



Ângela Patrícia

Gonçalves Martins

**Conversão termoquímica de diferentes biomassas em
leito fluidizado**



**Ângela Patrícia
Gonçalves Martins**

**Conversão termoquímica de diferentes biomassas em
leito fluidizado**

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 Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto PTDC/AAC-AMB/098112/2008, “(Bias-to-soil) Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo”, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Dedico este trabalho aos meus pais, Ângelo e Helena, a minha irmã Daniela, e aos meus pais “emprestados”, Ilidia e Carlos, por toda a ajuda, compreensão e apoio.

O júri

Presidente

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

Professora Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento –
Universidade de Aveiro.

Orientador

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento –
Universidade de Aveiro

Arguente

Professor Doutor Fernando José Neto da Silva

Professor Auxiliar, Departamento de Engenharia Mecânica –
Universidade de Aveiro.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Luís Tarelho, pela orientação deste trabalho e por toda a experiência de aprendizagem. Foi sem dúvida dos maiores desafios deste percurso académico e a sua disponibilidade e partilha de conhecimentos facilitaram imenso o trabalho. A si, o meu sincero agradecimento, e nunca me vou esquecer que “ Eucalipto é sempre Eucalipto.”

À Elisabete Teixeira, por tudo ao longo deste trabalho, pois é difícil destacar e falar de toda a ajuda e disponibilidade que foi, sem dúvida, fundamental e indispensável em todas as fases. A ti, o meu sincero agradecimento.

À Doutora Diana Patoilo, por toda a disponibilidade e ajuda ao longo do trabalho laboratorial. Sem dúvida que a sua ajuda facilitou imenso o meu trabalho, Muito Obrigada.

Ao Daniel Neves, pela ajuda e disponibilidade nas análises de amónia e cloretos e agora recentemente com a estruturação do trabalho. Muito Obrigado.

Aos meus pais, Ângelo e Helena, a minha irmã, Daniela, e aos meus pais “emprestados”, Ilidia e Carlos, por toda a ajuda, apoio incondicional e confiança ao longo de todo este percurso e da minha vida. Não há palavras que possam expressar todo o meu agradecimento. Um grande Bem-Haja.

A todos os meus colegas de curso e em especial aos meus amigos que acompanharam todo o meu percurso desde o início pois a sua ajuda, apoio e amizade foi fundamental e indispensável tanto neste trabalho como em todos os outros momentos. Um agradecimento especial, à Teresa, por ter sido uma companheira insubstituível e única em todos os projetos e aventuras deste nosso percurso, e ao Miguel, pois foi uma pessoa indispensável em todos estes anos, pela sua persistência, paciência, partilha, opinião, apoio, força e atitude. O meu terno e eterno agradecimento a vocês e a todos os outros.

Por último, a toda a equipa do NEEA-AAUAv. Ter coordenado o NEEA-AAUAv em paralelo com a realização deste trabalho foi um desafio muito grande. Muito Obrigado a todos vocês que contribuíram para que conseguíssemos alcançar os nossos objetivos. Um especial agradecimento ao Liu, que trabalhou comigo neste projeto durante dois anos, porque, apesar de azares que não, aprendi tanto mas tanto contigo. Muito Obrigado.

Palavras-chave

Biomassa, Conversão térmica, Emissões, Estequiometria, Leito fluidizado, Lixiviação, Pré-tratamento, Poluentes, Temperatura.

Resumo

A crescente procura de novos recursos de energia aliada à preocupação de redução de emissões de poluentes, coloca a biomassa como um importante recurso a ser explorado. De entre as várias tecnologias, a conversão termoquímica, e em particular a combustão em leito fluidizado, apresenta-se como um processo importante a explorar, devido à sua eficiência e flexibilidade de aplicação.

A combustão de biomassa em leito fluidizado é influenciada por fatores como, as condições de operação e características dos combustíveis. Neste contexto é necessário o conhecimento apropriado das características de vários tipos de biomassa que possam ser utilizados como combustível.

Neste trabalho estudaram-se as características do efluente gasoso resultante da combustão de diferentes tipos de biomassa em leito fluidizado, em diferentes condições operatórias.

Definiram-se como parâmetros de estudo, o tipo de biomassa, o seu pré-tratamento, a temperatura do leito e a estequiometria. Para isso, foram realizadas experiências de combustão na instalação de leito fluidizado borbulhante à escala piloto onde se comparou a composição do efluente gasoso em função de: i) efeito das características da biomassa, eucalipto e pinheiro, ii) efeito do pré-tratamento de biomassa, eucalipto-eucalipto lixiviado e pinheiro-pinheiro lixiviado, iii) efeito da temperatura do leito, 750°C e 800°C, e por fim iv) efeito da estequiometria (4 a 10%v gás seco, O₂) para eucalipto e pinheiro.

A monitorização da composição do efluente gasoso, em termos de concentração é feita na exaustão e para os seguintes gases: CO₂, O₂, CO, NO, NH₃, CH₄ e HCl.

Verificou-se que durante a combustão de biomassa derivada de pinheiro a concentração de CO, NO, NH₃, CH₄ e HCl é inferiores ao observado para o caso do eucalipto. Por sua vez, o processo de lixiviação permite melhorar as características do combustível na medida em que se observou uma tendência para a diminuição da concentração de alguns compostos (NO, NH₃) durante a combustão da biomassa sujeita a este tratamento.

Relativamente ao efeito da temperatura, os resultados obtidos não permitem retirar uma conclusão inequívoca. De facto, observou-se que durante as experiências realizadas a uma temperatura mais elevada a concentração de espécies como o CO e o CH₄ foi superior à observada a temperaturas mais baixas, o que não seria de esperar. No entanto, é importante referir que, durante as experiências com maior temperatura a estequiometria foi ligeiramente inferior, e portanto o efeito da estequiometria pode ter-se sobreposto ao efeito da temperatura.

Relativamente ao efeito da estequiometria, verificou-se que o aumento do excesso de ar resulta numa diminuição das concentrações de espécies como CO, CH₄, HCl e NH₃ podendo assim concluir-se que a operação com estequiometrias mais elevadas resulta numa melhoria da eficiência do processo de combustão.

A combustão de biomassa em leito fluidizado é condicionada por vários fatores, e o desafio que se coloca é o de compreender como se podem estabelecer condições operatórias que maximizem a eficiência do processo.

Keywords

Biomass, Thermal Conversion, Emissions, Stoichiometry, Fluidized Bed, Leach, Pre-treatment, Pollutants, Temperature

Abstract

The increasing demand for new energy resources, coupled with the concern to reduce emissions of pollutants, launches biomass as one of the major resources to be explored. Among the various technologies, the thermochemical conversion, and particularly fluidized bed combustion, is presented as an important process to explore due to its efficiency and flexibility of application.

Fluidized bed combustion is influenced by factors such as the operating conditions and the characteristics of the fuel. In this context it's necessary to have proper knowledge of the characteristics of several kinds of biomass that can be used as fuel.

In this work were studied the characteristics of the gaseous effluent derived from fluidized bed combustion with different types of biomass, in different operating conditions. Were defined as study parameters the type of biomass, its pre-treatment, the bed temperature and stoichiometry during combustion. To this end, experiments were conducted in a bubbling fluidized bed pilot scale installation to compare the composition of the combustion gases as a result of the following objectives: i) study the effect of biomass characteristics, eucalyptus and pine, ii) study effect of pre-treatment of biomass, eucalyptus-leaching eucalyptus and pine-leaching pine, iii) study of the effect of bed temperature, 750 ° C and 800 ° C, and finally iv) to study the effect of the stoichiometry (4 a 10%v O₂) for eucalyptus and pine.

The motorization of the composition of the gaseous effluent, in terms of concentration is made in the exhaust duct for the following pollutants: CO₂, O₂, CO, NO, NH₃, CH₄ and HCl.

It was verified that, during the combustion of biomass derived from pine the concentrations of CO, NO, NH₃, CH₄ and HCl were lower than those observed in the combustion of eucalyptus. In turn, the leaching process improve the characteristics of the fuel, as it was observed a tendency to decrease the concentration of some compounds (NO, NH₃) during the combustion of biomass subjected to this treatment.

With regard to the effect of temperature, the obtained results don't allow an evident conclusion. In fact, it was observed that, during the experiments with higher temperatures, the concentrations of species such as CO and CH₄ are higher than those observed at lower temperatures, which wasn't expected. However, it's important to notice that during experiments with higher temperatures the stoichiometry was slightly lower, and therefore the stoichiometry effect may have overridden the temperature effect.

Regarding the effect of stoichiometry, it was found that the increasing of the air excess results in decreased concentrations of species such as CO, CH₄, HCl and NH₃, which shows that operating with higher stoichiometries results on an improvement in the efficiency of the combustion process.

The combustion of biomass in a fluidized bed is conditioned by several factors, and the challenge is to understand how to establish operating conditions that maximize the efficiency of the process.

Índice

Índice de imagens.....	i
Índice de tabelas.....	iv
Abreviaturas	v
Nomenclatura	v
Símbolos e compostos químicos	vi
1. Capítulo introdutório	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Estrutura da tese	3
2. Combustão de biomassa	5
2.1. Biomassa como recurso energético.....	6
2.2. Características de biomassa.....	7
2.3. Pré-tratamento da biomassa.....	9
2.3.1. Lixiviação de biomassa.....	9
2.4. Tecnologias termoquímicas de conversão de biomassa.....	10
2.5. Tecnologias de combustão	12
2.6. Enquadramento legal de emissão de poluentes em Portugal	14
3. Leito fluidizado borbulhante	17
3.1. Reator de leito fluidizado borbulhante.....	18
3.2. Combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante	19
3.3. Gases de combustão em leito fluidizado borbulhante	22
4. Trabalho experimental	27
4.1. Instalação de combustão à escala piloto	28
4.2. Infraestrutura experimental	28
4.2.1. Sistema de alimentação de ar	29
4.2.2. Sistema de alimentação de combustível.....	31
4.2.3. Sistema de arrefecimento	32
4.2.4. Sistema de despoiramento	32
4.2.5. Sistema de amostragem gasosa nos gases de combustão	33
4.2.6. Operação da instalação de combustão em leito fluidizado.....	35
4.3. Leito.....	35
4.4. Combustíveis.....	36
4.4.1. Pré-tratamento da biomassa.....	36
4.4.2. Caracterização da Biomassa	40
4.5. Experiências de combustão e respectivas condições de operação.....	42
5. Apresentação e discussão dos resultados obtidos.....	45
5.1. Estudo do efeito das características da biomassa	46

5.2.	Estudo do efeito do pré-tratamento da biomassa.....	50
5.3.	Estudo do efeito da variação da temperatura do leito	54
5.4.	Estudo do efeito da variação da estequiometria	57
6.	Conclusões.....	61
6.1.	Recomendações/Sugestões de trabalhos futuros.....	64
	Bibliografia.....	65
	Anexos	69
	Anexo A – Determinação das características da biomassa	70
	Anexo B – Análise dos elementos solúveis na biomassa	76

Índice de imagens

Figura 2.1 Ciclo de carbono.	6
Figura 2.2 Tecnologias de conversão de biomassa	10
Figura 2.3. Processos de reação térmica de biomassa	12
Figura 2.4 Tecnologia de combustão, (a) combustão em grelha, (b) combustão em leito fluidizado borbulhante e (c) combustão em leito fluidizado circulante, respetivamente	14
Figura 3.1. Diferentes fases do fenómeno de fluidização	18
Figura 3.2. Arrastamento de partículas ao longo do reator de leito fluidizado	19
Figura 3.3 Fases de combustão de uma partícula de biomassa	20
Figura 3.4. Fases de combustão de biomassa num reator de leito fluidizado	21
Figura 3.5 Representação esquemática de processo de combustão de biomassa e os seus produtos	22
Figura 4.1. Instalação experimental de combustão em leito fluidizado à escala piloto.	28
Figura 4.2. Esquema da instalação experimental à escala piloto.	30
Figura 4.3. Sistema de alimentação de biomassa do reator de leito fluidizado á escala piloto.....	31
Figura 4.4. Curva de calibração do alimentador de biomassa (resíduos de abate de eucaliptos destrozados) da instalação experimental à escala piloto.....	32
Figura 4.5. Curva de calibração do alimentador de biomassa (resíduos de abate de pinheiros destrozados) da instalação experimental à escala piloto.	32
Figura 4.6. Sistema de despoeiramento do reator de leito fluidizado á escala piloto, ciclone.	33
Figura 4.7. Sistema de amostragem e análise gasosa do reator de leito fluidizado á escala piloto.....	34
Figura 4.8. Sonda de amostragem de gases do reator de leito fluidizado á escala piloto.	34
Figura 4.9. Distribuição granulométrica do leito original utilizado nas experiências reator de leito fluidizado à escala piloto.....	35
Figura 4.10. Ramos de pinheiro empilhados após recolha na floresta.	37
Figura 4.11. Destroçador de biomassa.	37
Figura 4.12. Amostras de biomassa exposta a lixiviar às condições atmosféricas: a) resíduos do abate de Eucalipto destrozados, e b) resíduos do abate de Pinheiro destrozados.....	38
Figura 4.13. Aspeto macroscópico das frações de biomassa crivadas: (a) Fração de resíduos de abate de eucalipto rejeitada, (b) Fração de resíduos de abate de eucalipto usada, (c) Fração de resíduos de abate de pinheiro rejeitada, e (d) Fração de resíduos de abate de pinheiro usada	39

Figura 4.14. Distribuição granulométrica dos diferentes tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão.	40
Figura 5.1. Valores médios da concentração de O ₂ e CO ₂ nos gases de exaustão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secas ao ar. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	46
Figura 5.2. Evolução temporal da concentração de CO ₂ , CO e NO nos gases de exaustão, e da temperatura no interior do leito e no <i>freeboard</i> , para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secos ao ar. T2 - 0,18 m acima da placa distribuidora (interior do leito), T8 – 1,68 m acima da placa distribuidora para os ensaios E e P. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	47
Figura 5.3. Perfis de temperatura e pressão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secos ao ar. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.....	48
Figura 5.4 Concentração de CO, NO, CH ₄ , NH ₃ e HCl nos gases de exaustão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secos ao ar para os ensaios E e P. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.....	49
Figura 5.5. Valor médio da concentração de O ₂ e CO ₂ nos gases de exaustão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de eucalipto seco ao ar e eucalipto lixiviado e seco ao ar, e para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de pinheiro seco ao ar e pinheiro lixiviado e seco ao ar para os ensaios E, EL,P e PL. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	51
Figura 5.6. Perfis de temperatura para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de eucalipto seco ao ar e de eucalipto lixiviado e seco ao ar para os ensaios E, EL, P e PL. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.....	52
Figura 5.7.Perfis de pressão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de pinheiro e pinheiro lixiviado seca ao ar para os ensaios E, EL,P e PL. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.....	52
Figura 5.8. Concentração de CO, NO, CH ₄ , NH ₃ e HCl nos gases de exaustão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de eucalipto seco ao ar e eucalipto lixiviado e seco ao ar, e para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de pinheiro seco ao ar e pinheiro lixiviado e seco ao ar para os ensaios E, EL, P e PL. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	53
Figura 5.9. Valores médios de concentração de O ₂ e CO ₂ nos gases de exaustão durante a combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto seca ao ar, para as experiências com diferente temperatura do leito: 750°C e 800°C, nos ensaios E1 e E. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.....	54
Figura 5.10 Perfis de temperatura e pressão durante a combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto seca ao ar, para as experiências com diferente temperatura do leito: 750°C e 800°C, nos ensaios E1 e E. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	55

Figura 5.11. Valores médios da concentração de CO, NO e HC nos gases de exaustão durante a combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto secas ao ar, para as experiências com diferente temperatura do leito: 750°C e 800°C, nos ensaios E1 e E. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	56
Figura 5.12. Valores médios da concentração de O ₂ e CO ₂ nos gases de exaustão para as experiências de combustão de amostras biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro e secas ao ar, com variação da estequiometria. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	57
Figura 5.13. Perfis de temperatura e pressão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivadas de eucalipto(a) e pinheiro (b) e secas ao ar, com variação da estequiometria. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4...	58
Figura 5.14. Valores médios da concentração de CO, NO, NH ₃ ,CH ₄ e HCl nos gases de exaustão para as experiências de combustão de amostras de biomassa derivadas de eucalipto e secas ao ar, com variação da estequiometria para os ensaios E2, E3 e E4. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	59
Figura 5.15. Valores médios da concentração de CO, NO, NH ₃ ,CH ₄ e HCl nos gases de exaustão para as experiências de combustão de amostras de biomassa derivadas de pinheiro e secas ao ar, com variação da estequiometria para os ensaios P1, P2, P3 e P4. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.	60

Índice de tabelas

Tabela 2.1 Composição elementar típica dos combustíveis derivados da biomassa.	8
Tabela 2.2 Análise próxima de alguns tipos de biomassa.....	8
Tabela 2.3. Valores Limite de Emissão para os poluentes mais comuns	15
Tabela 2.4 Valores Limite de Emissão para os poluentes mais comuns	15
Tabela 3.1. Origens de alguns poluentes no processo de combustão e algumas propostas de melhoramento do processo com vista à diminuição das emissões	24
Tabela 3.2. Tabela resumo de algumas das interferências que influenciam a emissão de poluentes.....	25
Tabela 4.1. Condições de operação do ciclone.....	33
Tabela 4.2. Análise elementar e imediata dos vários tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão.	41
Tabela 4.3. CQO e elementos solúveis dos diferentes tipos de biomassa usados nas experiências de combustão. (Valores expressos em unidade de massa de elemento químico solúvel por unidade de massa de biomassa em base seca.)	42
Tabela 4.4 Condições operatórias gerais dos ensaios realizados.	43

Abreviaturas

COV	- Compostos Orgânicos Voláteis
ENE 2020	- Estratégia Nacional para a Energia 2020
FTIR	- <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
LFB	- Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	- Leito Fluidizado Circulante
TDH	- <i>Transport Disengaging Height</i>
VLE	- Valor Limite de Emissão

Nomenclatura

Abs	- Absorvência	
A_d	- Conteúdo em cinzas em base seca	[%bs]
bs	- Base seca	
btq	- Base tal e qual	
C_0	- Concentração do elemento químico i na solução de branco	[mg/L]
C_i	- Concentração do elemento químico i na solução extraída	[mg/L]
CQO	- Carência Química de Oxigénio	[$\mu\text{g O}_2/\text{mL}$]
H	- Altura do flutuador do rotâmetro	[m]
Ind	- Indicador do controlador de velocidade do motor	
m	- Massa da amostra de biomassa seca	[g]
P	- Pressão	[Pa]
$P_{,total}$	- Concentração de fósforo total	[mg P_{total}/L]
Q_m	- Caudal de alimentação	[kg/h]
Q_s	- Caudal de ar atmosférico	[L_{PTN}/min]
T	- Temperatura do gás de combustão à entrada do ciclone	[°C]
u	- Velocidade do escoamento na conduta	[m/s]
V	- Volume	[mL]
V_d	- Conteúdo de voláteis em base seca	[%bs]
VLE	- Valor limite de emissão	[mg/ Nm^3]
w_{wH}	- Fração mássica de humidade na amostra húmida	[kg $\text{H}_2\text{O}/\text{kg H}$]
Δp	- Perda de carga	[cm H_2O]

Símbolos e compostos químicos

Ca	- Cálcio
C	- Carbono
CH ₄	- Metano
Cl ⁻	- Cloretos
CO	- Monóxido de Carbono
CO ₂	- Dióxido de Carbono
COV	- Composto Orgânico Voláteis
Fe	- Ferro
H	- Hidrogénio elementar
H ₂	- Hidrogénio
H ₂ O	- Água
HC	- Hidrocarbonetos
HCl	- Ácido Clorídrico
HF	- Ácido Fluorídrico
K	- Potássio
Mg	- Magnésio
N	- Azoto
N ₂ O	- Óxido Nitroso
Na	- Sódio
NH ₃	- Amónia
NO	- Monóxido de Azoto
NO ₂	- Óxido Nítrico
NO _x	- Óxidos de Azoto
O	- Oxigénio elementar
O ₂	- Oxigénio
P	- Fósforo
S	- Enxofre
Si	- Silício
SO ₂	- Dióxido de Enxofre
SO _x	- Óxido de Enxofre

1. Capítulo introdutório

A energia é um bem sem o qual os seres humanos não conseguiriam viver hoje em dia. O crescimento populacional numa sociedade consumista, o desenfreado desenvolvimento tecnológico e a procura de padrões de qualidade de vida cada vez mais elevados, resultam na necessidade constante de procura de novas formas de obtenção de energia, o que se torna numa tarefa difícil.

Os combustíveis fósseis, petróleo, gás natural e carvão, satisfizeram esta necessidade de energia desde o século XX, contudo a dependência destes recursos naturais não renováveis é agora uma preocupação, uma vez que o seu uso traz consequências ambientais que têm de ser evitadas ou até mesmo anuladas. Emissões de compostos derivados de enxofre, azoto, hidrocarbonetos, dióxido de carbono, entre outros poluentes, libertação de energia para o ambiente e o facto de serem recursos finitos que por vezes estão localizados em áreas de difícil acesso fazem com que essa preocupação se agrave a cada dia (Saidur et al. 2011).

Assim surgem vários protocolos e normas, quer a nível mundial quer a nível local, que procuram solucionar prioritariamente as elevadas emissões de poluentes. O Protocolo de Quioto é um bom exemplo dessa procura de soluções. No entanto, e apesar de todos os esforços, os danos ambientais são recorrentes e percebeu-se a necessidade de olhar para a obtenção de energia de forma mais ampla começando a procura de novas soluções. É neste momento que a energia vinda de fontes naturais: vento, sol, mar, rios, calor da terra e matéria orgânica, toma uma posição importante, uma vez que estas são fontes renováveis não estando tão limitada a sua utilização. (Luiz et al. 2004) O uso deste tipo de energias é visto como um dos elementos chave para a política de energia futura e as novas estratégias Europeias já o contemplam. A Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do conselho de 23 de Abril de 2009 fixa o objetivo de cada estado membro garantir que pelo menos 20% da energia de que necessita é proveniente de fontes renováveis, meta que tem de ser atingida até 2020 de forma a promover a eficiência energética, a diminuição das emissões de poluentes e a poupança de energia.

O uso de matéria orgânica, biomassa, como fonte de energia é encarado com maior importância a cada dia que passa, uma vez que cada país pode fazer gestão interna das suas próprias reservas. O seu aproveitamento pode ser feito de várias formas, existindo dois grandes grupos de tecnologias, termoquímica e a bioquímica, sendo a primeira muito mais aplicada e onde se destacam metodologias como combustão, gasificação e pirólise. (Peter 2002, Part 2) Apesar de só mais recentemente se ter reconhecido a biomassa como potencial recurso energético em grande escala, esta tem vindo a tomar uma

importância cada vez maior a nível mundial. A sua capacidade de diminuir problemas ambientais e o facto de se poder classificar como um recurso renovável e ainda inexplorado ajudou a essa perceção. Uma das grandes preocupações futuras prende-se com o facto de se garantir que a taxa de uso não é superior ao potencial de produção, o que já acontece na Ásia (Demirbas et al. 2009).

Com todas estas preocupações e tendo em conta que, quer a nível mundial quer a nível europeu, as medidas são no sentido de se implementar e desenvolver as energias renováveis. Portugal aprovou a “Estratégia Nacional para a Energia 2020” (ENE 2020), que prevê a implementação destas energias. Esta estratégia mostra ainda, uma clara preocupação na promoção da biomassa como fonte de energia para assegurar as necessidades de consumo, uma vez que é um recurso com bastante potencial no país. No entanto, é necessário ter em conta que o seu uso tem de ser direccionado de acordo com as características próprias de cada tipo e fração de biomassa para que este seja o mais eficiente possível (ADENE, 2010).

1.1. Objetivos

O tipo de biomassa usado na combustão bem como o seu pré-tratamento são algumas das variáveis que podem influenciar o desempenho das tecnologias de conversão. O objetivo centra-se em perceber que influência pode trazer essa variação na composição dos gases de combustão. Para isso, vai testar-se o processamento de várias condições de operação num sistema de combustão de leito fluidizado borbulhante à escala piloto, fazendo-se análise e monitorização da concentração dos gases de combustão, para posteriormente se definirem quais são as que permitem uma utilização eficiente e em grande escala dos diferentes tipos de biomassa como recurso energético.

1.2. Estrutura da tese

Este documento encontra-se organizado em seis capítulos. O presente capítulo apresenta uma introdução geral à temática da combustão de biomassa, tentando mostrar a importância que esta toma atualmente.

O Capítulo 2 é dedicado à combustão de biomassa, onde é descrito o processo de combustão de biomassa e as tecnologias que podem ser usadas, sendo também feita referência à legislação em vigor nesta área em Portugal.

No Capítulo 3 é feita uma breve descrição do funcionamento de um leito fluidizado Borbulhante e, mais especificamente, do processo de combustão neste tipo de reatores, apresentando os produtos que resultam do processo de combustão (gases, cinzas,...).

O trabalho experimental desenvolvido é descrito e apresentado no capítulo 4. Para isso é apresentada uma descrição da instalação usada e das condições de operação, uma caracterização dos combustíveis bem como referência a todos os ensaios e condições usadas ao longo do estudo.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais obtidos ao longo deste trabalho e as respetivas discussões.

Por último, o Capítulo 6 apresenta as principais conclusões retidas da discussão dos resultados e ainda algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. Combustão de biomassa

2.1. Biomassa como recurso energético

No contexto energético, o termo “biomassa” considera essencialmente a fração das plantas, no entanto este pode ser aplicado noutros âmbitos, considerando a fração animal e a fração residual vegetal. Este facto leva a que seja essencial uma classificação que englobe todas estas frações, permitindo a distinção desses grupos (Khan et al. 2009). Focando a fração essencial para a conversão energética, esta resulta do processo de formação das plantas, a fotossíntese, onde ocorre a reação entre o CO_2 presente no ar, a água e a luz solar, armazenando energia nas ligações estruturais que a constituem e é esta energia que permite a conversão energética pretendida. O processo de transformação a que a biomassa vai estar sujeita depois, “devolve” ao meio os produtos usados na sua constituição, CO_2 e água, e permite o aproveitamento de energia. Assim sendo todo este ciclo de produção de biomassa e posterior conversão energética é cíclico e permite a devolução dos reagentes consumidos ao meio, Figura 2.1 (Peter 2002, Part 1). Além disto, não se pode deixar de referir outras vantagens que a utilização da biomassa pode trazer, como, diminuição significativa de emissões de poluentes como, CH_4 , NO_x , SO_x (quando comparada com o uso de combustíveis fósseis), criação de novas oportunidades de emprego, redução da dependência energética, baixo custo e disponibilidade elevada (Saidur et al. 2011).

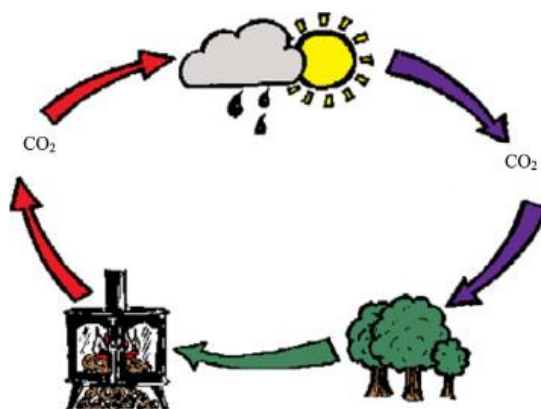


Figura 2.1 Ciclo de carbono (Saidur et al. 2011).

Devido a este facto, a preocupação passa pela procura e melhoramento das tecnologias de utilização de biomassa para que estas possam substituir a queima de

combustíveis fósseis como principal meio de obtenção de energia. No entanto, há ainda aspectos fundamentais que têm de ser estudados e contemplados:

1. Fazer uma aplicação/utilização sustentada e eficiente do uso da biomassa: A conversão da biomassa em recursos energéticos pode conduzir também a problemas ambientais, na medida em que a biomassa natural só é um recurso renovável enquanto for garantido que o seu uso e gestão são sustentados e não excessivos.

2. Melhorar o conhecimento sobre a composição e propriedades da biomassa: A composição e as propriedades são aspectos muito relevantes, visto estes poderem influenciar e alterar os processos e produtos de combustão. Assim é necessário adequar o tipo de biomassa ao processo de conversão, o que se pode tornar uma tarefa difícil (Vassilev et al. 2010). Considerando os diferentes tipos de biomassa, é necessário perceber ainda que a quantidade de energia que se pode aproveitar depende apenas da eficiência do processo escolhido para o efeito e não do tipo de biomassa, daí a importância desta escolha ser cuidadosa (Peter 2002, Part 1).

2.2. Características de biomassa

As características e propriedades da biomassa têm importância no processo de escolha da técnica a usar, sendo por isso necessário conhecer muito bem todas elas. Este conhecimento permite perceber o comportamento do combustível em questão, qualidade, potenciais aplicações, dificuldades de aplicação e até mesmo certos problemas ambientais a que pode conduzir.

Em termos estruturais a biomassa, sendo na maior parte dos casos derivados de plantas, é composta essencialmente por celulose, hemicelulose, lignina, compostos inorgânicos e água. Em termos de composição, constituintes e propriedades, a análise elementar, a análise próxima e a análise das cinzas permitem conhecer quase tudo o que é essencial. A análise elementar expressa o seu conteúdo ponderal dos elementos químicos, C, H, O, N e S (Saidur et al. 2011). A composição típica dos combustíveis derivados de biomassa é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Composição elementar típica dos combustíveis derivados da biomassa (Adaptado de Khan et al. 2009; Teixeira 2010).

Elemento	Símbolo	% Mássica (bs)
Carbono	C	30-60
Hidrogénio	H	5-06
Oxigénio	O	30-45
Azoto e Enxofre	N e S	<1

A **análise imediata** caracteriza-se pelos valores de teor de humidade, conteúdo em cinzas, teor de carbono fixo e teor de voláteis. Podem ainda considerar-se importantes para uma caracterização completa o poder calorífico e a densidade do combustível.

O **teor de humidade** é das características que mais pode influenciar os processos de conversão, uma vez que este condiciona o poder calorífico. Estes têm uma relação inversamente proporcional, o que faz com que a biomassa com alto teor de humidade tenha poder calorífico quase nulo.

O **teor de voláteis** é a fração de biomassa libertada durante o processo de aquecimento do combustível. Estes teores são sempre muito elevados, no caso de se usar biomassa (maior que 80%), o que faz com seja muito fácil a ignição.

O **conteúdo em cinzas** e a sua composição são afetados pelo tipo de biomassa e pelo tipo de pré tratamento a que foi sujeita. Os elementos maioritários que constituem as cinzas de biomassa são, Si, Fe, Ca, Mg, Na, K, S e P, sendo que este valor varia de acordo com o tipo de biomassa usado.

O **teor de carbono fixo** é a fração mássica que se mantém depois da libertação dos voláteis, excluído a cinza e o teor de humidade.

Na Tabela 2.2, são apresentados alguns valores típicos para algumas das propriedades referidas anteriormente (Peter 2002, Part 1; Vassilev et al. 2010; Saidur et al. 2011).

Tabela 2.2 Análise próxima de alguns tipos de biomassa (Adaptado de Peter 2002, Part 1).

Biomassa	Humidade [%]	Matéria Volátil [%]	Carbono Fixo [%]	Cinza [%]
Madeira	20	82	17	1
Palha de trigo	16	59	21	4
Palha de Cevada	30	46	18	6
Lignite	34	29	31	6
Carvão Betuminoso	11	35	45	9

2.3. Pré-tratamento da biomassa

A etapa de pré-tratamento de biomassa florestal e os diferentes processos pelos quais esta pode passar são de extrema importância para o seu aproveitamento em termos energéticos, uma vez que o objetivo destes passa pela melhoria da qualidade da biomassa. Inclui sempre um conjunto de operações necessárias para a produção de um biocombustível sólido homogéneo e adequado ao sistema de produção de energia. Como vantagens podem referir-se, entre outras, a redução de custo de investimento, manutenção e operação, redução de impurezas no biocombustível, melhoramento na eficiência de conversão energética e redução de problemas técnicos associados à combustão, que justificam a utilização da fase de pré-tratamento de biomassa (Jenkins et al. 1996; Jenkins et al. 2003; Loo et al. 2008; Pinho 2010).

As operações logísticas realizadas transformam o biocombustível totalmente e incluem processos como colheita, transporte, secagem, trituração, crivagem e armazenamento. Estes processos físicos permitem a passagem de um biocombustível heterogéneo e difícil de usar num outro que por sua vez, é homogéneo, sob a forma de partículas pequenas, de fácil manuseamento e armazenamento.

O processo de secagem é um dos mais importantes visto que os teores de humidade da biomassa florestal por norma são elevados. O armazenamento e a combustão de biomassa sem redução do conteúdo de água levariam a que houvesse uma perda significativa na qualidade do biocombustível e da eficiência do processo de combustão (Jenkins et al. 1996; Jenkins et al. 2003; Loo et al. 2008; Pinho 2010).

2.3.1. Lixiviação de biomassa

O processo de lixiviação como operação de pré-tratamento tem um interesse cada vez maior, devido à melhoria significativa na qualidade do biocombustível. Este é um mecanismo complexo que coloca em contato uma fase sólida (biomassa florestal) e uma fase líquida (água de lixiviação), o que permite que haja passagem de certos elementos presentes na biomassa para a água de lixiviação. Esta passagem depende não só da disponibilidade do elemento na biomassa mas também da sua solubilidade.

A lixiviação toma uma posição tão importante porque permite a redução significativa de metais alcalinos e cloretos que por sua vez vão melhorar o processo de combustão e alguns problemas associados a ele, como a corrosão e a formação de depósitos.

A lixiviação pode ser realizada de duas formas distintas, a lixiviação natural e a lixiviação controlada ou artificial. No primeiro processo a biomassa é exposta naturalmente à ação da chuva, estando sujeita a condições meteorológicas adversas e a outros fatores que podem diminuir a qualidade do biocombustível. Por sua vez o outro processo, realizado nas instalações industriais em condições controladas, não apresenta os mesmos riscos que a lixiviação natural, produzindo-se um biocombustível com melhor qualidade. No entanto, existem outros tipos de desvantagens para este processo, o aumento de custos, o gasto de enormes volumes de água e dificuldade de posterior secagem (Jenkins et al. 1996; Jenkins et al. 2003; Loo et al. 2008; Pinho 2010).

2.4. Tecnologias termoquímicas de conversão de biomassa

A transformação de biomassa em formas úteis de energia pode ser realizada de várias formas e tendo em conta variados aspetos. Fatores como, o tipo e quantidade de biomassa disponível, condições económicas, especificações ambientais influenciam e condicionam a tecnologia a ser escolhida. A conversão termoquímica é o processo mais usado para o caso da biomassa, mas existem outras tecnologias, Figura 2.2, como a conversão biológica ou bioquímica (Peter 2002, Part 2).

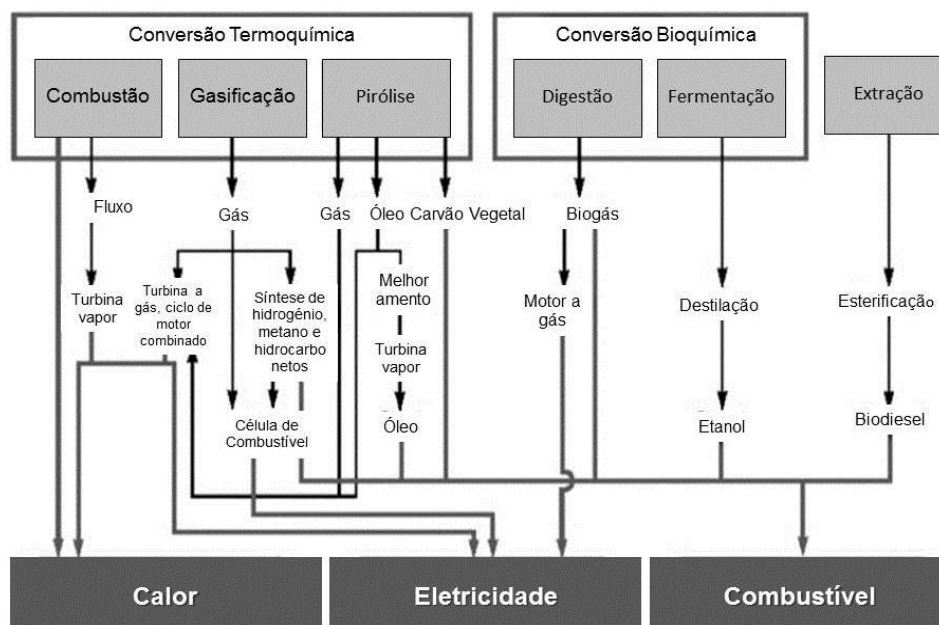


Figura 2.2 Tecnologias de conversão de biomassa (Adaptado de Saidur et al. 2011).

Podem então definir-se três processos principais na área de conversão termoquímica de biomassa:

1. Pirólise

O processo de conversão através de pirólise é definido como a degradação térmica de biomassa, num processo que não corresponde a uma combustão completa, numa atmosfera sem a presença de oxigénio, Figura 2.3, ou com uma quantidade limitada de agentes oxidantes. Geralmente os produtos desta reação são: o efluente gasoso, o líquido pirolítico e carbonizado, ou então apenas voláteis e carbonizado. (Demirbas et al. 2009).

2. Gasificação

A conversão de biomassa usando o processo de gasificação faz a oxidação parcial ou combustão parcial da biomassa a uma mistura de gás combustível, num intervalo de temperaturas elevadas (gama de 800-900°C) apenas com uma quantidade limitada de oxigénio, Figura 2.3. Como produtos de reação têm-se, como maioritários, os gases e combustão e em quantidades muito mais baixas as cinzas e carbonizados (Ayhan 2005; Demirbas 2009).

3. Combustão

A combustão é um caso particular da gasificação uma vez que usa o ar como agente de oxidação, Figura 2.3, e serve para converter a energia armazenada, em calor, energia mecânica ou eletricidade. Pode considerar-se, idealmente, como um processo completo de oxidação de um combustível, onde os produtos gerados são gases simples (CO₂ e H₂O), cinzas e energia. (Teixeira 2010) Este processo tolera quase todos os tipos de biomassa mas é apenas um processo rentável quando esta apresenta teores de humidade inferiores a 50% (Peter 2002, Part 2).

De todas as tecnologias mencionadas anteriormente o processo termoquímico de combustão de biomassa, resíduos florestais ou resíduos, é o mais adotado para qualquer área de aplicação. Este permite uma associação direta à produção de energia elétrica o que é uma grande vantagem (Pinto 2011).



Figura 2.3. Processos de reação térmica de biomassa (Adaptado de Demirbas 2009).

2.5. Tecnologias de combustão

Atualmente as tecnologias de combustão mais usadas podem distinguir-se como, combustão em grelha e combustão em leito fluidizado, distinguindo-se nesta a combustão em leito fluidizado circulante e combustão em leito fluidizado borbulhante. De seguida são apresentadas algumas características destes tipos de tecnologias.

2.5.1.1. Grelha

A tecnologia de combustão em grelha, Figura 2.4, é apropriada para combustíveis com alto teor de humidade e alto teor de cinzas, preferencialmente com granulometrias altas, sem a fração de finos. Podem ser feitas misturas de combustíveis de madeira, no entanto não é aconselhável a mistura de madeira com outro tipo de combustíveis, como palha, cereais, etc, pois o seu comportamento no processo de combustão é diferente. Assim sendo, existem diferentes formas de construção e desenvolvimento desta tecnologia para que ela seja a mais adequada ao processo em questão, estando já desenvolvidos diferentes tipos como grades fixas, grades móveis, grades vibratórias, grades giratórias, etc. Todas as etapas do processo de combustão são de extrema importância e torna-se necessário garantir algumas condições como, assegurar que o combustível, o ar e o leito de brasas estão distribuídos de forma homogénea ao longo das grades, garantindo todas as condições para uma combustão completa sem perdas e produtos indesejados em excesso (Loo et al. 2008).

A separação das câmaras de combustão primária e secundária permitem que o ar não se misture separando as zonas de gaseificação das zonas de oxidação. A mistura de ar não é ótima devido à baixa turbulência necessária para manter o leito de brasas nas

grades, o que conduz a que a geometria da câmara de combustão secundária e a injeção de ar nesta tenham de garantir a condições ótimas de mistura. Uma melhor mistura do gás com o ar secundário de combustão permite a diminuição do excesso do oxigénio o que faz com que a eficiência aumente significativamente (Loo et al. 2008).

2.5.1.2. Combustão em leito fluidizado

A combustão em leito fluidizado começou a ser aplicada em 1960 para combustão de resíduos industriais e municipais. Desde aí, esta tecnologia de combustão tem tomado uma posição de destaque entre todas as outras devido à versatilidade de aplicação dos mais variados combustíveis sólidos, sendo por isso aplicada noutras áreas em todo o mundo. Neste tipo de combustão distinguem-se essencialmente dois processos, combustão em leito fluidizado borbulhante (LFB) e combustão em leito fluidizado circulante (LFC), Figura 2.4 (Loo et al. 2008).

A combustão de leito fluidizado, o material do leito situa-se no fundo, sobre a placa de distribuição, onde se faz a alimentação do ar primário, o qual vai permitir que o leito fluidize e se torne numa massa efervescente e borbulhante de partículas. Normalmente os leitos são compostos por material inerte, como por exemplo areia siliciosa, com diâmetros entre 0,5-1,0 mm, podendo adquirir velocidades de fluidização de 1,0 a 2,0 m/s. A transferência de calor é feita a partir das partículas do leito para o combustível o que faz com que combustão seja um processo relativamente fácil. Normalmente, as temperaturas de combustão situam-se entre 700 e 900°C (Loo et al. 2008). A elevada turbulência durante o processo garante uma enorme uniformidade de temperatura ao longo de todo o reator, o que permite um maior controlo de todo o processo. Anexado a este tipo de equipamento encontra-se, usualmente, um sistema de despoeiramento, pois os gases de combustão transportam partículas finas, as cinzas volantes.

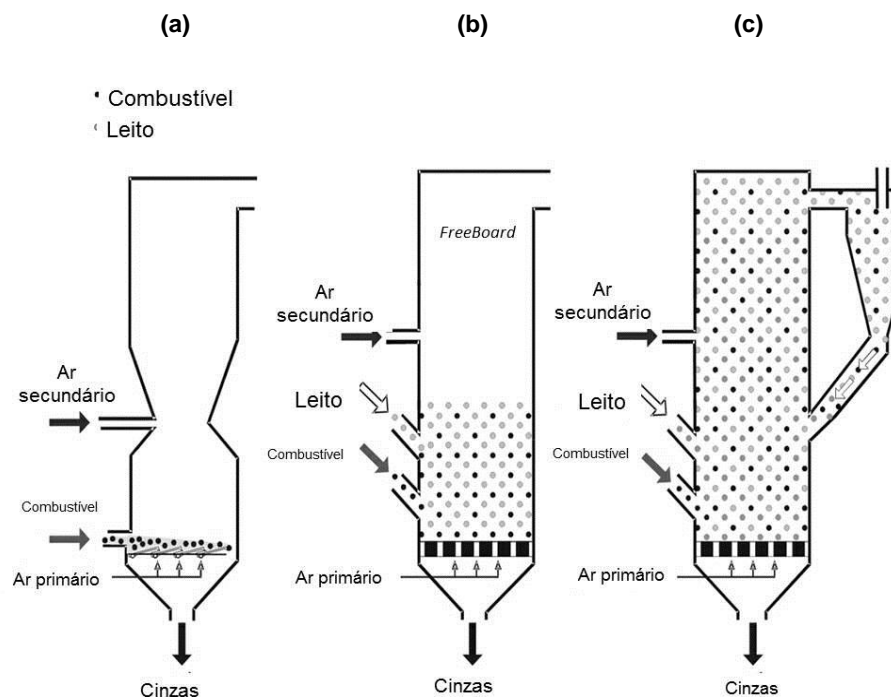


Figura 2.4 Tecnologia de combustão, (a) combustão em grelha, (b) combustão em leito fluidizado borbulhante e (c) combustão em leito fluidizado circulante, respetivamente (Adaptado de Loo et al. 2008).

De entre as tecnologias disponíveis para conversão termoquímica, os leitos fluidizados estão a demonstrar-se como os melhores devido à sua flexibilidade, estabilidade e eficiência, permitindo o uso de um conjunto diversificado de combustíveis (Khan et al. 2009).

2.6. Enquadramento legal de emissão de poluentes em Portugal

A escolha do sistema de combustão a usar para um determinado conjunto de condições é na maioria das vezes feita com base nas emissões produzidas durante a conversão termoquímica dos combustíveis. Assim, quer a nível europeu quer em Portugal, existem regulamentos e leis que limitam os valores de concentração dos gases produzidos e emitidos. É de extrema importância que todas as instalações de combustão, independentemente da finalidade, tomem todas as medidas necessárias para cumprir os limites que são impostos para assim se garantir a proteção da saúde humana e do ambiente.

A prevenção e o controlo de emissões de poluentes para a atmosfera definida através de princípios, objetivos, instrumentos e obrigações em Portugal são realizados segundo o

Decreto-Lei nº 78 /2004 de 3 de abril e as Portarias nº 675,676 e 677/2009 de 23 de junho. Estes assumem um papel indispensável como instrumento de minimização de emissões das instalações de combustão e aplicam-se para instalações com potência térmica nominal superior a 100 kWth, definindo Valores Limite de Emissão (VLE) e todos os procedimentos de análise e controlo para os poluentes. Os VLE, disponíveis em mg/Nm³, para os poluentes gerais e mais comuns são apresentados na Tabela 2.3 e na Tabela 2.4.

Tabela 2.3. Valores Limite de Emissão para os poluentes mais comuns (Portaria nº675/2009, de 23 de junho).

Poluente	Valor limite (mg/Nm ³)
Dióxido de enxofre (<i>SO</i> ₂)	500
Óxido de azoto (<i>NO</i> _x)	500 (expressos em <i>NO</i> ₂)
Partículas (PTS)	150
Compostos inorgânicos fluorados	5 (expresso em <i>F</i> ⁻)
Compostos inorgânicos clorados	30 (expresso em <i>Cl</i> ⁻)
Sulfureto de hidrogénio (<i>H</i> ₂ <i>S</i>)	5
Composto orgânicos voláteis (COV)	200 (expresso em <i>C</i>)
Composto orgânicos voláteis não metânicos (COVNM)	110 (expresso em <i>C</i>)
Cloro (<i>Cl</i> ₂)	5
<i>Br</i> e compostos inorgânicos de <i>Br</i>	5 (expresso em <i>HBr</i>)
Metais I ⁽¹⁾	0,2
Metais II ⁽²⁾	1
Metais III ⁽³⁾	5

Tabela 2.4 Valores Limite de Emissão para os poluentes mais comuns (Portaria nº677/2009, de 23 de junho).

Combustível	Teor de O ₂ de referência (percentagem)	SO ₂	NO _x	CO	PTS	H ₂ S	
Sólido:	Geral	6	2 000 ⁽¹⁾	650	500	VLE geral ⁽²⁾	VLE geral ⁽²⁾
	Biomassa	11	VLE geral ⁽²⁾				
Líquido:	Geral	⁽⁴⁾ 3	1 700	VLE geral ⁽²⁾	500	VLE geral ⁽²⁾	VLE geral ⁽²⁾ ⁽⁵⁾
Gasoso:		3	35	300	500	50	VLE geral ⁽²⁾
	Fuel gás da refinação do petróleo	8	50				30

⁽¹⁾ No caso de caldeiras com leito fluidizado o VLE é 600 mg/Nm³

⁽²⁾ Definido na Portaria n.º 675/2009, de 23 de Junho (VLE gerais).

⁽³⁾ No caso do sector da refinação do petróleo, o VLE é 30 mg/Nm³.

⁽⁴⁾ Teor de oxigénio de 8% para caldeiras de instalações em exploração ou funcionamento à data da entrada em vigor da presente portaria.

3. Leito fluidizado borbulhante

3.1. Reator de leito fluidizado borbulhante

Os reatores de leito fluidizado borbulhante são definidos essencialmente por duas zonas distintas, o leito e o *freeboard*.

O leito é composto por partículas que são na maior parte das vezes inertes, apresentando a sílica como constituinte mais usual. O material é mantido em movimento dentro da câmara de combustão, durante o processo, sendo por isso necessário a adição de ar (denominado ar primário) na parte inferior do reator. O ar primário é injetado no sentido ascendente e escoar-se através das partículas do leito. Para baixas velocidades de ar de fluidização, este passa através das partículas do leito sem causar perturbação, ficando o leito fixo. À medida que se aumenta a velocidade, o leito vai expandir-se ligeiramente até ao momento em que a força ascendente do ar iguala o peso do leito atingindo-se a velocidade mínima de fluidização. Para velocidades superiores a esta o leito encontra-se fluidizado e o caudal de ar escoar-se através do leito sob a forma de bolhas, estando assim definida a condição essencial para a operação de um leito fluidizado borbulhante, Figura 3.1. Para este tipo de reatores não é adequado que as velocidades de fluidização sejam próximas ou superiores à velocidade terminal das partículas do leito pois assim estas poderão ser arrastadas para o *freeboard* e para fora do reator. Este tipo de fenómeno é importante no caso de se operar com um leito fluidizado circulante (Kunii et al. 1991; Basu 2006).

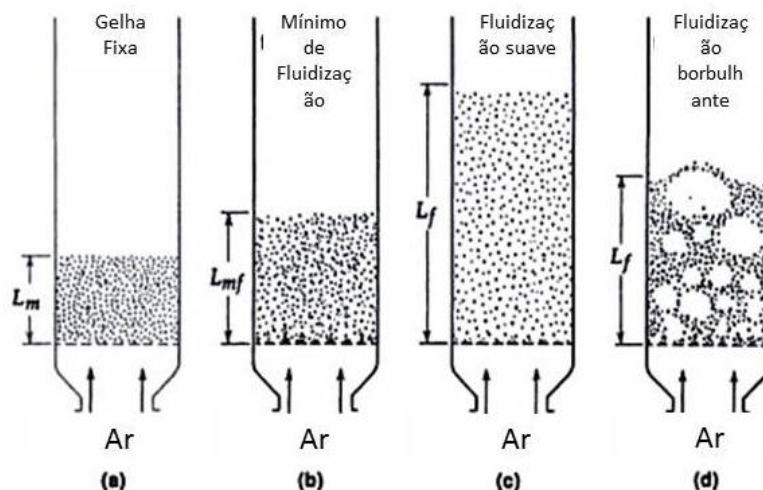


Figura 3.1. Diferentes fases do fenómeno de fluidização (Adaptado de Kunii et al. 1991).

O *Freeboard* é a zona de bordo livre que fica acima da superfície do leito. As bolhas vão desenvolver-se nessa área fazendo com que haja movimentação e dinâmica das partículas do leito. Com a desagregação das bolhas, que permitem o transporte das partículas, estas vão regressar ao leito devido à força da gravidade. Há apenas uma pequena parte de partículas, as mais leves, que vão ser arrastadas ao longo de todo o *freeboard*, ultrapassando a *transport disengaging height*, *TDH*, sendo conduzidas para fora da câmara de combustão, Figura 3.2, (Basu 2006).

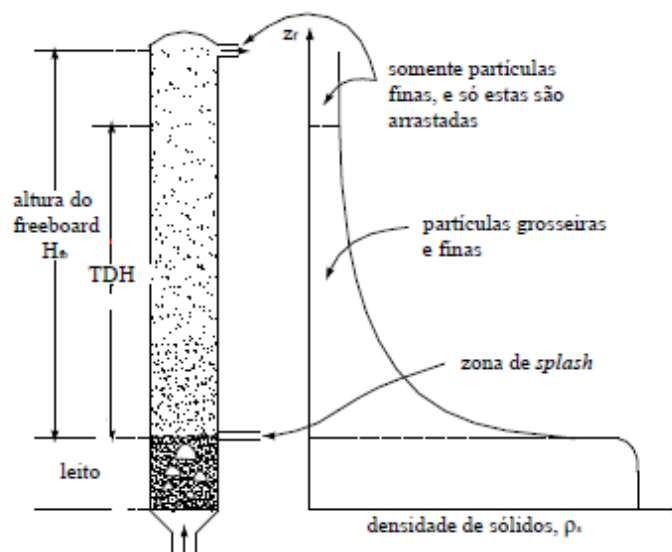


Figura 3.2. Arrastamento de partículas ao longo do reator de leito fluidizado (Adaptado de Kunii et al. 1991).

3.2. Combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante

A combustão de biomassa é um processo de oxidação exotérmica que ocorre a uma temperatura elevada e envolve muitas reações em simultâneo.

A combustão de uma partícula de combustível sólido processa-se por uma sequência de fases (Figura 3.3) que incluem: aquecimento e secagem, desvolatilização e combustão de carbonizado, apresentadas a seguir (Basu 2006):

Aquecimento e Secagem

A secagem do combustível é a primeira fase do processo, ocorre logo que a partícula é alimentada ao sistema, e nesta há a redução do teor de humidade. Este processo

ocorre a temperaturas próximas dos 100°C e consome a energia libertada no processo de combustão (Basu 2006; Pinto 2011).

Desvolatilização

Chama-se desvolatilização ao processo de degradação térmica da biomassa. O tipo de biomassa usada, o tamanho das partículas, a velocidade de aquecimento, temperatura e pressão são algumas das condicionantes da quantidade e composição dos voláteis produzidos. Os principais componentes gasosos nos voláteis são H₂O, CO, H₂, CH₄ e alcatrões. A quantidade presente de cada uma das espécies é variável em função das variáveis mencionadas anteriormente. Além dos voláteis é ainda produzido um carbonizado (Basu 2006).

Combustão de voláteis e carbonizados

A combustão do carbonizado é resultante da desvolatilização do combustível. O carbonizado é constituído maioritariamente por carbono e cinzas, no entanto esta composição é dependente do tipo de combustível usado, podendo variar significativamente. Nesta fase pode ainda considerar-se a oxidação de espécies gasosas, como CO (Basu 2006).

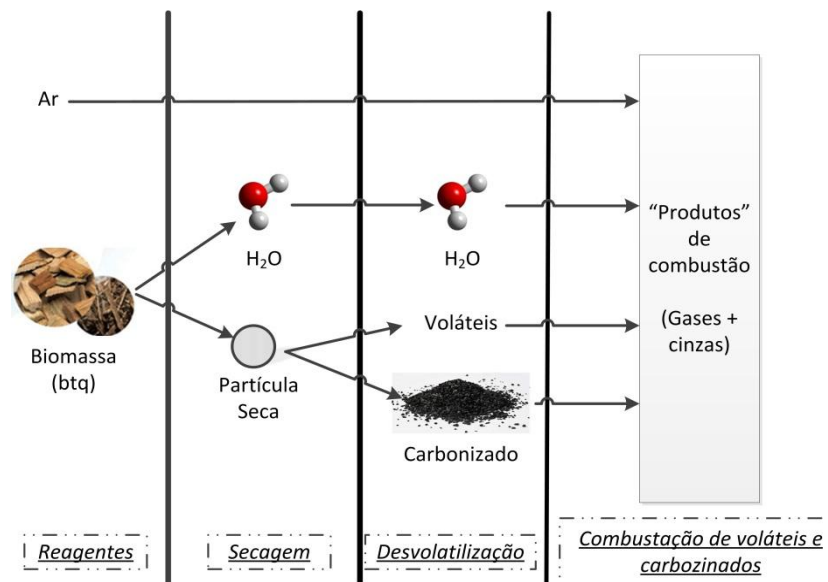


Figura 3.3 Fases de combustão de uma partícula de biomassa (Adaptado de Neves et al. 2011).

Todas estas fases acontecem em diferentes locais durante a combustão da biomassa em leito fluidizado, Figura 3.4, devido às diferentes características dos produtos que se vão formando. O aquecimento/secagem da partícula de biomassa acontece mal esta é

adicionada na câmara de combustão e sendo assim este processo ocorre na zona de *freeboard*. Depois de se obter uma partícula seca o processo seguinte é a desvolatilização que permite a formação de carbonizados e voláteis. Este processo acontece na zona de interface entre o *freeboard* e o leito, denominada de zona de *splash*. Por último, há a combustão dos voláteis e carbonizados, chegando-se assim aos produtos finais, gases de combustão e cinzas. Estes dois processos não ocorrem na mesma zona do reator pois as características dos dois tipos de materiais são diferentes. Então a combustão do carbonizado ocorre no leito e a combustão dos voláteis na zona de *freeboard* (Gómez-Barea et al. 2010).

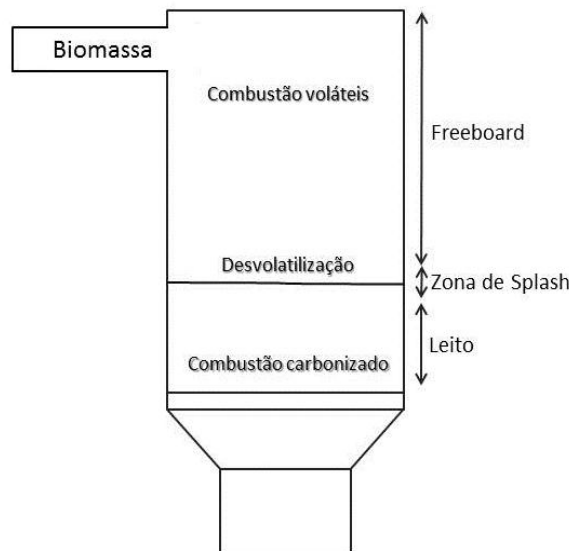


Figura 3.4. Fases de combustão de biomassa num reator de leito fluidizado (Adaptado de Gómez-Barea et al. 2010).

Assim, se definem e formam os dois grandes grupos de produtos de combustão de biomassa em leito fluidizado. A combustão de voláteis na zona de *freeboard* leva à formação dos gases de combustão que vão ser libertados para a atmosfera após passarem no sistema de despoeiramento, no leito ficam as cinzas de fundo resultantes da combustão/gasificação dos carbonizados (Gómez-Barea et al. 2010; Neves et al. 2011).

3.3. Gases de combustão em leito fluidizado borbulhante

O processo de combustão de biomassa em leito fluidizado é um processo que tem um conjunto de produtos ou resultados que nem sempre são desejáveis. Estes produtos são produzidos em diferentes etapas do processo e dependem das características da tecnologia de combustão selecionada. As diferentes fases de combustão pelas quais uma partícula de biomassa passa ao longo de todo o processo são de extrema importância e é dependendo do comportamento destas, e das temperaturas a que vão estando sujeitas, que se definem os produtos desse tipo específico de combustão de biomassa (Khan et al. 2009).

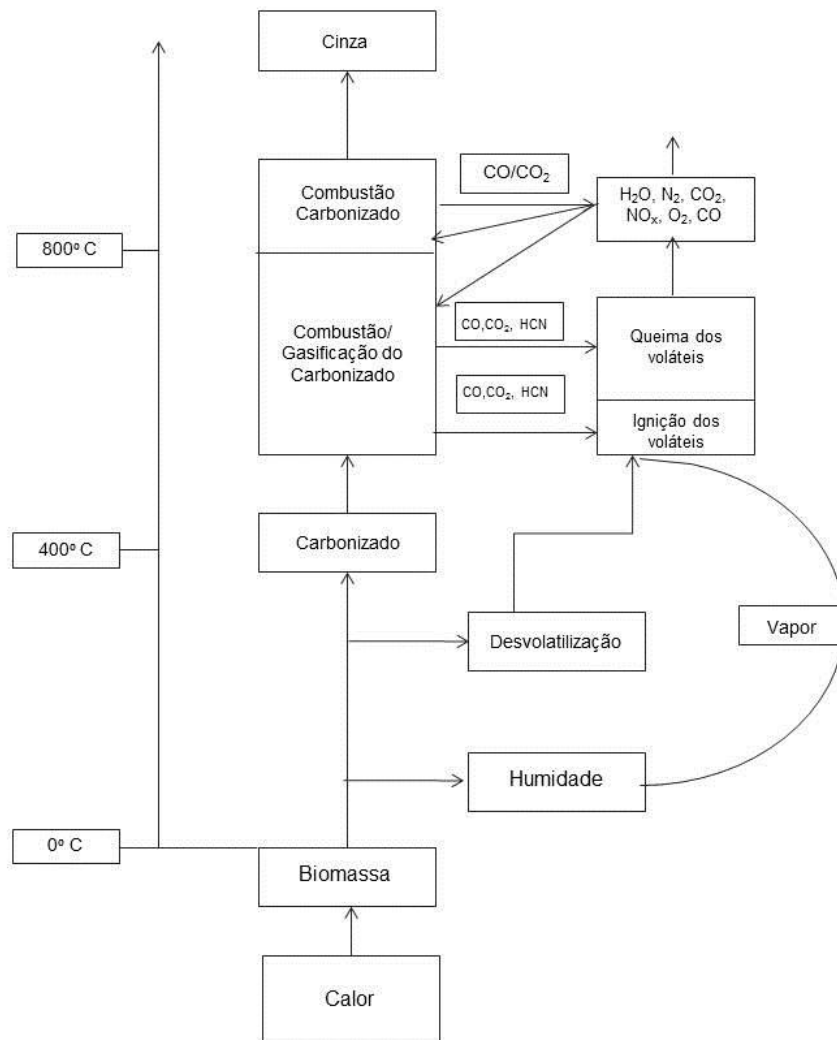


Figura 3.5 Representação esquemática de processo de combustão de biomassa e os seus produtos (Khan et al. 2009)

A observação da Figura 3.5 permite perceber que a biomassa se decompõe em diferentes “*sub-produtos*” ao longo do tempo, devido ao efeito da temperatura, havendo por isso uma enorme variedade de produtos de combustão (Khan et al. 2009).

Os sistemas de combustão em leito fluidizado estão a tornar-se uma das melhores opções para combustão de biomassa, uma vez que uma das grandes vantagens que apresentam é a capacidade de redução das emissões de poluentes comparativamente às que são emitidas aquando da queima de combustíveis fósseis. Ainda assim, não se pode considerar que são fontes limpas e que não contribuem para a poluição atmosférica, sendo necessário o estudo das emissões gasosas resultantes assim como das formas de reduzir o seu impactos.

Os poluentes libertados para a atmosfera em processos deste tipo podem ser classificados em dois grandes grupos, poluentes inqueimados e poluentes produzidos durante o processo de combustão. Os poluentes inqueimados como CO, HC, alcatrões e partículas carbonizadas, surgem devido ao facto de se ter uma combustão incompleta, e são resultado de temperaturas de combustão baixas, mistura insuficiente do ar e do combustível e tempos de residência curtos na zona de combustão para os gases combustíveis. Diminuir as concentrações destes poluentes é mais simples e consegue-se melhorando as condições de operação para que a eficiência do processo de combustão aumente significativamente. O segundo grupo engloba poluentes como óxidos de azoto, óxidos de enxofre e cinzas. Estes não estão relacionados com o facto de a combustão ser incompleta mas sim com as características da biomassa. Além destas, certos parâmetros de combustão não adequados, como a estequiometria, levam à presença de algumas espécies como HCl e metais pesados (Khan et al. 2009).

Como já mencionado, são muitas as condições e as condicionantes que afetam a conversão e/ou produção de poluentes nos processos de combustão. A Tabela 3.1 e a Tabela 3.2 tentam ilustrar de forma simplificada todos esses processos, interferências e até mesmo soluções.

Tabela 3.1. Origens de alguns poluentes no processo de combustão e algumas propostas de melhoramento do processo com vista à diminuição das emissões (Adaptado de Khan et al. 2009).

Poluentes	Origem	Propostas de melhoramento
SO₂	- Ligações de Enxofre dos combustíveis fazem com que se produzam compostos derivados deste durante a combustão.	- Adição de adsorventes durante a combustão.
NO_x	- NO _x Térmico: temperaturas muito elevadas (<900°C) - NO _x Combustível: reações que envolvem as ligações de azoto no combustível; - NO _x rápido: reações rápidas que acontecem na zona da chama; - Mecanismo do Óxido Nitroso.	- Ar primário e ar secundário devem ser adicionados em secções bem distintas e o ar primário deve ser 80% de todo o ar injetado; - Estagiamento da adição do combustível.
N₂O	- Mecanismo de HC.	- Aumento de temperatura - Diminuição dos níveis de excesso de ar - Pós-Combustão.
CO	- Tempo de Residência limitado; - Composição do combustível; - Baixo excesso de ar	- Aumentar a altura do <i>freeboard</i> ; - Utilização de um permutador de calor.
HC	- Combustão incompleta; - Processos de pirólise durante a combustão.	- Redução do tempo de residência

Poluentes	Temperatura	Excesso de ar	Estagiamento de ar	Tempo de residência	% de voláteis	Aditivos	Bibliografia
SO ₂	-	Aumento do excesso de ar - Diminui Emissões	Estagiamento de ar - Diminui Emissões	-	-	Adição de Calcário e Dolomite - Diminui emissões	(Tarelho 2001; Basu 2006; Loo et al. 2008 Khan et al. 2009; Tarelho et al. 2011; Williams et al. 2012)
NO _x	Aumento da T - Aumenta Emissões	Aumento do excesso de ar – pode aumentar ou diminuir as emissões	Estagiamento de ar - Diminui Emissões	-	Aumento %voláteis - Aumenta Emissões	Adição de Amônia - Diminui emissões	
N ₂ O	Aumento da T - Diminui Emissões		Estagiamento de ar - Diminui Emissões	-	Aumento %voláteis - Diminui Emissões	Adição de Calcário e Amônia - Diminui emissões	
CO	Diminuição da T - Aumenta Emissões	Diminuição do excesso de ar - Aumenta Emissões	-	Diminuição do tempo de residência - Aumenta Emissões	-	-	
Hidrocarbonetos	-	Diminuição do excesso de ar - Aumenta Emissões	Estagiamento de ar - Diminui Emissões	Aumento do tempo de residência - Diminui Emissões	-	Adição de Calcário, Ureia, Amônia - Diminui emissões	
Partículas	-	Diminuição do excesso de ar - Aumenta Emissões	-	Aumento do tempo de residência - Aumenta Emissões	-	-	

Tabela 3.2. Tabela resumo de algumas das interferências que influenciam a emissão de poluentes.

4. Trabalho experimental

Neste capítulo é feita a descrição do trabalho experimental desenvolvido, sendo apresentada a infraestrutura experimental da instalação de combustão à escala piloto, as condições de operação, as características do combustível, leito e amostragem gasosa.

4.1. Instalação de combustão à escala piloto

Uma componente do trabalho consistiu na realização de experiências de combustão de biomassa na instalação de leito fluidizado borbulhante à escala piloto (Figura 4.1), localizada no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.



Figura 4.1. Instalação experimental de combustão em leito fluidizado à escala piloto.

4.2. Infraestrutura experimental

A instalação à escala piloto (Figura 4.2) é constituída por um reator de leito fluidizado, e um conjunto de unidades de comando e controlo automático que permitem realizar a operação do sistema reativo e sistemas auxiliares, nomeadamente, a alimentação de ar de combustão, a alimentação de combustível, a refrigeração, amostragem e análise gasosa, e sistema de despoeiramento.

O reator de leito fluidizado, com 0,25 m de diâmetro interno e 3 m de altura, contém um conjunto de 19 injetores localizados numa placa de distribuição para injeção do ar

primário. Este equipamento possui ainda um conjunto de portos que suportam o queimador de gás propano, a adição de sólidos e sondas para adição de gás combustível, arrefecimento e amostragem.

4.2.1. Sistema de alimentação de ar

A adição do ar de combustão ao reator é realizada a três níveis (ou estágios):

- i) Ar primário, adicionado através de uma placa distribuidora localizada na base do leito;
- ii) Ar secundário, adicionado no *freeboard* 0.60 m acima da placa distribuidora (portanto, cerca de 0.2 m acima do leito);
- iii) Ar terciário, adicionado no *freeboard* 1.20 m acima da placa distribuidora (portanto, cerca de 0.8 m acima do leito).

O controlo dos caudais de ar de cada um dos escoamentos é realizado com recursos a rotâmetros calibrados, cujas curvas de calibração se encontram representadas nas Eq. 4.1 e Eq. 4.2, para o ar primário e ar secundário respetivamente (Pinto 2011), e Eq. 4.3 para o ar terciário.

$$Q_s \left[\frac{\text{L ar}}{\text{min}} \right] = 19,32 + 1,833 * H \quad \text{Eq. 4.1}$$

Com R² de valor 0,998, válida para ar atmosférico, P=0.8 bar (relativa) e T=20°C.

$$Q_s \left[\frac{\text{L ar}}{\text{min}} \right] = 24,78 + 1,736 * H \quad \text{Eq. 4.2}$$

Com R² de valor 0,999, válida para ar atmosférico, P=0.8 bar (relativa) e T=20°C.

$$Q_s \left[\frac{\text{L ar}}{\text{min}} \right] = 2,72 + 1,193 * H \quad \text{Eq. 4.3}$$

Com R² de valor 0,998, válida para ar atmosférico, P=0.8 bar (relativa) e T=20°C.

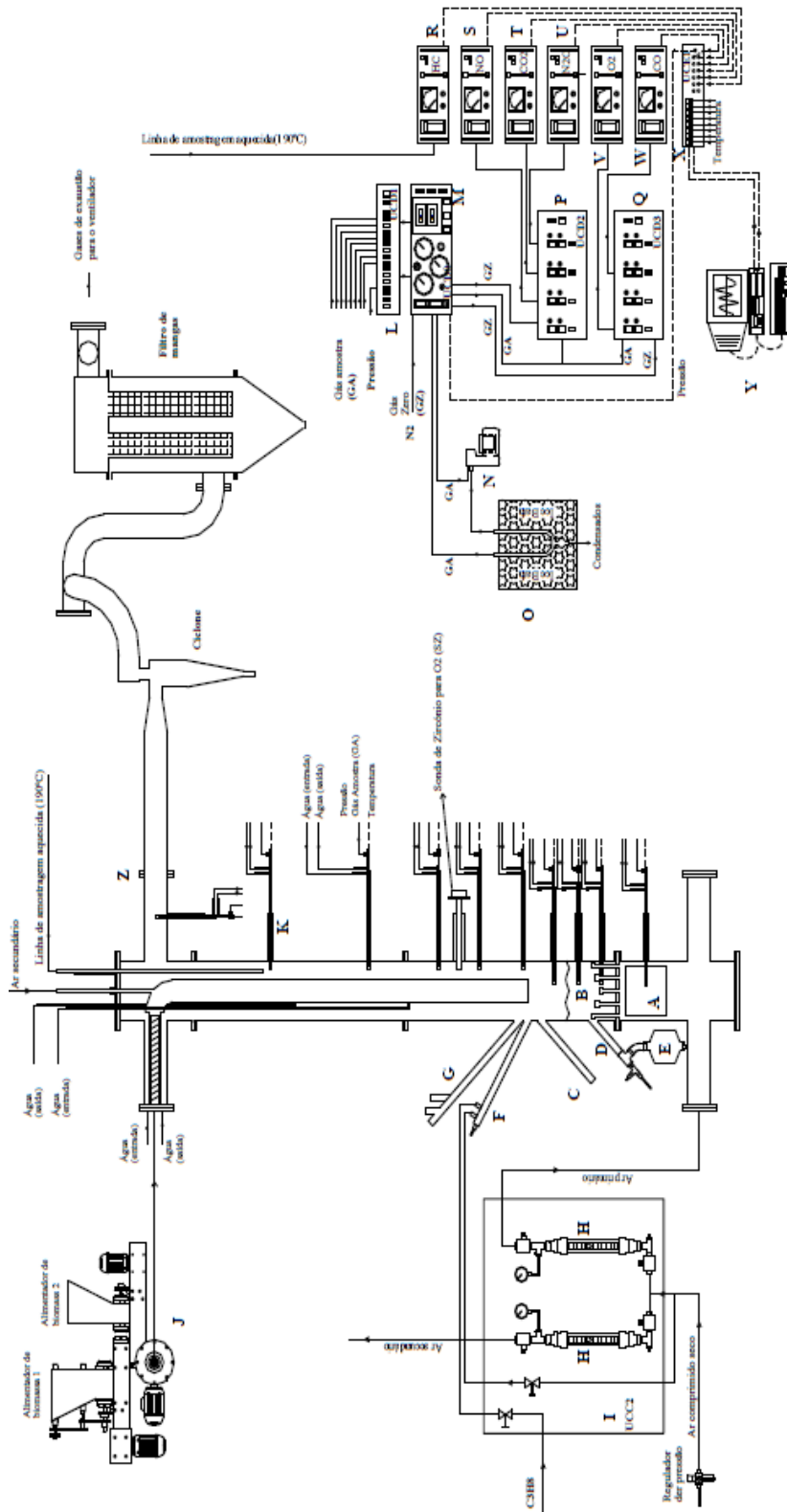


Figura 4.2. Esquema da instalação experimental à escala piloto.

Legenda:

Linha Tracejada – Circuito elétrico, Linha Contínua – Circuito Pneumático, A – Sistema de aquecimento do ar primário, B - Leito de areia, C – Nível de controlo dos sólidos do leito, D – Local de descarga dos sólidos do leito, E – Silo de descarga dos sólidos do leito, F – Queimador do gás propano, G – Pórtico para a visualização da superfície do leito, H – Medidor de fluxo de ar (primário e secundário), I – Unidade de controlo e comando (UCC2), J – Alimentadores de Biomassa, K, Y – Sonda de amostragem de gás arrefecida com água, L, M, P, Q – Unidades de comando e distribuição de gás (UCDO, UCDD1, UCDD2, UCDD3), N – Bomba de amostragem gasosa, O – Unidade de condensação do gás para a remoção da humidade, R, S, T, U, V, W – Analisadores automáticos de gás, X – Unidade de comando eletrónica (UCE1), Y – Computador de aquisição data e sistema de controlo e Z – Canal de exaustão para o ciclone.

4.2.2. Sistema de alimentação de combustível

O sistema de alimentação de combustível sólido, Figura 4.3, biomassa, encontra-se incorporado na parte superior do reator. É composto por 2 reservatórios, o que permite a adição de dois combustíveis diferentes em simultâneo, e um sistema de doseamento do tipo sem-fim de modo a proporcionar uma alimentação regular. A regulação do caudal de alimentação é feita através de um controlador que permite regular a velocidade de rotação do motor elétrico acoplado ao sem-fim.

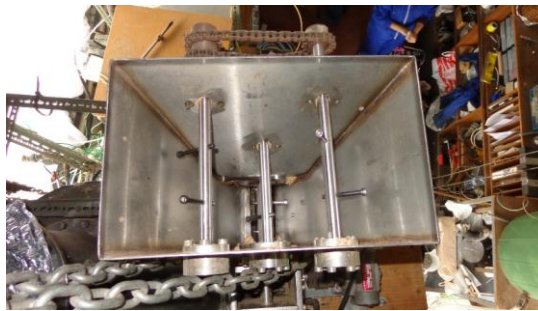


Figura 4.3. Sistema de alimentação de biomassa do reator de leito fluidizado á escala piloto.

O sistema de alimentação de combustível foi calibrado para os dois tipos de biomassa utilizado como combustível:

- i) Resíduos de abate de eucalipto destrocados e com tamanho abaixo de 10 mm;
- ii) Resíduos de abate de pinheiro destrocados e com tamanho abaixo de 10 mm.

Na Figura 4.4 e a Eq. 4.4 apresenta-se a curva de calibração para o caudal de alimentação de biomassa derivada de eucalipto, e na Figura 4.5 a curva de calibração para o caudal de alimentação de biomassa derivada de pinheiro.

$$Q_m \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] = 0,003 + 0,0976 * \text{Ind} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Com R² de valor 0,9992.

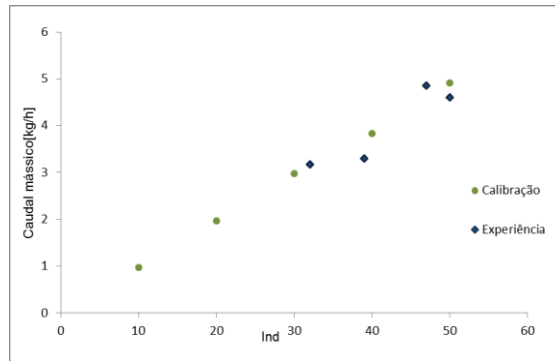


Figura 4.4. Curva de calibração do alimentador de biomassa (resíduos de abate de eucaliptos destrocados) da instalação experimental à escala piloto.

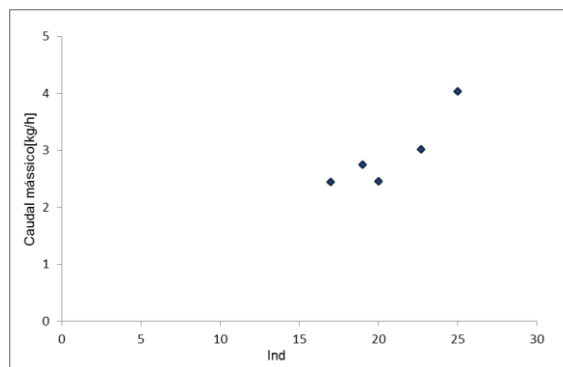


Figura 4.5. Curva de calibração do alimentador de biomassa (resíduos de abate de pinheiros destrocados) da instalação experimental à escala piloto.

4.2.3. Sistema de arrefecimento

A combustão num reator de leito fluidizado é um processo onde há libertação de quantidades significativas de calor. O sistema de arrefecimento anexado ao leito fluidizado serve para extração desse calor do reator através do arrefecimento das sondas de amostragem. Este é um sistema de circuito fechado, onde o fluido circulante é a água no estado líquido e o arrefecimento do fluido é conseguido numa torre de arrefecimento.

4.2.4. Sistema de despoeiramento

O sistema de despoeiramento instalado a jusante do reator de leito fluidizado inclui um ciclone (Figura 4.6) e um filtro de mangas (não foi utilizado nas experiências realizadas neste trabalho), que permitem a recolha de cinzas volantes para posterior análise.

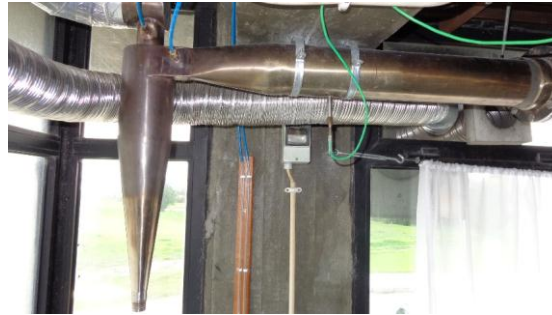


Figura 4.6. Sistema de despoiramento do reator de leito fluidizado á escala piloto, ciclone.

4.2.4.1. Condições de operação do ciclone

Antes de entrar no ciclone o gás de combustão é diluído e arrefecidos com ar atmosférico. A velocidade do escoamento na conduta a montante do ciclone foi monitorizada com um tubo de Pitot. As condições de operação típicas do ciclone, temperatura, velocidade do escoamento na conduta e perda de carga são apresentadas na Tabela 4.1

Tabela 4.1. Condições de operação do ciclone.

u [m/s]	P [Pa]	T [°C]	Δp [cm H ₂ O]
3,7	8,1	137	15

4.2.5. Sistema de amostragem gasosa nos gases de combustão

O sistema de amostragem e análise gasosa (Figura 4.7) é constituído por um conjunto de sondas de amostragem (9) localizadas ao longo do reator (Figura 4.2), um conjunto de unidades electropneumáticas de comando e distribuição de gás, uma bomba de amostragem, um conjunto de analisadores automáticos de gás, uma sonda de zircónio (localizada no interior do reator para monitorização *in-situ* da concentração de O₂), 15 termopares e um sensor de pressão.

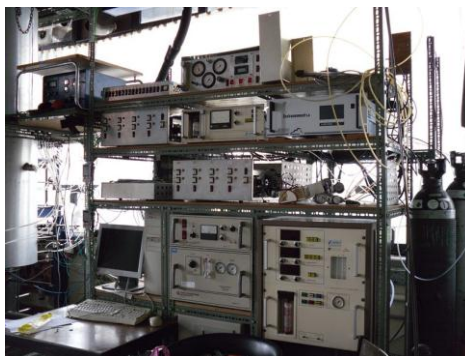


Figura 4.7. Sistema de amostragem e análise gasosa do reator de leito fluidizado á escala piloto.

Para a amostragem da concentração dos gases de exaustão utiliza-se uma sonda (Figura 4.8), localizada a 2.20 m de altura acima da placa distribuidora, onde o gás amostrado passa por dois filtros, um de lã cerâmica na ponta, para filtrar partículas, e um outro, arrefecido com gelo, na parte anterior para remoção de partículas e condensados.



Figura 4.8. Sonda de amostragem de gases do reator de leito fluidizado á escala piloto.

Após a sua amostragem o gás é distribuído para um conjunto de analisadores automáticos, entre eles:

- i) Para a análise de O_2 um analisador paramagnético (ADC modelo RF558G);
- ii) Para a análise de CO_2 e CO um analisador multigás por infravermelho (MIR 9000, Environemnet);
- iii) Para a análise de NO um analisador por quimiluminescência (Modelo 10, Environmental Instruments).

Foi utilizado ainda uma sonda e linha aquecida ($180^\circ C$) e um analisador de gás FTIR (GasetTM DX4000, com operação a $180^\circ C$), que permitiu monitorizar a concentração de

vários compostos (H_2O , CO_2 , CO , NO , NO_2 , N_2O , SO_2 , HCN , NH_3 , CH_4 , HCl , HF) nos gases de exaustão.

Previamente à realização de cada experiência de combustão foram realizadas calibrações dos analisadores recorrendo a misturas calibradas.

4.2.6. Operação da instalação de combustão em leito fluidizado

A operação do reator de leito fluidizado à escala piloto decorre, fundamentalmente, em duas fases: o pré-aquecimento e a fase de combustão da biomassa. A fase de pré-aquecimento decorre até serem atingidos os $500\text{ }^\circ\text{C}$ e a condição de fluidização. Para tal, é injetada uma mistura de gás propano-ar no leito que, com a ajuda do queimador piloto, permite a ocorrência de combustão (e conseqüente aumento da temperatura). O queimador piloto mantém a chama estável e independente do funcionamento do ar de fluidização. Durante esta fase, é necessário uma monitorização contínua da chama (visores exteriores no reator) e da temperatura (sistema de controlo). Atingidos os $500\text{ }^\circ\text{C}$ começa-se a adicionar a biomassa, e aos $750\text{ }^\circ\text{C}$ desligam-se os sistemas de aquecimento auxiliares (gás e forno elétrico) passando o reator a funcionar com adição do combustível.

4.3. Leito

O leito do reator era constituído por areia (maioritariamente composta por quartzo) com diâmetro equivalente na gama $0,250\text{ mm}$ a $0,710\text{ mm}$, e cuja distribuição granulométrica (Figura 4.9) foi realizada com recurso a peneiros.

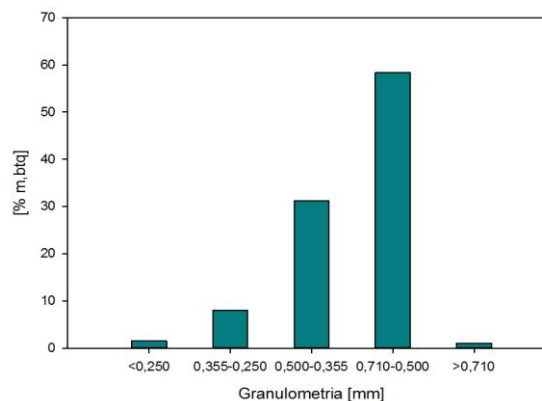


Figura 4.9. Distribuição granulométrica do leito original utilizado nas experiências reator de leito fluidizado à escala piloto.

4.4. Combustíveis

As características do combustível são um dos fatores com mais influência sobre o desempenho duma instalação de combustão em leito fluidizado. Assim, torna-se fundamental o estudo de diferentes tipos de biomassa disponíveis para se perceber qual o mais adequado em cada circunstância.

Neste trabalho, procedeu-se ao estudo da combustão de dois tipos de biomassa que normalmente são utilizados em Portugal em instalações industriais que utilizam biomassa como combustível para produção de energia térmica e elétrica: resíduos do abate de eucalipto (*Eucalyptus Globulus*) e de pinheiro (*Pinus Pinaster*).

De modo a ter a biomassa com um conjunto de características adequadas para garantir um bom desempenho do sistema de combustão, é necessário realizar o pré-tratamento da biomassa. Esse pré-tratamento pode passar por um refinamento das suas características físicas (como por exemplo, tamanho de partículas, densidade) e também características químicas (por exemplo, remoção de inorgânicos por lixiviação).

No caso do trabalho aqui desenvolvido foi necessário reduzir o tamanho das partículas de biomassa para dimensões adequadas ao sistema de alimentação do reator de leito fluidizado à escala piloto, e foi ainda estudado o efeito da lixiviação da biomassa (às condições atmosféricas) sobre as características do combustível.

4.4.1. Pré-tratamento da biomassa

4.4.1.1. Recolha

A recolha da biomassa, quer para o eucalipto quer para o pinheiro, foi realizada em locais diferentes, mas que recentemente tinham sido desflorestados, sendo apenas recolhidos os ramos remanescentes após o abate das árvores (resíduos de abate) e remoção dos troncos. Como requisito usado, apenas se recolheram ramos com diâmetro tipicamente inferior a 5 cm (Figura 4.10).



Figura 4.10. Ramos de pinheiro empilhados após recolha na floresta.

4.4.1.2. Destroçamento

Posteriormente à recolha foi realizado o destroçamento dos ramos com recurso a um equipamento mecânico que opera com uma combinação de martelos e facas (Figura 4.11).



Figura 4.11. Destroçador de biomassa.

4.4.1.3. Lixiviação

Após o destroçamento da biomassa, uma fração foi deixada a lixiviar às condições atmosféricas (lixiviação pela água da chuva). O objetivo pretendido foi o estudo do efeito da lixiviação sobre as características da biomassa destroçada, e numa fase posterior avaliar o efeito dessas características durante o processo de combustão.

Para lixiviação às condições atmosféricas a biomassa foi espalhada sobre um tela permeável no chão tendo-se o cuidado de tentar manter a mesma altura (< 5 cm) ao longo de toda a superfície (Figura 4.12). Esta lixiviação teve a duração aproximada de 6

meses (Novembro de 2011 a Maio de 2012); importa referir que durante esse período a precipitação não foi muito intensa.

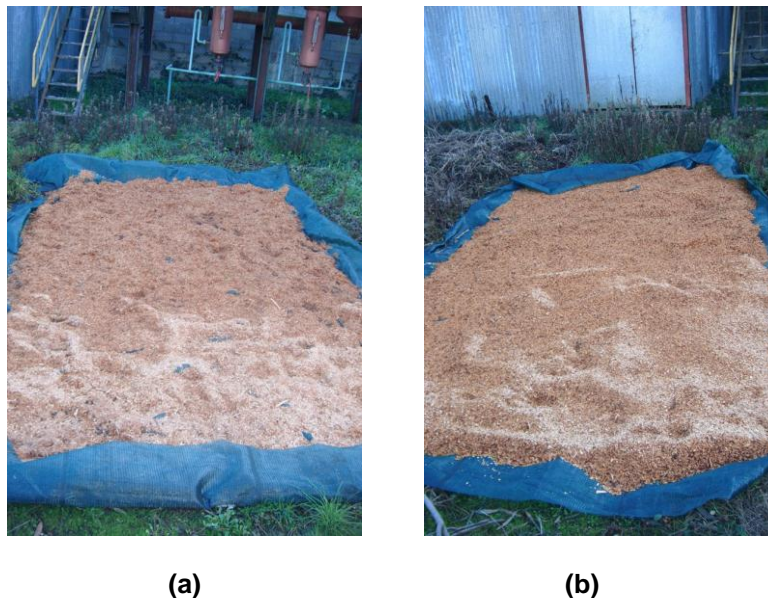


Figura 4.12. Amostras de biomassa exposta a lixiviante às condições atmosféricas: a) resíduos do abate de Eucalipto destrocados, e b) resíduos do abate de Pinheiro destrocados.

4.4.1.4. Secagem

Após destrocamento da biomassa, a fração que não foi colocada a lixiviar foi colocada a secar ao ar, com o objetivo de reduzir o seu teor de humidade. Após o destrocamento, o teor de humidade da biomassa é relativamente elevado, 40% (massa) para a biomassa derivada de eucalipto e 51% (massa) para a biomassa derivada de pinheiro 51%.

Relativamente à biomassa que foi colocada a lixiviar, no final do período de lixiviação a sua humidade era 39% (massa) para a biomassa derivada de eucalipto e 50% (massa) para a biomassa derivada de pinheiro. Esta biomassa foi posteriormente colocada a secar ao ar para reduzir também o teor de humidade.

Os valores de humidade da biomassa (lixiviada e não lixiviada) após secagem ao ar serão apresentados na secção 4.4.2, quando se apresentarem as características físico-químicas do combustível.

4.4.1.5. Crivagem

De modo a assegurar homogeneidade do combustível e garantir condições adequadas de alimentação na instalação de combustão à escala piloto, foi realizada uma classificação granulométrica do combustível. Para o efeito, foi realizada crivagem manual da biomassa seca com recurso a um crivo com malha 10 mm. Na figura abaixo é apresentado o aspeto macroscópico da fração de biomassa que é rejeitada e da que foi usada nas experiências de combustão, quer para o eucalipto, quer para o pinheiro.



Figura 4.13. Aspeto macroscópico das frações de biomassa crivadas: (a) Fração de resíduos de abate de eucalipto rejeitada, (b) Fração de resíduos de abate de eucalipto usada, (c) Fração de resíduos de abate de pinheiro rejeitada, e (d) Fração de resíduos de abate de pinheiro usada

4.4.2. Caracterização da Biomassa

Após a fase de pré-tratamento procedeu-se à caracterização dos diferentes tipos de combustível (frações de tamanho abaixo de 10 mm): análise imediata (teores de humidade, cinzas e voláteis determinados de acordo com o descrito no Anexo A), análise elementar, distribuição granulométrica e elementos solúveis (Anexo B).

O processo de distribuição granulométrica consistiu numa operação de crivagem manual, com recurso a um conjunto de crivos na gama de 5,00-0,50mm. A análise da distribuição granulométrica dos diferentes tipos de biomassa (Figura 4.14) mostra que a classe de tamanho na gama 2,80 a 4,00 mm apresenta maior fração mássica de partículas. O processo de lixiviação não introduziu diferenças na distribuição mássica das partículas.

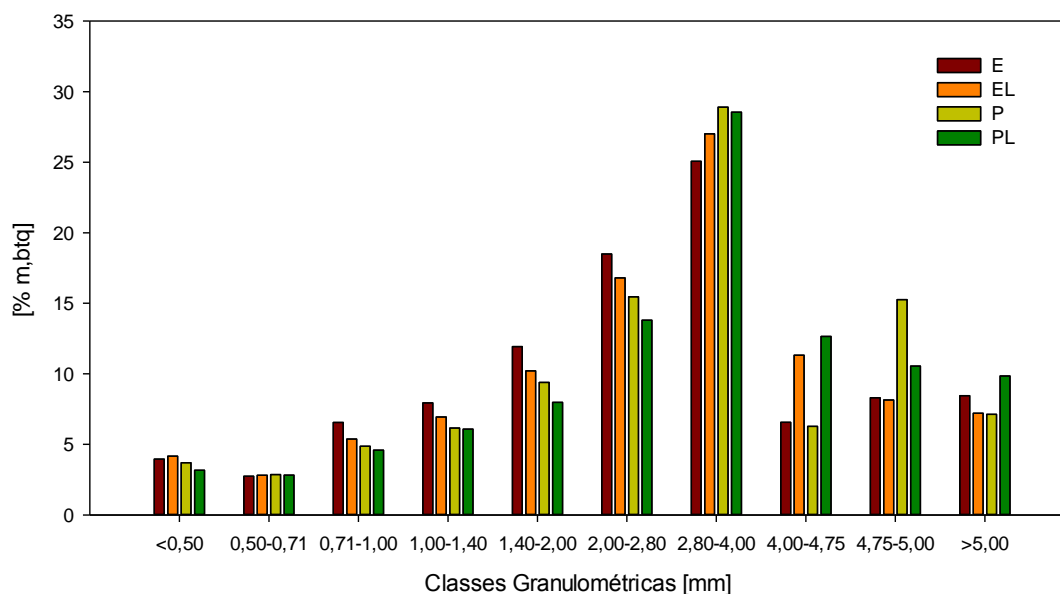


Figura 4.14. Distribuição granulométrica dos diferentes tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão.

A análise imediata e elementar (Tabela 4.2) permite perceber que os diferentes tipos de biomassa têm composições semelhantes. O teor de humidade está na gama 10% a 13% (m, btq), as cinzas na gama 0,7% a 3% (m, bs), os voláteis na gama 86% a 94% (m, bs). A biomassa derivada de eucalipto apresenta o maior teor de cinzas e voláteis. De uma forma geral, a biomassa lixiviada (EL e PL) apresenta menores teores de humidade, cinzas, voláteis, que a respetiva biomassa não lixiviada (E e P). O teor de carbono nos

diferentes tipos de biomassa está na gama 45 a 50% (m, bs), com os valores mais elevados observados no pinheiro.

Tabela 4.2. Análise elementar e imediata dos vários tipos de biomassa utilizados nas experiências de combustão.

		Eucalipto (E)		Eucalipto Lixiviado (EL)		Pinheiro (P)		Pinheiro Lixiviado (PL)	
		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Análise Imediata	Humidade [%m, btq]	11,78	0,72	10,36	0,05	12,65	4,04	11,10	0,03
	Carbono fixo [%m, bs]	5,76	-	7,05	-	5,28	-	12,83	-
	Voláteis [% m, bs]	91,38	0,47	90,63	0,09	93,49	0,25	86,44	0,54
	Cinzas [%m, bs]	2,87	0,32	2,31	0,44	1,23	0,08	0,74	0,42
Análise elementar [%m, bs]	C	45,85	0,10	45,08	0,06	48,97	0,04	49,60	0,15
	H	6,13	0,04	5,87	0,03	6,55	0,40	5,84	0,09
	O	47,68	0,15	48,54	0,12	44,39	0,28	43,91	0,10
	N	0,35	0,02	0,42	0,00	0,17	0,00	0,65	0,09
	S	≤ 100 ppm		≤ 100 ppm		≤ 100 ppm		≤ 100 ppm	

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados relativos ao CQO e elementos químicos solúveis dos diferentes tipos de biomassa.

Observam-se valores de CQO mais elevados para o pinheiro (P), quando comparado com o eucalipto. Verifica-se que o processo de lixiviação da biomassa às condições atmosféricas reduz significativamente a quantidade de material solúvel presente na biomassa, o que se reflete numa diminuição do CQO nas amostras lixiviadas (EL e PL).

Em geral, o processo de lixiviação da biomassa às condições atmosféricas reduz a concentração de elementos (Na, K, Mg, Cl⁻) solúveis na biomassa, a exceção a este comportamento foi observada para o cálcio e fósforo no caso do eucalipto. A exposição às condições atmosféricas e a lavagem pela água da chuva estão entre as razões que explicam a diminuição de concentração de elementos solubilizados. No caso do cálcio e do fósforo no eucalipto. Os casos excepcionais poderão ser explicados pelo facto da lixiviação e a exposição às condições atmosféricas induzirem a alterações na forma como os elementos estão quimicamente ligados na matriz sólida fazendo com que concentração de elemento químico lixiviado aumente. Este comportamento foi confirmado em diferentes amostras do mesmo material.

Tabela 4.3. CQO e elementos solúveis dos diferentes tipos de biomassa usados nas experiências de combustão. (Valores expressos em unidade de massa de elemento químico solúvel por unidade de massa de biomassa em base seca.).

	E		EL		P		PL	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Carência Química de Oxigénio [mg O ₂ /kg biomassa]	27336,10	5812,16	8405,83	4934,65	39105,06	6760,74	21000,34	4359,15
Fósforo [mg P/kg biomassa]	28,00	-	42,21	3,61	45,53	0,86	36,48	-
Sódio [mg Na/kg biomassa]	113,87	4,32	69,05	4,77	62,65	32,97	57,75	6,25
Cálcio [mg Ca/kg biomassa]	467,99	15,71	812,26	124,68	322,44	80,55	250,47	19,07
Magnésio [mg Mg/kg biomassa]	497,87	381,86	267,22	125,18	196,22	41,80	139,47	6,38
Potássio [mg K/kg biomassa]	703,97	426,30	175,94	168,48	390,81	306,64	170,39	102,87
Cloretos [mg Cl/kg biomassa]	1047,15	238,48	296,96	411,38	137,06	13,99	66,23	-

4.5. Experiências de combustão e respectivas condições de operação

As experiências de combustão realizadas na instalação de leito fluidizado tiveram como objetivo avaliar e comparar os diferentes tipos de biomassa em diferentes condições de operação. Cada experiência de combustão em condições específicas (temperatura do leito, estequiometria, tipo de biomassa) teve uma duração aproximada de 14 horas (dois dias consecutivos, com 7 horas de operação por dia).

Na Tabela 4.4 apresentam-se as condições operatórias para as várias experiências de combustão realizadas. O caudal total de ar de combustão foi mantido constante, assim como a repartição do ar de combustão pelos três estágios, sendo a variação da estequiometria controlada mediante regulação do caudal de combustível. Os objetivos de manter o caudal de ar de combustão constante, assim como a respetiva repartição por estágios, foi garantir aproximadamente as mesmas condições hidrodinâmicas no reator.

Durante as experiências de combustão foi realizada a monitorização da pressão e da temperatura em várias localizações ao longo do reator (sondas de amostragem na Figura 4.2), e da composição dos gases de combustão (na exaustão).

Tabela 4.4 Condições operatórias gerais dos ensaios realizados.

Referência da experiência	Biomassa	Temperatura [°C]	Caudal Mássico [kg/h]	Teor de O ₂ [%]	Teor de Humidade da biomassa [%m, btq]	Ar primário [%]	Ar secundário [%]	Ar terciário [%]
E	Eucalipto	800	3,13 ± 0,03	8,22 ± 0,96	15,74 ± 0,96	70	15	15
E1	Eucalipto	750	3,13 ± 0,04	8,34 ± 0,56	22,06 ± 0,47			
EL	Eucalipto Lixiviado	800	3,51 ± 0,36	7,62 ± 0,44	12,64 ± 0,26			
P	Pinheiro	800	2,83 ± 0,07	7,74 ± 0,20	20,75 ± 1,90			
PL	Pinheiro Lixiviado	800	2,91 ± 0,08	7,42 ± 0,33	16,63 ± 0,86			
E2	Eucalipto	800	3,10	4,32 ± 0,25	14,18 ± 0,22			
E3	Eucalipto	800	3,19	8,22 ± 0,96				
E4	Eucalipto	800	2,70	9,62 ± 0,11	11,74 ± 0,05			
P1	Pinheiro	800	4,03	3,94 ± 0,02	20,37 ± 0,12			
P2	Pinheiro	800	3,01	4,91 ± 0,02				
P3	Pinheiro	800	3,40	8,45 ± 0,01				
P4	Pinheiro	800	2,46	10,32 ± 0,33				

5. Apresentação e discussão dos resultados obtidos

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos durante a combustão dos diferentes tipos de biomassa na instalação de leito fluidizado à escala piloto, nomeadamente, os perfis de pressão e de temperatura ao longo da altura do reator, e a concentração das várias espécies gasosas (O_2 , CO_2 , CO , CH_4 , NO , NH_3 , HCl) nos gases de exaustão.

5.1. Estudo do efeito das características da biomassa

Foi realizado o estudo da combustão de eucalipto e de pinheiro com o objetivo de avaliar o efeito destes dois tipos de biomassa no desempenho do processo.

Para o efeito, foram utilizadas amostras de biomassa derivada de eucalipto e pinheiro secos ao ar, e tentou-se assegurar que as condições operatórias (temperatura do leito e estequiometria) do reator fossem análogas. Na Figura 5.1 são apresentados os valores médios de concentração de O_2 e CO_2 nos gases de exaustão para as duas experiências realizadas com esse objetivo. Na Figura 5.2 é apresentada a evolução temporal da concentração de CO_2 , CO e NO nos gases de combustão (na exaustão, monitorização com FTIR) e da temperatura no interior do leito e no *freeboard*.

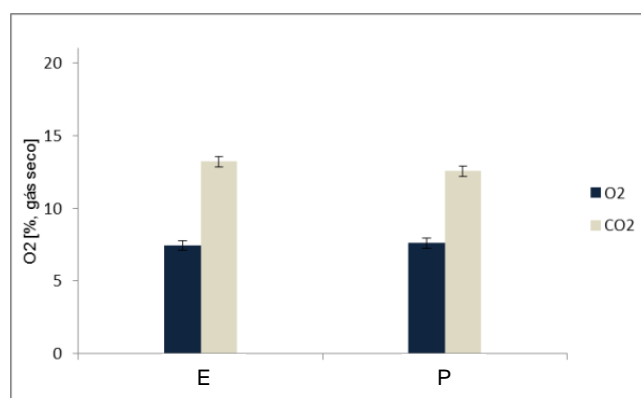


Figura 5.1. Valores médios da concentração de O_2 e CO_2 nos gases de exaustão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secos ao ar. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

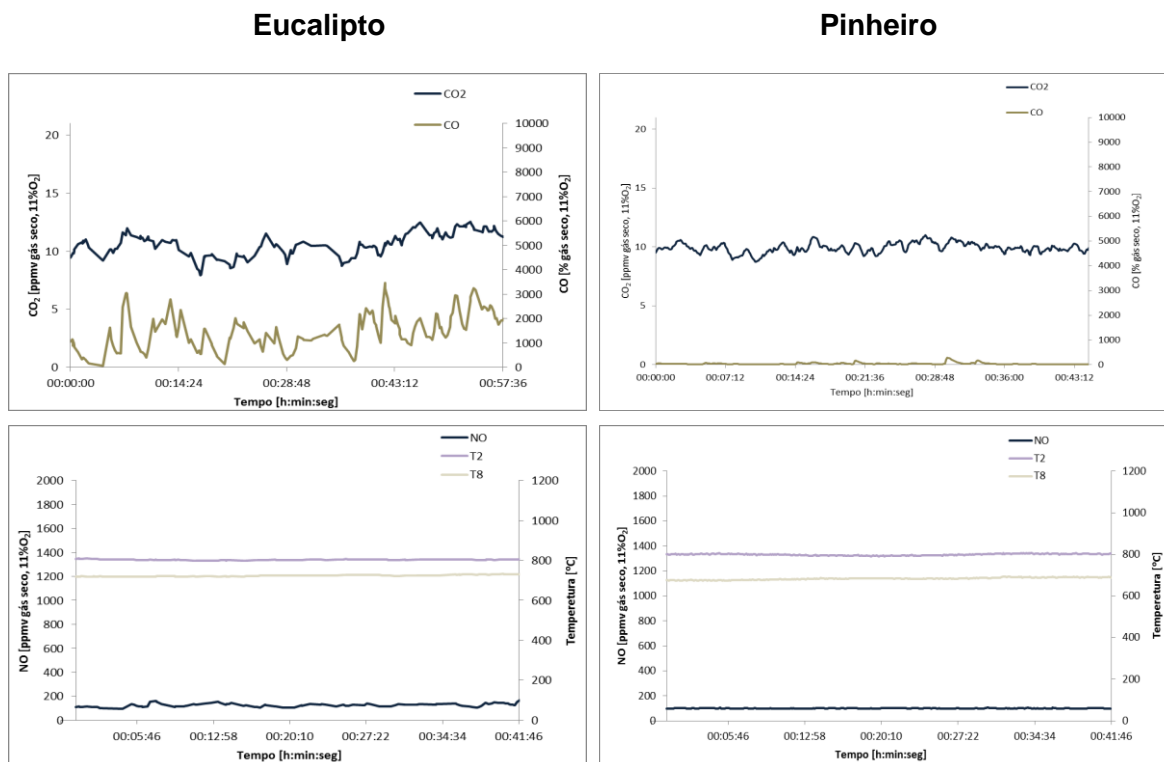


Figura 5.2. Evolução temporal da concentração de CO₂, CO e NO nos gases de exaustão, e da temperatura no interior do leito e no *freeboard*, para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secos ao ar. T2 - 0,18 m acima da placa distribuidora (interior do leito), T8 - 1,68 m acima da placa distribuidora para os ensaios E e P. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

Verifica-se que apesar de se observarem flutuações na concentração de CO₂ e CO nos gases de exaustão, o sistema está a operar em estado estacionário, o que é confirmado por uma evolução praticamente constante nos valores de temperatura. As flutuações na concentração de CO₂ e CO estão relacionadas com aspetos como pequenas variações na alimentação e características do combustível, sendo que esse comportamento é mais significativo no caso da combustão de eucalipto. É importante referir que o NO não apresenta flutuações ao longo do tempo, em oposição ao registado para o CO, o que, entre outras razões, se pode explicar em resultado da natureza das reações envolvidas na formação e destruição de cada um desses compostos (Khan et al. 2009).

Para garantir uma eficiente conversão do combustível e um desempenho adequado da instalação, é fundamental monitorizar o processo da conversão termoquímica e entre os parâmetros mais apropriados para o fazer encontram-se a pressão, a temperatura, e a composição gasosa.

A pressão e a temperatura no reator foram monitorizadas com recurso a um conjunto de sondas localizadas em diferentes pontos ao longo do reator (Figura 4.2), sendo apresentados os perfis de temperatura e pressão para estas experiências na Figura 5.3

Relativamente ao comportamento da pressão, verifica-se que a pressão é mais elevada na base do leito, diminuindo com a altura acima do distribuidor de ar primário e mantendo-se constante ao longo do *freeboard* (Figura 5.3). A diferença entre valores de pressão para as experiências de combustão está relacionada com diferenças no valor da pressão atmosférica (absoluta), uma vez que as experiências foram realizadas em dias distintos.

De uma forma geral, observa-se que o perfil longitudinal de temperatura é idêntico para as duas experiências. A temperatura é mínima na base do leito (zona de leito fixo) e aumenta desde o interior do leito até à região onde é realizada a adição da biomassa e do ar secundário, registando aqui o seu valor máximo. A desvolatilização do combustível e subsequente combustão dos voláteis nas proximidades da região de alimentação do combustível estão associados a este comportamento (Abelha et al. 2003; Tarelho et al. 2011). Acima da região de injeção da biomassa e do ar secundário a temperatura diminui com a altura no reator, uma vez que há perdas de calor pelas paredes.

Verifica-se que na zona de *freeboard* a temperatura é inferior durante as experiências de combustão de pinheiro, o que está relacionado com o facto de a estequiometria ser ligeiramente inferior no caso da experiência de combustão de eucalipto e associado ao maior teor de humidade do pinheiro.

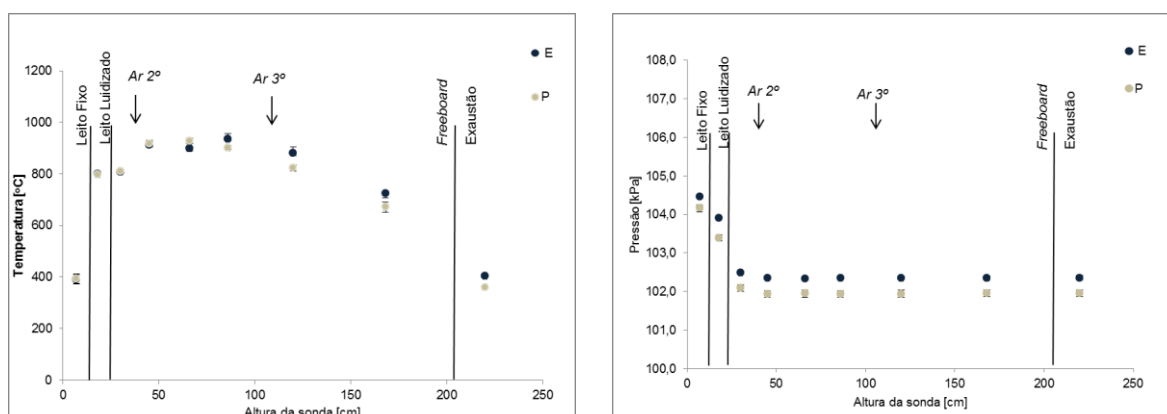


Figura 5.3. Perfis de temperatura e pressão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secos ao ar. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

A monitorização da composição do efluente gasoso, em termos de concentração de CO, NO, NH₃, CH₄ e HCl, foi realizada na exaustão do reator (numa localização junto à sonda 9 utilizando uma sonda de amostragem e linha aquecida e o FTIR, secção 4.2.5). Os valores de concentração (normalizadas para 11% de O₂) apresentados na Figura 5.4 representam médias temporais de 30 minutos de amostragem.

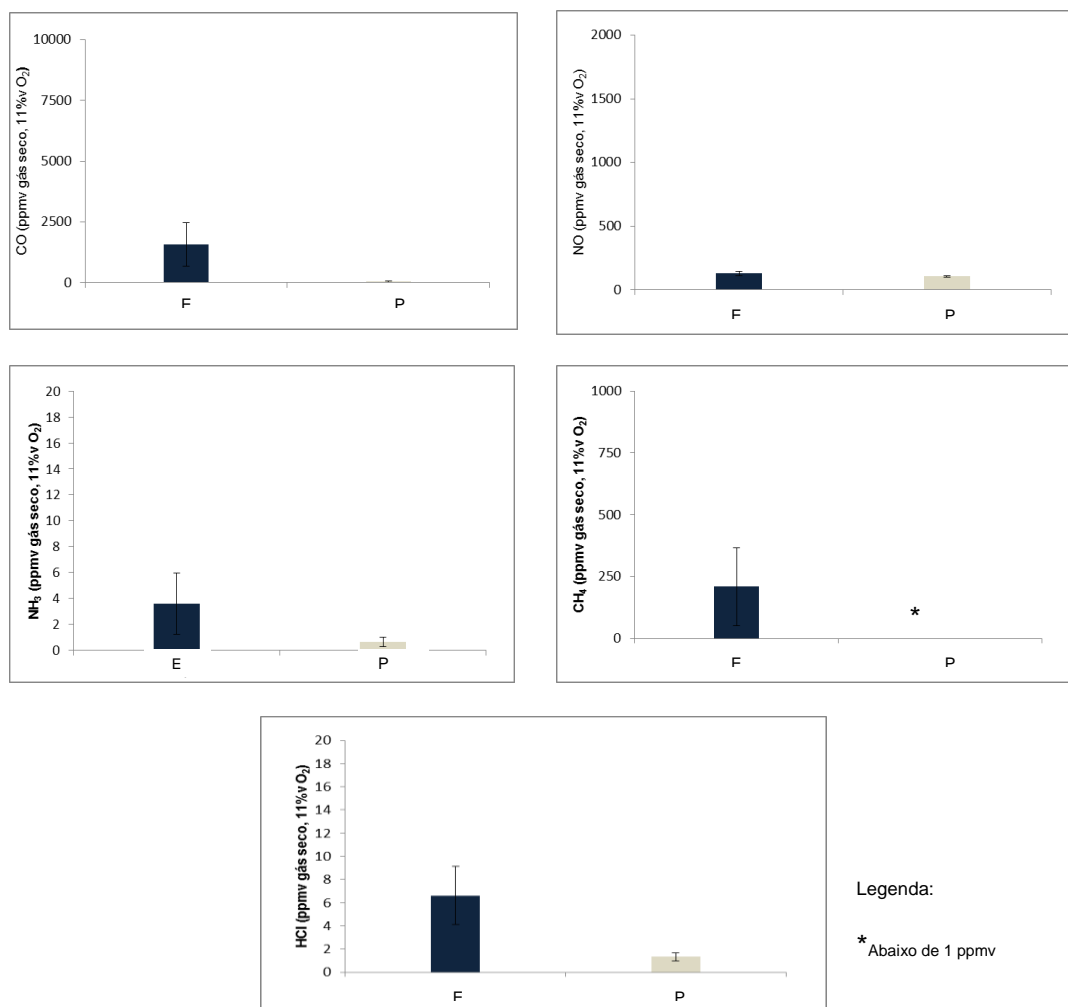


Figura 5.4 Concentração de CO, NO, CH₄, NH₃ e HCl nos gases de exaustão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secos ao ar para os ensaios E e P. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

Verifica-se que a concentração de CO, NO, NH₃, CH₄ nos gases de exaustão durante a combustão de pinheiro é inferior ao observado durante a combustão de eucalipto (Figura 5.4). Relativamente à concentração de CO nos gases de exaustão, observa-se uma diferença substancial para o comportamento dos dois tipos de biomassa, para o eucalipto e pinheiro observam-se valores médios de cerca de 1600ppmv e 60ppmv [gás

seco, 11% O₂] respetivamente. Uma vez que as condições de operação (temperatura e estequiometria) foram semelhantes nas duas experiências, as diferenças de concentração observadas estarão relacionadas com as características físico-químicas da biomassa; por exemplo, observam-se flutuações de concentração de CO ao longo do tempo mais acentuadas durante a combustão de eucalipto (Figura 5.2), e esse comportamento está relacionado com a influência das características físicas do combustível sobre o sistema de alimentação (Khan et al. 2009). É reconhecida a existência de uma relação direta entre a concentração de CH₄ e a concentração de CO nos gases de combustão (Loo et al. 2008; Khan et al. 2009), e de facto, neste trabalho também se observou que a concentração de CH₄ também é superior nos casos em que a concentração de CO também é mais elevada como por exemplo, durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto.

A concentração de NH₃ e HCl nos gases de exaustão é relativamente baixa (Figura 5.4). Os baixos valores de concentração de NH₃ justificam-se em resultado duma conversão do azoto presente no combustível noutras formas azotadas, por exemplo em NO (Figura 5.4). No caso do HCl verifica-se que a sua concentração é superior durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto; de facto, se considerarmos o teor de cloretos solúveis na biomassa (Tabela 4.3) como indicativo do teor de cloro na biomassa, é de esperar que durante a combustão de eucalipto a concentração de HCl seja superior.

Os valores de desvio-padrão apresentados para todas as espécies gasosas são superiores quando a biomassa derivada de eucalipto é usada como combustível (Figura 5.4) o que está relacionado com as características físicas do combustível e respetiva regularidade da alimentação, conforme anteriormente referido.

5.2. Estudo do efeito do pré-tratamento da biomassa

Com o objetivo de estudar o efeito do processo de lixiviação da biomassa sobre o processo de conversão termoquímica, foi realizada a combustão da biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro que foi sujeita a lixiviação às condições atmosféricas e seca ao ar (secção 4.4.1.3). Os resultados obtidos nestas experiências foram comparados com os obtidos durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro secas ao ar (secção 5.1).

Tentou-se assegurar que as condições operatórias (temperatura do leito e estequiometria) do reator fossem análogas nas diferentes experiências de combustão.

Os valores médios de concentração de O₂ e CO₂ nos gases de exaustão para as várias experiências realizadas variaram na gama 6.5%v a 8%v (gases secos) e 12.5%v e 13.5%v (gases secos) (Figura 5.5).

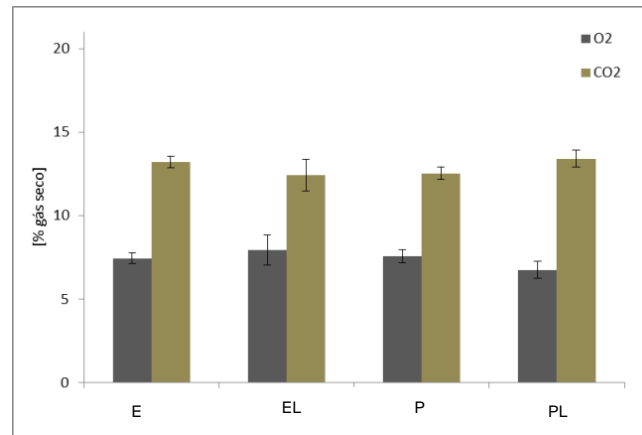


Figura 5.5. Valor médio da concentração de O₂ e CO₂ nos gases de exaustão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de eucalipto seco ao ar e eucalipto lixiviado e seco ao ar, e para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de pinheiro seco ao ar e pinheiro lixiviado e seco ao ar para os ensaios E, EL,P e PL. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

O comportamento geral dos perfis de pressão e de temperatura ao longo do reator são análogos para as diferentes experiências (Figura 5.6 e a Figura 5.7). No caso das experiências com eucalipto e eucalipto lixiviado, a diminuição localizada no valor de temperatura referente à posição de 66cm de altura acima do distribuidor está relacionada com o facto de nestas experiências o termopar da sonda de amostragem estar a sofrer influência da zona arrefecida da sonda. Durante as experiências com pinheiro observa-se uma temperatura mais baixa na zona de *freeboard* quando comparado com as experiências com pinheiro lixiviado, o que está relacionado com um maior teor de humidade do combustível e uma maior estequiometria durante a combustão de pinheiro.

A diferença entre valores de pressão para as várias experiências de combustão está relacionada com diferenças no valor da pressão atmosférica (absoluta), uma vez que as experiências foram realizadas em dias distintos.

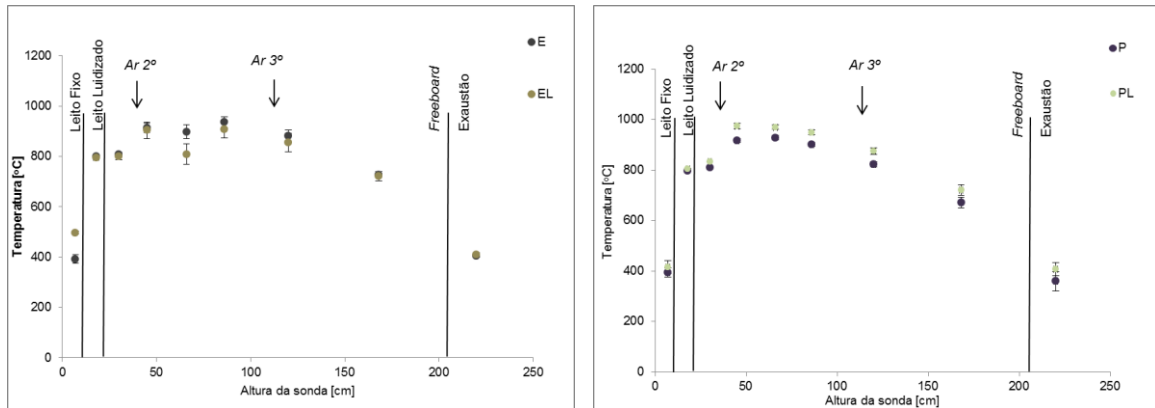


Figura 5.6. Perfis de temperatura para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de eucalipto seco ao ar e de eucalipto lixiviado e seco ao ar para os ensaios E, EL, P e PL. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

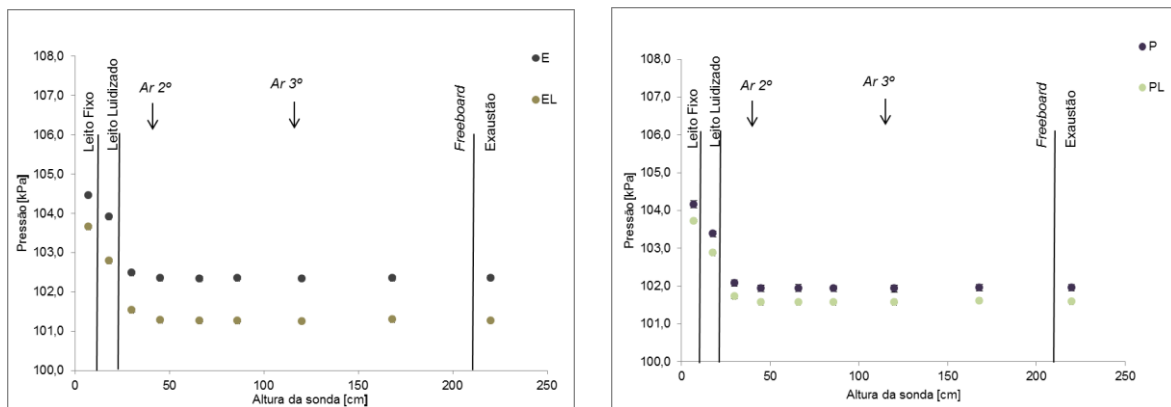


Figura 5.7. Perfis de pressão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de pinheiro e pinheiro lixiviado seca ao ar para os ensaios E, EL, P e PL. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

A concentração de CO, NO, NH₃, CH₄ e HCl nos gases de exaustão resultantes da combustão de biomassa que foi sujeita a tratamento por lixiviação é inferior ao observado para a biomassa seca ao ar.

Durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto existe uma diminuição significativa na concentração de CO quando se passa a utilizar biomassa lixiviada. Entre outras razões, essa diminuição estará associada a uma melhoria das propriedades da biomassa como combustível em resultado do processo de lixiviação; importa referir também que a estequiometria durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto lixiviado é ligeiramente superior o que pode contribuir também para essa diminuição da concentração de CO. No caso da combustão de biomassa derivada de eucalipto, verifica-se também que a utilização de biomassa lixiviada conduz a uma diminuição acentuada da concentração de CH₄ nos gases de exaustão.

Relativamente ao HCl verifica-se que o processo de lixiviação tem um impacto positivo na qualidade do combustível, o que se traduz numa diminuição substancial na concentração deste composto durante a combustão de biomassa lixiviada, para o eucalipto (Figura 5.8). De facto, verifica-se que o processo de lixiviação permite reduzir a quantidade de cloro na biomassa, conforme traduzido pela diminuição da quantidade de cloro solúvel (expresso na forma de cloretos) nas amostras de biomassa lixiviada (Tabela 4.3). Contrariamente à diminuição apresentada para a quantidade de cloro nas amostras lixiviadas de biomassa derivada de pinheiro, durante a combustão a concentração de HCl é superior à da biomassa original, pois outros fatores podem intervir neste processo, como por exemplo a adsorção de cloro por espécies alcalinas (Ca, Na, K) presentes nas cinzas volantes resultantes do processo de combustão.

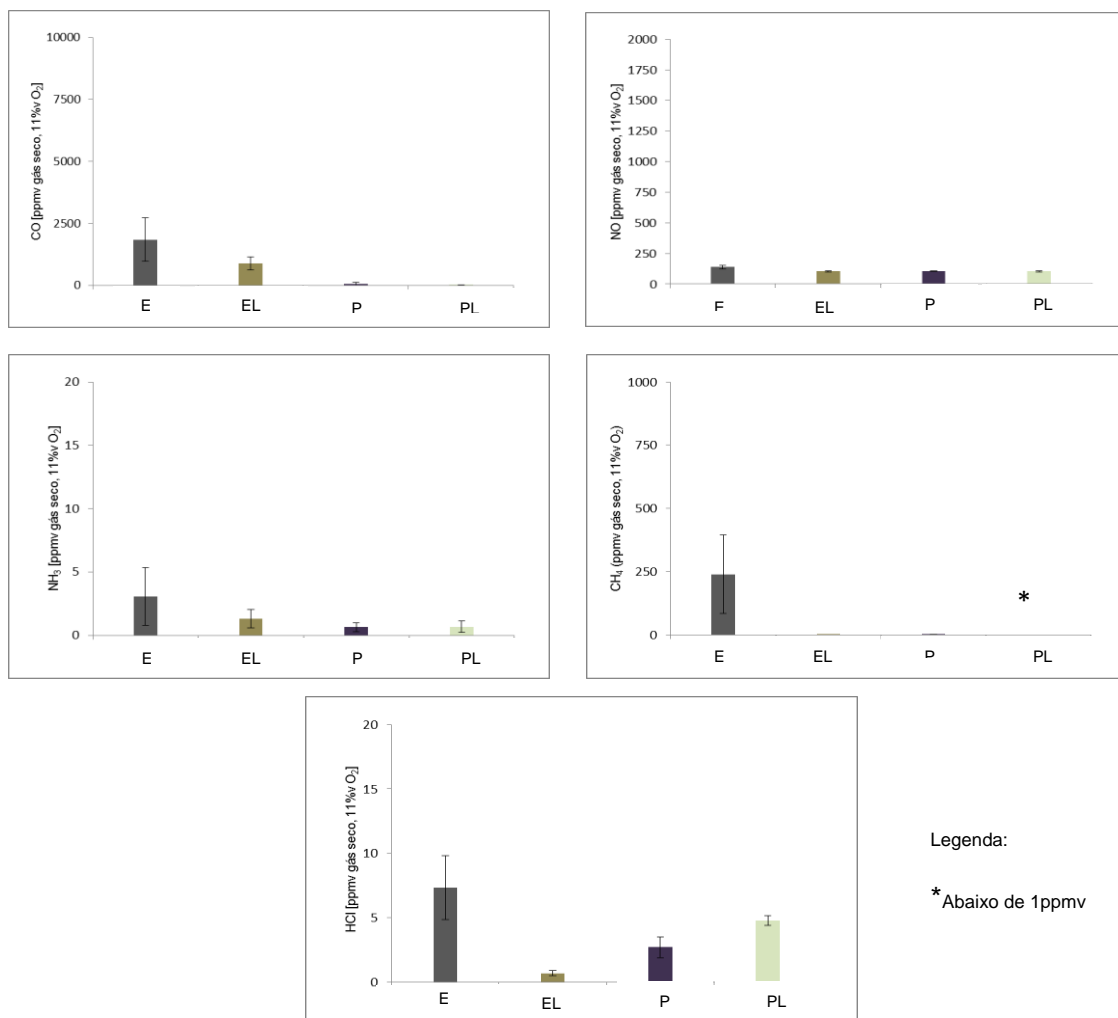


Figura 5.8. Concentração de CO, NO, CH₄, NH₃ e HCl nos gases de exaustão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de eucalipto seco ao ar e eucalipto lixiviado e seco ao ar, e para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa de pinheiro seco ao ar e pinheiro lixiviado e seco ao ar para os ensaios E, EL, P e PL. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

Relativamente ao NH_3 , verifica-se que durante a combustão de biomassa lixiviada a concentração deste composto nos gases de exaustão é ligeiramente inferior; em qualquer dos casos, o valor de concentração nos gases de exaustão é relativamente baixo (<4 ppmv gás seco, 11% O_2).

Embora ocorra uma diminuição da concentração de NO nos gases de exaustão quando se realiza a combustão de biomassa lixiviada, a influência do processo de lixiviação sobre a emissão deste composto não parece ser significativa.

5.3. Estudo do efeito da variação da temperatura do leito

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura do leito no desempenho do processo foram realizadas experiências de combustão com amostras de biomassa derivadas de eucalipto, a duas temperaturas de leito distintas: 750°C e 800°C. Durante as experiências tentou manter-se as condições de estequiometria próximas para as duas condições de temperatura do leito; a concentração de O_2 variou na gama 7.5%v a 8.5%v (gases secos), e a concentração de CO_2 na gama 12% e 13%v (gases secos) (Figura 5.9).

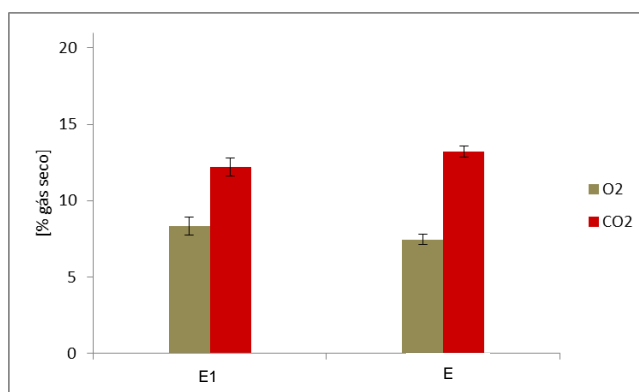


Figura 5.9. Valores médios de concentração de O_2 e CO_2 nos gases de exaustão durante a combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto seca ao ar, para as experiências com diferente temperatura do leito: 750°C e 800°C, nos ensaios E1 e E. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

Os perfis de temperatura e pressão ao longo do reator (Figura 5.10) são análogos para ambas as condições de temperatura do leito, e análogos ao observado durante as restantes experiências de combustão de biomassa (Secção 5.1). Verifica-se que a temperatura dos gases de combustão ao longo do reator é superior durante as experiências com maior temperatura do leito (800°C). Entre as razões que explicam este resultado encontram-se a extração de calor nos permutadores localizados imersos no

leito para controlar a temperatura do leito a 750°C, e o maior teor de humidade (Tabela 4.4) do combustível durante esta experiência com menor temperatura.

O valor da pressão (absoluta) ao longo da altura do reator difere entre experiências em resultado de diferenças na pressão atmosférica em cada um dos dias em que foram realizadas.

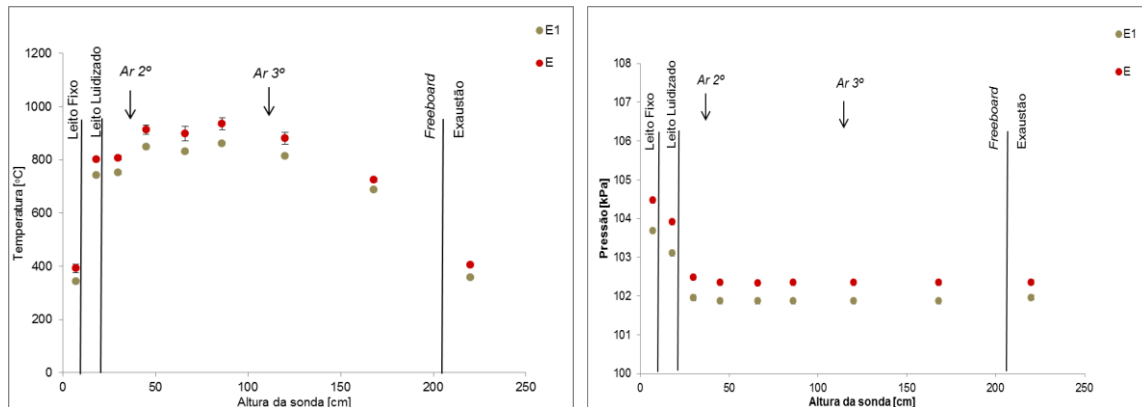


Figura 5.10 Perfis de temperatura e pressão durante a combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto seca ao ar, para as experiências com diferente temperatura do leito: 750°C e 800°C, nos ensaios E1 e E. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

A monitorização da composição do efluente gasoso durante estas experiências foi realizada para espécies gasosas CO, NO e hidrocarbonetos totais (HC, expressos como CH₄) foi realizada na exaustão do reator (sonda 9); neste caso não foi utilizado o analisador FTIR, mas sim outros analisadores da instalação de combustão à escala piloto (como descrito na secção 4.2.5). Os valores de concentração apresentados (Figura 5.11) representam médias temporais de 30 minutos de amostragem, normalizadas para gases secos e 11%v de O₂.

Verifica-se que a concentração de CO e CH₄ (Figura 5.11) nos gases de exaustão é superior durante as experiências de combustão com temperatura do leito igual a 800°C, relativamente à situação de menor temperatura do leito (750°C). De facto, seria de esperar que a concentração de CO e de CH₄ fosse superior durante a operação com menor temperatura (750°C), pois é reconhecida a influência positiva do aumento da temperatura na velocidade de oxidação do CH₄ e do CO (Loo et al. 2008; Khan et al. 2009). Um fator que poderá explicar este comportamento pode ser o facto de que durante a operação a 750°C a estequiometria é ligeiramente superior, e portanto o efeito do

ligeiro aumento da disponibilidade de oxigénio se sobrepôr ao efeito da menor temperatura dos gases.

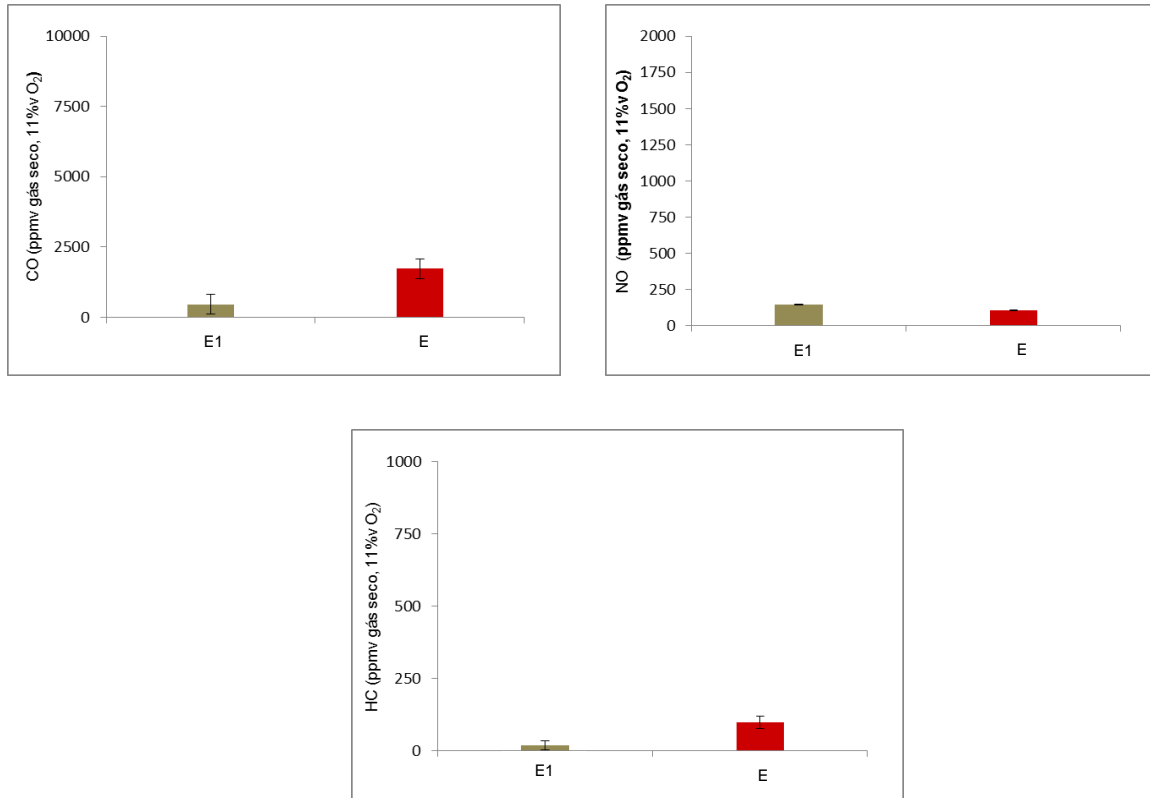


Figura 5.11. Valores médios da concentração de CO, NO e HC nos gases de exaustão durante a combustão de amostras de biomassa derivada de eucalipto secas ao ar, para as experiências com diferente temperatura do leito: 750°C e 800°C, nos ensaios E1 e E. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

Relativamente ao NO, verifica-se que com o aumento da temperatura dos gases ocorre uma diminuição da concentração do NO. A relação direta entre a temperatura e a concentração de NO durante a combustão de sólidos carbonáceos tem sido descrito na literatura, embora existam também trabalhos em que uma relação inversa pode ser observada (Tarelho 2001; Loo et al. 2008). Entre os fatores que podem explicar o comportamento observado pode ser também o facto de que durante a operação a 750°C a estequiometria é ligeiramente superior, e portanto o efeito do ligeiro aumento da disponibilidade de oxigénio se sobrepôr ao efeito da menor temperatura dos gases; é muitas vezes referido que uma menor estequiometria está associada a uma menor concentração de NO.

5.4. Estudo do efeito da variação da estequiometria

Foi realizado o estudo da combustão de biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro seco ao ar com o objetivo de avaliar o efeito da variação da estequiometria no desempenho do processo. Durante as experiências foi mantida uma temperatura do leito próxima de 800°C.

Na Figura 5.12 são apresentados os valores médios de concentração de O₂ e CO₂ nos gases de exaustão para as experiências realizadas.

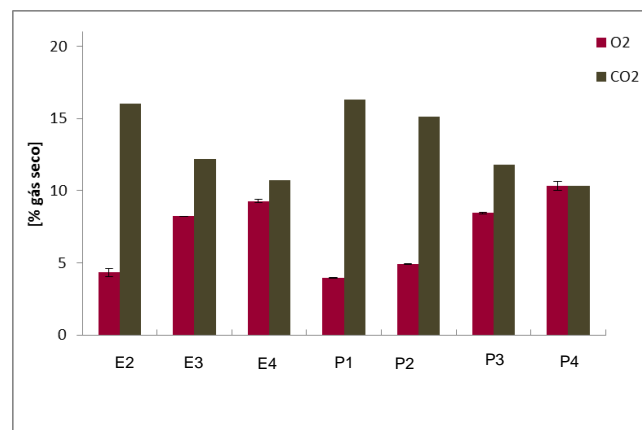


Figura 5.12. Valores médios da concentração de O₂ e CO₂ nos gases de exaustão para as experiências de combustão de amostras biomassa derivada de eucalipto e de pinheiro e secas ao ar, com variação da estequiometria. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

O comportamento geral dos perfis de temperatura e de pressão ao longo do reator durante as experiências de combustão realizadas são análogos e comparáveis aos observados durante as experiências descritas nas secções anteriores para outras condições experimentais; importa referir que para cada um dos dois tipos de biomassa se apresentam os valores médios (e desvio padrão) dos valores de pressão e temperatura considerando as diferentes estequiometrias.

A monitorização da composição do efluente gasoso, em termos da concentração de CO, NO, NH₃, CH₄ e HCl, foi realizada na exaustão do reator (sonda 9, secção 4.2.5), sendo que os valores de concentração apresentados (Figura 5.14) são relativos a médias temporais de 30 minutos de amostragem, e normalizados para gases secos e 11% de O₂.

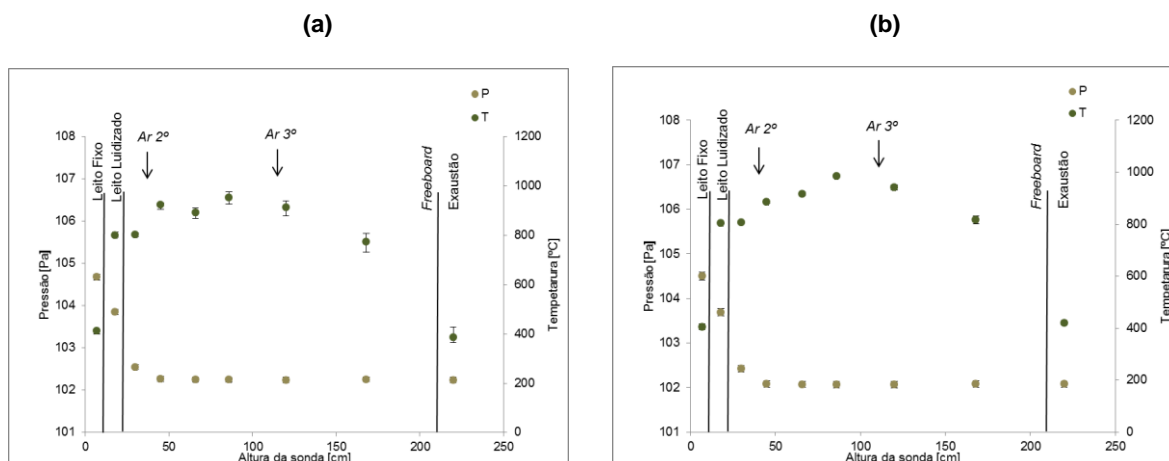


Figura 5.13. Perfis de temperatura e pressão para as duas experiências de combustão de amostras de biomassa derivadas de eucalipto(a) e pinheiro (b) e secas ao ar, com variação da estequiometria. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

Verifica-se que a estequiometria influencia a concentração das várias espécies gasosas analisadas, sendo que essa influência pode ser mais ou menos importante consoante o composto gasoso e o combustível sólido usado (Figura 5.14 e Figura 5.15). Observa-se que a concentração dos vários compostos diminui com o aumento da estequiometria.

Durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto observa-se uma diminuição significativa da concentração de CO e de CH₄ com o aumento do excesso de ar (Figura 5.14); no caso da combustão de biomassa derivada de pinheiro (Figura 5.15) o efeito é pouco pronunciado, pois geralmente a concentração destes compostos gasosos é relativamente baixa para as condições experimentais estudadas. É reconhecido o efeito positivo do aumento da estequiometria sobre a destruição destes compostos (Loo et al. 2008), o que se compreende em resultado da maior disponibilidade de oxigénio para oxidação das espécies combustíveis.

A concentração de NH₃ e de NO nos gases de exaustão diminui com o aumento do excesso de ar. Relativamente ao NH₃, o efeito pode ser explicado em resultado da oxidação deste composto. Porém, relativamente ao NO tem sido referido que o aumento da estequiometria promove um aumento da concentração deste composto em resultado da oxidação de espécies reduzidas de azoto; no entanto, também se verifica que, dependendo das condições operatórias, pode também ocorrer uma diminuição da concentração de NO nos gases de combustão (Loo et al. 2008; Tarelho et al. 2011)

Relativamente ao HCl, verifica-se que a sua concentração diminui com o aumento do excesso de ar. Entre as razões que poderão explicar este comportamento poderá estar,

por exemplo, a oxidação de cloro a outras formas e a possibilidade de um favorecimento da adsorção do cloro por espécies alcalinas (cinzas de biomassa) presentes nos gases de combustão com o aumento da disponibilidade de oxigênio.

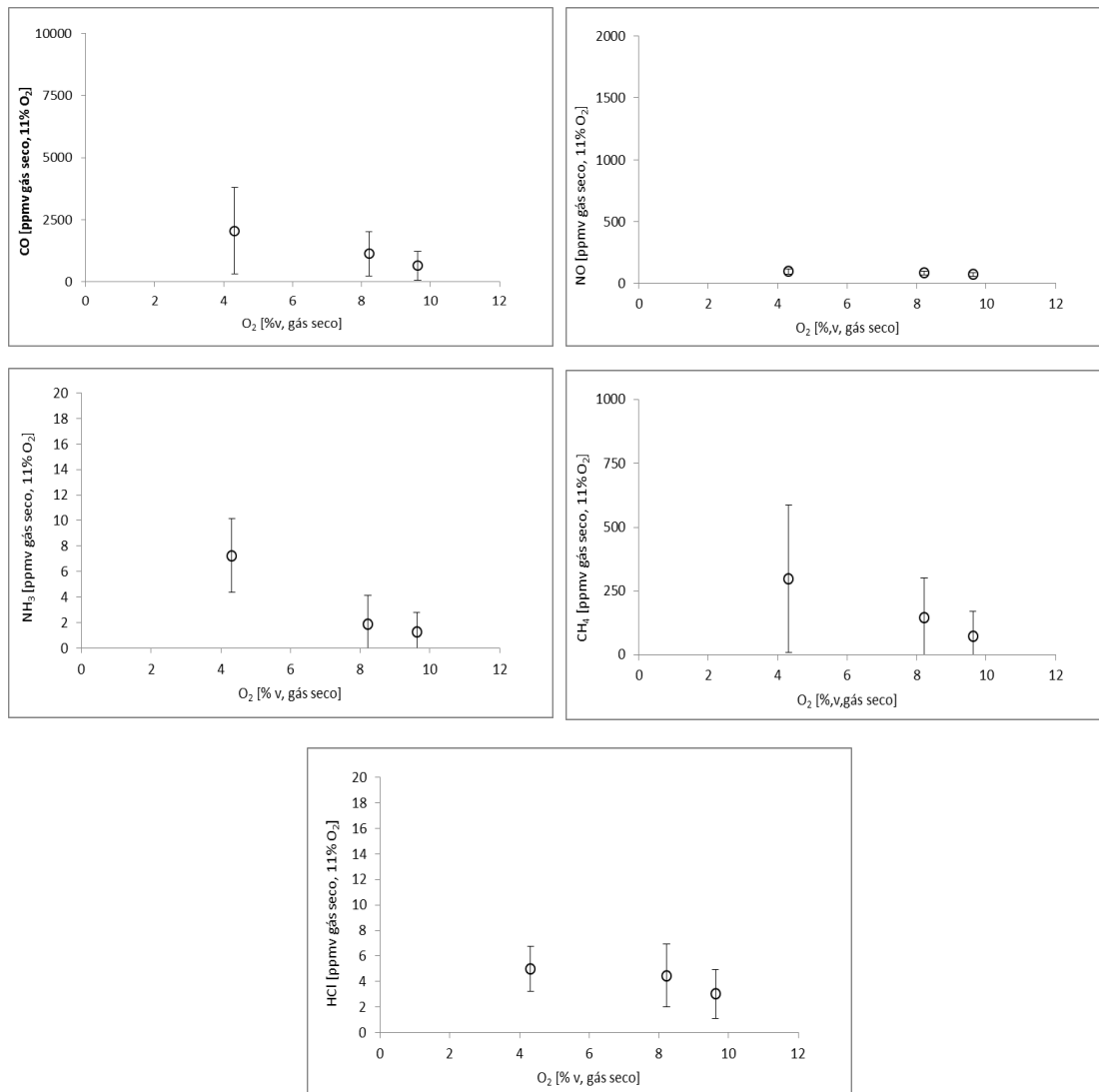


Figura 5.14. Valores médios da concentração de CO, NO, NH₃, CH₄ e HCl nos gases de exaustão para as experiências de combustão de amostras de biomassa derivadas de eucalipto e secas ao ar, com variação da estequiometria para os ensaios E2, E3 e E4. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

Quando se compara os valores de concentração das espécies gasosas analisadas durante a combustão dos dois tipos de biomassa, verifica-se que nas experiências realizadas, o valor de concentração de CO, CH₄, NH₃, NO e HCl é sempre superior durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto.

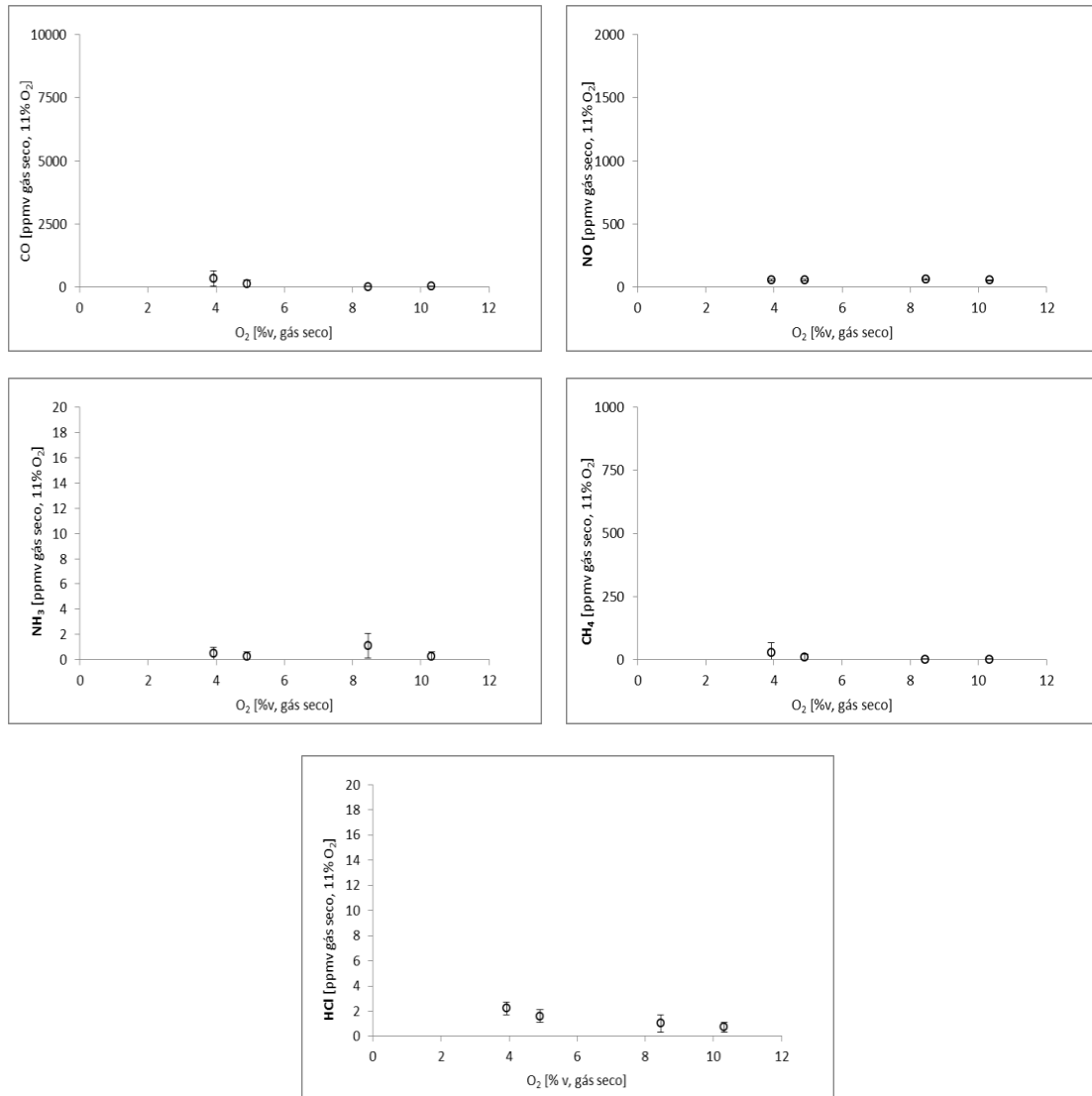


Figura 5.15. Valores médios da concentração de CO, NO, NH₃, CH₄ e HCl nos gases de exaustão para as experiências de combustão de amostras de biomassa derivadas de pinheiro e secas ao ar, com variação da estequiometria para os ensaios P1, P2, P3 e P4. Referência das experiências de acordo com a Tabela 4.4.

6. Conclusões

A combustão em leito fluidizado é considerada um dos processos mais adequados para a conversão energética de vários tipos de biomassa. No entanto, o tipo de biomassa, o pré-tratamento da biomassa, e as condições operatórias, são fatores importantes a considerar para obter um desempenho apropriado da tecnologia.

Neste trabalho, estudou-se a influência de algumas variáveis no desempenho do processo. Para o efeito foi avaliado em que medida as características e o pré-tratamento da biomassa, e as condições operatórias (temperatura do leito e estequiometria) influenciam o desempenho do processo, nomeadamente no que diz respeito à composição do efluente gasoso.

Foi estudada biomassa derivada de pinheiro e de eucalipto, nomeadamente resíduos do abate destas espécies para fins industriais. Estas espécies sofreram pré-tratamento por destroçamento seguido de secagem ao ar, e destroçamento seguido de lixiviação às condições atmosféricas e secagem ao ar.

O processo de lixiviação às condições atmosféricas reduziu o teor de cinzas e voláteis na biomassa, assim como a concentração de elemento solúveis como o Na, K, Cl⁻, Mg.

Das experiências de combustão dos vários tipos de biomassa numa instalação de leito fluidizado à escala piloto, verificou-se que a concentração de CO, NO, CH₄, NH₃ e HCl, nos gases de combustão é mais baixa durante a combustão de biomassa derivada de pinheiro.

A concentração dos poluentes analisados, CO, NO, NH₃, CH₄, HCl, nos gases de combustão nas experiências com biomassa lixiviada apresenta uma diminuição quando comparada com o observado durante as experiências de combustão de biomassa destrocada e seca ao ar; é durante a combustão de biomassa derivada de eucalipto que se observam as diferenças mais significativas entre a biomassa original e a lixiviada. A diminuição da concentração de alguns compostos como o NO, HCl nos gases de exaustão durante a combustão de biomassa lixiviada e seca ao ar, permite concluir que a lixiviação é um processo que melhora a qualidade da biomassa como combustível.

A homogeneidade do combustível a usar é também um fator com muita importância quando o objetivo é a análise de gases de combustão, pois esta define o comportamento que os gases apresentam. A heterogeneidade do combustível faz com que as concentrações se revelem mais inconstantes e variáveis ao longo do tempo. As experiências de combustão com biomassa derivada de eucalipto quando comparados com os de biomassa derivada de pinheiro mostram que o primeiro se apresenta como um

combustível muito mais heterogêneo, fator que é revelado pelos elevados valores de desvio-padrão verificados para as concentrações médias das espécies analisadas.

Para além, do combustível e do seu pré-tratamento serem fatores que afetam a conversão termoquímica da biomassa, as condições operatórias são também preponderantes. Assim, neste trabalho, estudaram-se a influência da temperatura do leito e a estequiometria, os resultados obtidos mostram que a otimização destes parâmetros é fundamental. O aumento da temperatura do leito conduz a um aumento das concentrações de CO e CH₄ e a diminuição da concentração de NO. Estes comportamentos não são os revistos na bibliografia, no entanto não se pode deixar de ter em conta que as condições operatórias (estequiometria) podem ter um papel decisivo alterando todos os processos de formação de poluentes desenvolvidos no interior do reator, e neste caso verificou-se uma ligeira diferença na estequiometria das duas experiências realizadas.

O ar disponível no reator para o processo de combustão é sem dúvida um dos parâmetros com mais influência para a eficiência dos processos de combustão. Para as experiências realizadas com variação da estequiometria, conclui-se, que o aumento do excesso de ar traduz-se numa diminuição das concentrações dos poluentes estudados, principalmente de CO e CH₄ para a biomassa derivada de eucalipto. No caso da biomassa derivada de pinheiro as diferenças não são tão significativas pois a concentração de todos os poluentes analisados é reduzida. O estudo sobre este parâmetro é vantajoso, independentemente do tipo de biomassa a usar, pois o aumento do excesso de ar, aumenta a eficiência do processo de conversão térmica que conseqüentemente leva a menores concentrações dos poluentes formados durante o processo de combustão.

Em suma, facilmente se percebe, que o estudo, a compreensão e otimização de todos os parâmetros estudados é fundamental para que o processo de combustão seja o mais eficiente e rentável possível. Por outro lado, ao longo deste trabalho foi observado que, do ponto de vista das concentrações dos gases de combustão de biomassa, as condições mais favoráveis, para este sistema de combustão de biomassa, seria a queima de pinheiro lixiviado e a combustão de biomassa com maior excesso de ar possível, pois assim se garantiam os níveis mais baixos de concentrações de poluentes. No entanto, estas condições não são adequadas para instalações industriais, pois o seu objetivo é a produção de energia térmica, por isso não se devem utilizar valores elevados de excesso

de ar. Assim, o desafio é adotar condições de operação que garantam baixos níveis de concentração de poluentes sem com isso condicionar a eficiência térmica da instalação.

6.1. Recomendações/Sugestões de trabalhos futuros

Relativamente a operação do sistema de combustão de leito fluidizado à escala piloto há mais condições que podem ser testadas, visando a otimização do processo, entre elas, combustão de diferentes granulometrias de biomassa, mistura de dois tipos de biomassa (eucalipto e pinheiro) tal como é realizado em instalações industriais.

Relativamente ao processo de lixiviação da biomassa, seria adequado realizar a monitorização dos lixiviados do processo, pois são o veículo de introdução de alguns nutrientes no solo.

Bibliografia

- Abelha, P., I. Gulyurtlu, et al. (2003). "Combustion of poultry litter in a fluidised bed combustor." Fuel 82(6): 687-692.
- Ayhan, D. (2005). "Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues." Progress in Energy and Combustion Science. 31: 171-192.
- Basu, P. (2006). "Combustion and Gasification in Fluidized beds" CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Demirbas, A. (2009). "Biofuels securing the planet's future energy needs." Energy Conversion and Management 50(9): 2239-2249.
- Demirbas, M. F., M. Balat, et al. (2009). "Potential contribution of biomass to the sustainable energy development." Energy Conversion and Management. 50: 1746-1760.
- Gómez-Barea, A. and B. Leckner (2010). "Modeling of biomass gasification in fluidized bed." Progress in Energy and Combustion Science 36(4): 444-509.
- Jenkins, B. M., R. R. Bakker, et al. (1996). "On the properties of washed straw." Biomass and Bioenergy 10(4): 177-200.
- Jenkins, B. M., J. D. Mannapperuma, et al. (2003). "Biomass leachate treatment by reverse osmosis." Fuel Processing Technology 81(3): 223-246.
- Khan, A. A., W. Jong, et al. (2009). "Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies." Fuel Processing Technology. 90: 21-50.
- Kunni, D., Levenspiel, O., (1991). "Fluidization Engineering (second edition)". Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering. Howard Brenner (Ed.). Massachusetts Institute of Technology, Stoneham MA, USA.
- Loo, S. v. and J. Koppejan (2008). "The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing" Earthscan. London.
- Luiz, C., L. Couto, et al. (2004). "Vias de valorização energética de biomassa." Biomassa & Energia 1 (1):71-92
- Neves, D., H. Thunman, et al. (2011). "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products." Progress in Energy and Combustion Science 37(5): 611-630.
- Peter, M. (2002, Part 1). "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass". Bioresource Technology. 83: 37-46.

- Peter, M. (2002, Part 2). "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies." Bioresource Technology, 83: 47-54.
- Pinho, J. P. R. d. (2010). "Lixiviação de biomassa e seu efeito nos produtos de combustão." Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente.
- Pinto, J. (2011). "Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado." Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente.
- Saidur, R., E. A. Abdelaziz, et al. (2011). "A review on biomass as a fuel for boilers." Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15: 2262-2289.
- Tarelho, L. (2001). "Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado." Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Tarelho, L. A. C., D. S. F. Neves, et al. (2011). "Forest biomass waste combustion in a pilot-scale bubbling fluidised bed combustor." Biomass and Bioenergy, 35: 1511-1523.
- Teixeira, E. (2010). "Propriedades de leitos usados na combustão de biomassa em leito fluidizado." Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente.
- Vassilev, S. V., D. Baxter, et al. (2010). "An overview of the chemical composition of biomass." Fuel, 89: 913-933.

Anexos

Anexo A – Determinação das características da biomassa

1. Determinação do teor de humidade total da amostra de biomassa.

(Adaptado da Norma CEN/TS 14774 – 3:2004)

Aparato Laboratorial:

- Estufa, com capacidade para controlar a temperatura de (105 ± 2) °C e que permita uma renovação de ar entre 3 a 5 vezes por hora, sem levantar o material da amostra;
- Caixas de alumínio;
- Balança com sensibilidade de pelo menos 1 mg;
- Exsicador, para evitar a absorção de humidade por parte da amostra de biomassa.

Preparação das Amostras de Biomassa:

- Homogeneizar a biomassa para se retirar uma amostra representativa (segundo a norma CEN/TS 14780)

Procedimento Laboratorial:

- Identificar caixas de alumínio e colocá-las na estufa a uma temperatura de (105 ± 2) °C durante cerca de 30 minutos;
- Retirar as caixas da estufa e deixar arrefecer, num exsicador, até à temperatura ambiente;
- Pesar as caixas (m_1), numa balança com sensibilidade de 1 mg;
- Pesar cerca de 50 g (m_2) de amostra na caixa e uniformizar para não exceder os $0,2\text{g}/\text{cm}^2$;
- Colocar caixas com as respetivas amostras, na estufa a uma temperatura de (105 ± 2) °C durante 60 minutos;
- Retirar os tabuleiros, com as amostras secas e colocar num exsicador com sílica e deixar arrefecer até à temperatura ambiente e pesar (m_3);

- Repetir o processo de secagem na estufa, por períodos de 60 minutos, até se obter uma massa constante (variação não deve exceder os 0,2%). O tempo de secagem é normalmente 2 ou 3 horas.

Procedimento de Cálculo:

O conteúdo humidade total presente, (W_{wH}) da amostra de biomassa, expressado em [kgH₂O/kg H], deve ser calculado através da fórmula seguinte:

$$W_{wH} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100 \qquad \text{Equação A.0.1}$$

Onde,

m_1 - massa da caixa de alumínio, em [g];

m_2 - massa da caixa de alumínio mais amostra antes de ir a estufa, em [g];

m_3 - massa da caixa de alumínio mais amostra depois de ir a estufa, em [g];

2. Determinação do teor de cinzas

(Adaptado da Norma CEN/TS 14775:2004)

Aparato Laboratorial:

- Cadinhos de porcelana;
- Mufla com capacidade de manter a temperatura uniforme durante o tempo necessário para o processo de aquecimento;
- Balança com sensibilidade de 0,1 mg;
- Exsicador, com e sem sílica;
- Tijolo ou grelha metálica.

Preparação da Amostra:

- As amostras devem ser preparadas de acordo com a norma CEN/TS 14780;
- As amostras usadas devem ter passado pelo procedimento de determinação de humidade feito de acordo com a norma CEN/TS 14774-3:2004.

Procedimento Laboratorial:

1. Calcinação

- Calcinar os cadinhos, devidamente identificados, colocando-os na mufla a uma temperatura de 550 ± 10 °C, durante 60 minutos;
- Retirar os cadinhos da mufla, e deixar arrefecer num tijolo durante 5 a 10 minutos, e transferi-los para o exsicador até à temperatura ambiente;
- Depois de arrefecidos, pesar e registar a sua massa (m_1).

2. Homogeneizar bem as amostras, colocar cerca de 1 g no cadinho, ocupando toda a base de forma uniforme (não ultrapassar $0,1\text{g}/\text{cm}^2$ da área de fundo do cadinho), pesar e registar o valor da massa (m_2). Efetuar o mesmo procedimento para todas as amostras.

3. Combustão

- Colocar os cadinhos na mufla fria;
- Aumentar a temperatura da mufla até aos 100° C e esperar 10 minutos;
- Continuar o aquecimento até aos 250 °C com incrementos de 50 °C de 10 em 10 minutos. Aguardar 60 minutos a essa temperatura (fase em que há libertação dos compostos voláteis);
 - Aumentar a temperatura da mufla até aos 300 °C fazendo incrementos de 25 °C de 10 em 10 minutos;
 - De seguida, e até chegar aos (550 ±10) °C, aumentar 50 °C de 10 em 10 minutos, mantendo essa temperatura durante 120 minutos;
 - Retirar os cadinhos da mufla e deixar arrefecer num material resistente (tijolo) durante 5 a 10 minutos, transferindo-os de seguida para o exsicador sem sílica deixando-os arrefecer até à temperatura ambiente;
 - Pesarem os cadinhos com as cinzas e registar o seu valor (m_3).
 - Calcular o teor de cinzas através das fórmulas das equações ...

Nota: Caso se verifique que as amostras não estão totalmente queimadas, colocar novamente na mufla a (550 ± 10) °C durante períodos de 30 minutos até a massa apresentar variação igual ou inferior a 0,2 mg.

Procedimento de Cálculo:

O conteúdo de cinzas em base seca, (A_d) da amostra de biomassa, expresso em [% bs], deve ser calculado através da fórmula seguinte:

$$A_d = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100 \qquad \text{Equação A.0.2}$$

Onde,

m_1 - massa do cadinho vazio, em [g];

m_2 - massa do cadinho mais amostra antes de ir à mufla, em [g bs]

m_3 - massa do cadinho mais amostra depois de ir à mufla, [g bs]

3. Determinação do teor de Matéria Volátil

(Adaptado da Norma CEN/TS 14775:2004)

Aparato Laboratorial:

- Cadinhos de porcelana;
- Mufla com capacidade de manter a temperatura uniforme durante o tempo necessário para o processo de aquecimento em meio não oxidante(azoto);
- Balança com sensibilidade de 0,1 mg;
- Exsicador, com e sem sílica;
- Tijolo ou grelha metálica.

Preparação da Amostra:

- As amostras devem ser preparadas de acordo com a norma CEN/TS 14780;
- As amostras usadas devem ter passado pelo procedimento de determinação de humidade feito de acordo com a norma CEN/TS 14774-3:2004.

Procedimento Laboratorial:

1. Calcinação

- Calcinar os cadinhos, devidamente identificados, colocando-os na mufla a uma temperatura de 550 ± 10 ° C, durante 60 minutos;
- Retirar os cadinhos da mufla, e deixar arrefecer num tijolo durante 5 a 10 minutos, e transferi-los para o exsicador até à temperatura ambiente;
- Depois de arrefecidos, pesar e registar a sua massa (m_1).

2. Homogeneizar bem as amostras, colocar cerca de 1 g no cadinho, ocupando toda a base de forma uniforme (não ultrapassar $0,1\text{g}/\text{cm}^2$ da área de fundo do cadinho), pesar e registar o valor da massa (m_2). Efetuar o mesmo procedimento para todas as amostras.

3. Desvolatilização

- Colocar os cadinhos com tampa na mufla fria;
- Aumentar a temperatura da mufla até ao 280° C, com incrementos de 5°C por minutos e esperar 15 minutos;
- Continuar o aquecimento até aos 400 °C, com os incrementos de 5 °C por minuto e após atingida a temperatura pretendida aguardar 2 minutos;
- Aumentar a temperatura da mufla primeiro até aos 650 °C e posteriormente até aos 900°C, aguardando 15 minutos depois de cada uma destas ser atingida;
- Deixar arrefecer até a temperatura da mufla atingir aproximadamente 200°C;
- Retirar os cadinhos da mufla e deixar arrefecer num material resistente (tijolo) durante 5 a 10 minutos, transferindo-os de seguida para o exsicador sem sílica deixando-os arrefecer até à temperatura ambiente;
- Pesar os cadinhos e registar o seu valor (m_3).
- Calcular o teor de voláteis através da equação Equação A.0.3.

Procedimento de Cálculo:

O conteúdo de voláteis em base seca, (A_d) da amostra de biomassa, expresso em [% bs], deve ser calculado através da fórmula seguinte:

$$V_d = 1 - \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) * 100 \quad \text{Equação A.0.3}$$

Onde,

m_1 - massa do cadinho vazio, em [g];

m_2 - massa do cadinho mais amostra antes de ir à mufla, em [g bs]

m_3 - massa do cadinho mais amostra depois de ir à mufla, [g bs]

Anexo B – Análise dos elementos solúveis na biomassa

1. Métodos de determinação do teor de elementos solúveis da biomassa

(Adaptado da Norma CEN/TS 15105:2005)

Reagentes

- Água bidestilada para a preparação das soluções;
- Água destilada para a lavagem do material;
- Água desmineralizada para a preparação da autoclave;
- Ácido nítrico (HNO_3)

65% (w/w), $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$

- Ácido clorídrico (HCl) 1:1.

Aparato Laboratorial

- Autoclave com capacidade para controlar a temperatura dentro da gama (120 ± 5) °C;
- Recipientes de policarbonato, termo resistentes com um volume de cerca de 500 mL que permita um aquecimento até (120 ± 5) °C;
- Balança com sensibilidade de 0,5 mg;
- Equipamento de laboratório como balões volumétricos e pipetas graduadas e volumétricas. Para o caso da determinação do sódio e do potássio, deve-se evitar o uso de recipientes de vidro ou então utilizar durante períodos de tempo curtos;
- Frascos de plástico com um volume de 100 mL;
- Balões Volumétricos de 200 mL;
- Filtros com poros de tamanho $0,45 \mu\text{m}$;
- Unidades de Filtração.

Preparação das amostras de biomassa:

- As amostras de biomassa não devem exceder o tamanho das suas partículas em 0,25 mm, como descrito na norma CEN/TS 14780:2005. As amostras devem ser preparadas e devem sofrer uma secagem ao ar conforme a referida norma.
- Às amostras devem ser retiradas o teor de humidade total como vem referido na norma CEN/TS 14774 – 2:2004.
- As amostras de biomassa devem permanecer na estufa a uma temperatura de 27°C.

Procedimento Laboratorial

1. Extração

- Pesar, num recipiente bem limpo, 4,0 g de amostra de biomassa a analisar;
- Transferir a amostra para o recipiente de policarbonato e em seguida adicionar 200 mL de água bidestilada, fechar o recipiente, sem apertar em demasia e agitar a solução;
- Preparar a autoclave, assegurando que as torneiras do esgoto e da secagem estão bem fechadas e que a torneira do condensador encontra-se ligeiramente aberta. Encher a autoclave com água desmineralizada 2 dedos acima da resistência central e colocar o recipiente de policarbonato dentro desta. Fechar bem a tampa da autoclave e de seguida programá-la para a temperatura de (120 ± 5) °C e duração de 60 min;
- Depois de terminado o tempo, abrir lentamente a torneira do esgoto com o objetivo de reduzir a pressão no interior da autoclave e conseqüentemente a temperatura.
- Quando a pressão tiver próximo de atingir os zero bar, fechar a torneira do condensador e quando tiver atingido este valor, fechar a torneira do esgoto.
- Retirar o recipiente da autoclave e deixar arrefecer à temperatura ambiente durante cerca de 60 min. (Não Abrir o recipiente antes de arrefecer.)
- Transferir 100 mL do conteúdo do recipiente para um balão volumétrico de 200mL;
- Perfazer o balão com água bidestilada;
- Filtrar a solução (com um filtro de tamanho 0,45µm) rejeitando a primeira porção de filtrado;
- Guardar e acidificar de acordo com as posteriores análises;
- Armazenar no Frigorífico.

2. Ensaio do branco

Realizar um teste para o branco, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Nota: Este ensaio avalia tanto o conteúdo dos elementos nos reagentes como também qualquer contaminação proveniente dos equipamentos usados no laboratório. O valor obtido para o ensaio do branco deverá ser subtraído ao valor da amostra. As quantidades do branco não devem ser quantitativamente relevantes. A sua contribuição não deverá exceder os 20 %.

3. Realização

- Para a determinação dos elementos solúveis da biomassa, através da concentração dos elementos na solução preparada, são utilizados os seguintes métodos de deteção:

- Para a determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO) é utilizado o método do refluxo calorimétrico.

- Para a determinação da concentração de Cloreto (Cl^-) é utilizado o método do eléctrodo seletivo de ião cloreto;

- Para a determinação da concentração do Fósforo Total (P_{Total}) é utilizado o método de adição do ácido ascórbico.

- Para a determinação da concentração dos metais são utilizados os seguintes métodos:

1. Espectroscopia de emissão atómica para a determinação da concentração de Sódio e Potássio;
2. Espectroscopia de absorção atómica para a determinação da concentração de Cálcio e Magnésio.

Procedimento de Cálculo:

O teor dos elementos solúveis (C_i) da amostra de biomassa analisada, expressa em [mg i/kg biomassa bs] em base seca é dada pela equação.

$$C_i \left[\frac{\text{mg elemento } i}{\text{kg biomassa bs}} \right] = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \quad \text{Equação B.0.1}$$

Onde,

c – concentração do elemento i na solução extraída, em [mg/L].

c_0 – concentração do elemento i na solução extraída no ensaio do branco, em [mg/L].

V – volume da solução extraída, em [mL]

m – massa da amostra de biomassa seca, em [g],

2. Método de determinação da Carência química de Oxigénio

(Adaptado do Standard Methods, 1995:5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method)

Reagentes

- Água destilada para a lavagem do material.
- Água bidestilada para a preparação das soluções;
- Solução padrão de Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Modo de preparação: Pesar 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente seco ($103^\circ C$ durante 2 h) e adicionar 500 mL de água bidestilada. Adicionar 167 mL de H_2SO_4 concentrado e 33,3 g de $HgSO_4$. Agitar e deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Perfazer com água bidestilada até atingir o volume de 1000 mL.

- Solução de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4).

Modo de preparação: Adicionar Ag_2SO_4 ao ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) na proporção de 5,5 g Ag_2SO_4 por cada quilograma de H_2SO_4 . Permanecer durante 1 ou 2 dias com agitação para que ocorra total dissolução do Ag_2SO_4 .

- Hidrogenoftalato de potássio padrão (KHP).

Modo de preparação: Introduzir uma pequena quantidade de KHP na estufa a $120^\circ C$ para secar, até obtenção de uma massa constante. Dissolver 850 mg em água bidestilada e diluir até perfazer um volume de 1000 mL. Esta solução tem um COD teórico de $1000 \mu g O_2/mL$.

Aparato Laboratorial:

- Tubos para digestão de 20x160 mm;
- Equipamento de laboratório como balões volumétricos e pipetas volumétricas (de 1, 3, 4, 5 e 7 mL);
- Micropipeta de 5 mL;
- Digestor com capacidade para controlar a temperatura dentro da gama (150 ± 2) $^\circ C$;

- Espectrofotómetro com um comprimento de onda fixado nos 600 nm para a leitura das absorvâncias;

Preparação das amostras:

- Às amostras de biomassa devem ser extraídos o sobrenadante resultante do processo de extração conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.
- As amostras compostas de água lixiviante (lixiviados) devem ser levadas à centrífuga, durante cerca de 15 min, para poder extrair o seu sobrenadante.

Procedimento laboratorial

1. Preparação dos padrões.

- Depois de preparada a solução de KHP, procedeu-se à realização de padrões combinados em balões volumétricos com um volume de 50 mL. Para isso, adicionou-se diferentes volumes da solução de concentração de 1000 mg O₂/L e perfazendo o volume dos balões com água bidestilada (v. Tabela B.8.1. Preparação dos padrões para a determinação da concentração de CQO.).

Tabela B.8.1. Preparação dos padrões para a determinação da concentração de CQO.

Padrão	1	2	3	4	5	6
Concentração [mg O ₂ /L]	0	100	300	500	700	900
Volume adicionado [mL]	0	5	15	25	35	45

2. Determinação da concentração de CQO.

- Lavar previamente os tubos de digestão e respectivas tampas com água destilada;
- Adicionar 3,0 mL de solução padrão de Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) e 7,0 mL de solução de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) e agitar bem;

NOTA: Adicionar o H₂SO₄ com cuidado de forma a este escorrer pelas paredes para não haver salpicos. Ao agitar o tubo, a solução irá aquecer um pouco.)

- Adicionar 2,5 mL de amostra. Efetuar o mesmo procedimento para os padrões e para o branco, sendo que para este último é adicionado 5,0 mL de água bidestilada;

- Voltar agitar a solução com cuidado;
- Preparar o digestor e elevar a temperatura até ao valor desejado de $(150\pm 2)^{\circ}\text{C}$;
- Colocar os tubos a digerir durante 2 horas;
- Terminado o tempo de digestão, colocar os tubos no suporte metálico e deixar arrefecer até à temperatura ambiente num local onde não haja contacto com a luz solar;
- Preparar o espectrofotómetro fixando-o no comprimento de onda de 600 nm;
- Proceder à leitura das absorvâncias das amostras e do branco e comparar com a reta de calibração resultante da leitura dos padrões;
- Determinar a concentração de CQO para as amostras através da equação n.º12.

Procedimento de Cálculo:

A concentração de CQO nas amostras dos solúveis de biomassa (sobrenadante), expressa em $[\text{mg O}_2/\text{L}]$ é dada pela equação:

$$Abs = m \times [\text{CQO}] + b$$

Equação B.0.2

Onde,

CQO – Carência Química de Oxigénio na solução, em $[\text{mg O}_2/\text{L}]$;

Abs – Absorvâncias da amostra lida no espectrofotómetro;

b – Valor da ordenada na origem da reta de calibração;

m - Valor do declive da reta de calibração;

Calibração

Tabela B.8.2 Curvas de Calibração para a determinação de CQO.

Calibração 1	Concentração [mg O ₂ /L]	Abs	Reta de Calibração
	0	2,3	$ABS = (5,44 \cdot 10^{-5}) \cdot [CQO]^2 + 0,36 \cdot [CQO] - 0,34$ $R^2 = 0,9992$
	100	31,3	
	300	114,3	
	700	276,7	
Calibração 2	Concentração [mg O ₂ /L]	Abs	Reta de Calibração
	0	0,3	$ABS = (-4,97 \cdot 10^{-5}) \cdot [CQO]^2 + 0,40 \cdot [CQO] - 3,004$ $R^2 = 0,9992$
	100	33	
	300	109,7	
	500	189	
	900	316,3	

3. Determinação da concentração de Cloretos: Método do eletrodo seletivo de ião cloreto

(adaptado de Phoenix Electrode Company, (sem data). Chloride ion electrodes instructions manual)

Aparato laboratorial:

- Provetas de 10 mL;
- Erlenmeyers de 150 mL;
- Balões volumétricos de 100 e 200 mL e 1L;
- Balão Volumétrico de 2L;
- Medidor de pH/mV;
- Agitador magnético;
- Eletrodo do ião cloreto, Cat.No.CI01501, com eletrólito de enchimento.

Reagentes:

- Água bidestilada para preparação das soluções e água destilada para lavagem do material;
- Eletrólito, 10% KNO_3 : Pesar 10 g de nitrato de potássio, KNO_3 , e adicionar a um balão volumétrico de 100 mL, dissolver com água bidestilada. Por fim perfazer até à marca com água bidestilada;
- ISA, 5M NaNO_3 : para prepara esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200 mL com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio, NaNO_3 . Misturar depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca;
- Padrão 1000 ppm Cl^- : encher com água bidestilada metade do balão volumétrico de 1000 mL e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140°C. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca.

Procedimento:

- Prepara 100 mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações, a partir do padrão de 1000 ppm Cl^- :

Tabela B.8.3. Gama de padrões utilizados na determinação dos cloretos.

Padrão [ppm]	0,5	1	10	100	1000
Volume adicionado [mL]	0,05	0,1	1	10	100

- Colocar os padrões em erlenmeyers de 150 mL e adicionar 2 mL de ISA. Começar com o padrão de concentração mais baixa, agitando e mergulhando o elétrodo na solução. Registrar o valor em mV quando este estabilizar. Retirar o elétrodo, lavá-lo com água destilada e secar;
- Repetir para uma ordem crescente de concentração e proceder de forma semelhante para as amostras e branco (100 mL).

Cálculos:

A concentração de cloretos (ião Cl⁻) nas amostras dos solúveis de biomassa (sobrenadante) expressa em [mg /L] é dada pela seguinte equação:

$$mV = m \times \log_{10}[Cl^-] + b \qquad \text{Equação B.0.3}$$

Onde,

$\log_{10}[Cl^-]$ - Logaritmo da concentração ião cloreto, em [mg/L]

mV – Potencial, em [mV].

b – valor da ordenada na origem da reta de calibração.

m –valor do declive da reta de calibração.

Calibração

Tabela B.8.4. Curvas de Calibração para a determinação de Cloretos.

Calibração 1	Concentração [mg Cl/L]	[mV]	Reta de Calibração
	10	225	$[mV] = -56,15 [Cl] + 281,42$
	100	169,7	
	1000	112,7	$R^2=0,9999$

4. Determinação da concentração de fósforo: Método do Ácido Ascórbico

(Adaptado do Standard Methods, 1995:4500 – P E. Ascorbic Acid Method)

Aparato laboratorial:

- Erlenmeyers de 250 ml.
- Equipamento de laboratório como balões volumétricos (25, 50 e 100 ml) e pipetas volumétricas (1, 2, 5, 15, 30 e 50 ml).
- Placa de aquecimento equipada com banho de areia com capacidade para controlar a temperatura na gama (150 ± 10) °C.
- Bureta para a realização da titulação com NaOH 5 N.
- Espectrofotómetro com um comprimento de onda fixado nos 880 nm para a leitura das absorvâncias.

Nota: Lavar todo o material usado com uma solução de HCl 1:1, passando posteriormente várias vezes com água destilada.

Reagentes

- Água destilada para a lavagem do material.
- Água bidestilada para a preparação das soluções.
- Indicador de Fenolftaleína.
- Ácido clorídrico, HCl (1:1) para a lavagem do material.
- Ácido clorídrico (HCl) concentrado e ácido nítrico (HNO₃) concentrado.
- Ácido Sulfúrico, H₂SO₄ 5 N:

Num balão volumétrico de 500 ml, adicionar um pouco de água bidestilada. Com muito cuidado, diluir 70 ml de ácido sulfúrico concentrado e deixar arrefecer a solução;

Perfazer até à marca com água bidestilada.

- Ácido Ascórbico C₆H₈O₆ 0,1 M:

Depois de adicionada água bidestilada a um balão volumétrico de 100 ml, dissolver 1,76 g ácido ascórbico;

Agitar bem e voltar a adicionar água bidestilada até à capacidade do balão. Esta solução é estável durante uma semana a uma temperatura de 4 °C.

- Solução stock de fosfato de 100 ppm:

Num balão volumétrico de volume 1000 ml, adicionar um pouco de água bidestilada e dissolver 0,4394 g de KH_2PO_4 anidro (previamente seco na estufa a uma temperatura de 105 °C durante 1 h);

Adicionar 2 ml de H_2SO_4 , agitar bem a solução e diluir para os 1000 ml.

- Solução padrão de fosfato de 5 ppm:

Num balão volumétrico de volume 200 ml, diluir 10 ml da solução stock de fosfato 100 ppm em água bidestilada. Solução de Tartarato de antimónio e potássio:

Num balão volumétrico de 100 ml, adicionar um pouco de água bidestilada (cerca de 80 ml) e acrescentar 0,2743 g de $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$;

Agitar bem a solução e perfazer o volume. Guardar em recipiente escuro.

- Solução de Molibdato de amónia:

Adicionar um pouco de água bidestilada a um balão volumétrico de 250 ml e dissolver 10 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

Agitar bem a solução e perfazer o volume. Guardar em recipiente escuro.

- Reagente combinado:

Num balão volumétrico de 100 ml, misturar 50 ml de H_2SO_4 5 N, 5 ml da solução de tartarato de antimónio e potássio, 15 ml da solução de molibdato de potássio e 30 ml de ácido ascórbico 0,1 M;

Agitar bem a solução após adição de cada reagente e deixar arrefecer até à temperatura ambiente. Esta solução é estável durante 4 h.

- Solução de Hidróxido de sódio, NaOH 5 N:

Dissolver 20 g de NaOH num balão volumétrico de 100 ml perfazendo com água bidestilada até à marca.

Nota: Deixar os reagentes atingirem a temperatura ambiente antes da mistura e adicioná-los pela ordem dada; Misturar após adição de cada reagente.

Preparação das amostras:

- Às amostras de biomassa deve ser extraído o sobrenadante resultante do processo de extração conforme descrito na norma CEN/TS 15105:2005.
- O sobrenadante deve ser sujeito a conservação com ácido conforme referido na norma CEN/TS 15105:2005.

Procedimento:

1. Preparação dos padrões

- Proceder à preparação dos padrões em balões volumétricos de 50 ml, adicionando diferentes volumes da solução padrão de fosfato de concentração 5 ppm, consoante a concentração pretendida (Tabela).

Tabela B.8.5. Preparação dos padrões para a determinação da concentração do Fósforo Total.

Padrão	1	2	3	4	5
Concentração [ppm]	0	0,1	0,2	0,5	1,0
Volume adicionado [ml]	0	1,0	2,0	5,0	10,0

2. Digestão com ácido clorídrico – ácido nítrico.

- Transferir 30 ml de amostra de lixiviado para um erlenmeyer de 250 ml. Para as amostras solúveis de biomassa e para os padrões usar um volume de 50 ml.
- Adicionar 1 ml de HCl concentrado e 2 ml de HNO₃ concentrado.
- Colocar os erlenmeyers num banho de areia a uma temperatura de 85 °C até reduzir o volume a cerca de 10 a 20 ml (cerca de 2 h).
- Cobrir os erlenmeyers com vidro de relógio e digerir a uma temperatura de 95 °C durante cerca de 30 min.
- Deixar arrefecer e transferir o conteúdo das amostras de lixiviados digeridas para balões volumétricos de 25 ml. No caso das amostras solúveis de biomassa digeridas, transferir para balões de 100 ml. Para os padrões transferir para balões de 50 ml.
- Deixar repousar durante algum tempo.

3. Determinação da concentração do fósforo total por adição do ácido ascórbico.

- Pipetar, para um balão volumétrico de 50 ml, 25 ml das amostras digeridas. Efetuar o mesmo procedimento para os padrões.
- Adicionar 2 ou 3 gotas do indicador de fenolftaleína e titular (neutralizar) a solução com NaOH 5 N até a obtenção de uma coloração rosa.
- Acrescentar 4 mL do reagente combinado e deixar repousar a solução mais de 10 min, não deixando ultrapassar os 30 min (coloração azulada).
- Passado esse tempo de repouso, no espectrofotômetro com um comprimento de onda fixado nos 880 nm, proceder à leitura das absorvâncias dos padrões e das amostras.
- Determinar a concentração do fósforo total para cada amostra através da relação entre a sua absorvância e a reta de calibração obtida através das absorvâncias dos padrões, dada na Eq. A.8.7.

Cálculos:

A concentração de fósforo nas amostras dos solúveis de biomassa (sobrenadante) expressa em [mg /L] é dada pela seguinte equação:

$$Abs = m * [P_{total}] + b \quad \text{Equação A.0.4}$$

Onde:

[Ptotal] - Concentração de fósforo total, em [mg/L]

Abs – Absorvância da amostra lida no espectrofotômetro;

b – valor da ordenada na origem da reta de calibração.

m –valor do declive da reta de calibração.

Calibração

Tabela B.8.6 Curvas de Calibração para a determinação de fósforo.

	Concentração [mg P/L]	Abs	Reta de Calibração
Calibração 1	0	0	Abs= 0,63 [Ptotal] +0,002 $R^2=1$
	0,1	0,07	
	0,2	0,13	
	0,5	0,32	
	1	0,63	

5. Determinação da concentração de Metais: Espectrometria de Absorção e Emissão Atômica

(Adaptado de SM 3111- A)

Aparato laboratorial:

- Micropipeta de 1 e 5 mL;
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5 e 10 mL;
- Balões volumétricos de 10 e 50 mL;
- Balão Volumétrico de 2L
- Pipetas de Pasteur graduada;
- Espectrómetro de absorção e emissão atômica.

Reagentes:

- Água bidestilada;
- Ácido Nítrico (HNO₃) concentrado;
- Água de diluição: Água ultra pura com 1,5 mL de HNO₃/L;
- Solução *stock* de: cálcio (1000 ppm), potássio (1000 ppm), magnésio (1000 ppm) e sódio (1000 ppm);
- Lantânio (1,5%)

Procedimento:

1. Preparação do padrão combinado intermédio para determinação dos metais

Padrão combinado de Ca (20 ppm), Mg (2 ppm), K (10 ppm), Na(10 ppm)

- Colocar 20mL de Ca *stock* (1000 ppm), 2 mL Mg *stock* (1000 ppm), 10 mL K *stock* (1000 ppm), 10 mL Na *stock* (1000 ppm) num balão volumétrico de 200 mL, perfazer até à marca com água de diluição.

2. Preparação dos padrões combinados Ca/Mg/Na/K

- Preparar 50 mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações, com o padrão combinado intermédio, perfazer até à marca com água de diluição:

Tabela B.8.7. Gama de padrões utilizados na determinação dos metais Ca, Na, Mg e K.

	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Volume Pipetado [mL]	0	0,5	1	2	4	5	10
[Na] [ppm]	0	0,5	1	2	4	5	10
[K] [ppm]	0	0,5	1	2	4	5	10
[Ca] [ppm]	0	1	2	4	8	10	20
[Mg] [ppm]	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1	2

1. Determinação das amostras e padrões por espectrometria de absorção e emissão atómica

Nota: Na determinação dos metais cálcio e magnésio medir o volume de amostra necessário para um balão volumétrico de 10 mL e juntar 1 mL de lantânio. Para os padrões colocar 10 mL de cada padrão num balão volumétrico de 10 mL e juntar 1 mL de lantânio.

Cálculos:

A concentração de cada metal nas amostras dos solúveis de biomassa e nos lixiviados, expressa em mg/L é dada pela seguinte equação:

$$y = m_1 \times x^2 + m_2 \times x + b \quad \text{Equação 0.5}$$

Onde:

$y = [\text{Ca}], [\text{Mg}], [\text{K}], [\text{Na}]$ – Concentração do metal na amostra, em [mg/L].

$x = \text{Abs, Int}$ – Absorvância/Intensidade da amostra lida no espectrómetro.

m_1, m_2 e b – Coeficientes do polinómio de 2º grau da curva de calibração.

Calibração

Tabela B.8.8. Curvas de Calibração para a determinação da concentração de potássio.

Calibração 1	Concentração [mg K/L]	Int	Reta de Calibração
	0	231	$\text{Int} = -3995,5 * [\text{K}]^2 + 23374 * [\text{K}] + 307,02$ $R^2 = 0,9997$
	0,33	7554	
	0,65	13995	
	0,98	19003	
	1,3	24146	
	1,63	27578	
	1,95	30766	
Calibração 2	Concentração [mg K/L]	Int	
	0	361	$\text{Int} = -5299 * [\text{K}]^2 + 26231 * [\text{K}] + 558,87$ $R^2 = 0,9991$
	0,33	8969	
	0,65	15072	
	1,3	26017	
	1,63	28725	
	1,95	31767	

Tabela B.8.9 Curvas de Calibração para a determinação da concentração de sódio.

Calibração 1	Concentração [mg Na/L]	Int	Reta de Calibração
	0	118	$\text{Int} = -23122 * [\text{Na}]^2 + 52574 * [\text{Na}] + 972,95$ $R^2 = 0,9949$
	0,16	10136	
	0,32	15604	
	0,48	20334	
	0,64	25136	
	0,8	27619	
0,96	30649		
Calibração 2	Concentração [mg Na/L]	Int	Reta de Calibração
	0	155	$\text{Int} = -4512,93 * [\text{Na}]^2 + 1683,7 * [\text{Na}] + 128,81$ $R^2 = 0,9992$
	0,16	348	
	0,32	601	
	0,48	829	
	0,64	1028	
	0,8	1138	
0,96	1265		

Tabela B.8.10 Curvas de Calibração para a determinação da concentração de magnésio.

Calibração 1	Concentração [mg Mg/L]	Abs	Reta de Calibração
	0	0,04	$ABS = 1,18 [Mg] + 0,03$ $R^2 = 0,9996$
	0,05	0,09	
	0,1	0,16	
	0,15	0,21	
	0,2	0,27	
	0,25	0,33	
	0,3	0,38	
0,3	0,38		

Calibração 2	Concentração [mg Mg/L]	Abs	Reta de Calibração
	0	0,02	$ABS = -0,319 \times [Mg]^2 + 1,92 \times [Mg] + 0,03$ $R^2 = 0,9998$
	0,05	0,12	
	0,1	0,21	
	0,15	0,3	
	0,2	0,39	
	0,25	0,49	
	0,3	0,57	
0,3	0,57		

Tabela B.8.11. Curvas de Calibração para a determinação da concentração de cálcio.

Calibração 1	Concentração [mg Ca/L]	Abs	Reta de Calibração
	0	0,02	$ABS = 0,0003 \times [Mg]^2 + 0,031x [Mg] + 0,024$ $R^2 = 0,9991$
	0,83	0,05	
	1,65	0,07	
	3,3	0,13	
	4,13	0,16	
	4,95	0,18	
4,95	0,18		

Calibração 2	Concentração [mg Ca/L]	Abs	Reta de Calibração
	0	0,02	$ABS = -0,0002 \times [Mg]^2 + 0,042 \times [Mg] + 0,021$ $R^2 = 0,9994$
	0,82	0,05	
	1,65	0,09	
	2,475	0,12	
	3,3	0,16	
	4,125	0,19	
4,95	0,22		