fluidized bed combustor”. Fuel Processing Technology, vol. 89: 1121-1134.
- Tarelho, L.A.C., 2001. “Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão em leito fluidizado”. Tese de Doutoramento, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Tarelho L. A., 2008. “Tratamento Termoquímico de resíduos”, Apontamentos de operação tratamento de resíduos, Capítulo 2 - Módulo C-2, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Tarelho, L.A.C., Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A., 2006. “Modelling coal combustion in a bubbling fluidised bed, and validation with data obtained in a pilot-scale reactor”. 7th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, ISBN 972 - 99309 - 1 - 0.
- Uzun, B., Pütün, A., Pütün, E., 2007. “Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 79: 147-153.
- Velden, V., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R., 2010. “Fundamentals, kinetics and endothermicity of biomass pyrolysis reaction”. Renewable Energy, vol.35: 232-242.
- Wen, C.Y., Chen, L.H., 1982. “Fluidized bed *freeboard* phenomena: entrainment and elutriation”. AIChE J., vol. 28(1): 117-128 (referido em Tarelho, 2001).
- Werther, J., Ogada, T., 1999. “Sewage sludge combustion”. Progress in Energy and Combustion Science Vol.25: 55–116.
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.-U., Ogada, T., Siagi, Z., 2000. “Combustion of agricultural residues”. Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26: 1-27.
- Winter, F., Prah, M. and Hofbauer, H., 1997. “Temperatures in a fuel particle burning in a fluidized bed: the effect of drying, devolatilization, and char combustion”. Combustion and Flame, Vol. 108: 302 - 314.
- Yates, J.G., Rowe, P.N., 1977. “A model for chemical reaction in the *freeboard* region above a gasifier”, Fuel, vol. 78: 1027-1047 (referido em Tarelho, 2001).

Yaman, S., 2004. "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks". *Energy Conversion and Management*, Vol. 45: 651–671.

Yilgin, M., Pehlivan, D., 2009. "Volatiles and char combustion rates of demineralised lignite and wood blends". *Applied Energy* Vol.86: 1179–1186.

Yin, C., Rosendahl, L., Kaer, R., 2008. "Grate-firing of biomass for heat and power production". *Progress in Energy and Combustion SCIENCE* vol.34: 725-754.

Zimont, V.L., Trushin, Y.M., 1969. "Total combustion kinetics of hydrocarbon fuels". *Combust, Explosion Shockwaves*, vol.5(4):567-73 (referido em Kaushal et al., 2007).

Sites visitados:

<http://www.energiasrenovaveis.com>

<http://www.jeag.com/eng/incinerators/rk.htm>