



**Universidade
de Aveiro**

Ano 2014

Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

**Liliana Maria Esteves
Fernandes
Loureiro** **Desenvolvimento de um fluido biocombustível à
base de carvão vegetal**



**Universidade
de Aveiro**

Ano 2014.

Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

**Liliana Maria
Esteves
Fernandes
Loureiro**

**Desenvolvimento de um fluído biocombustível à
base de carvão vegetal**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor José Maria da Fonte Ferreira, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha irmã gémea, Maria João, pelo amor e apoio incondicional de uma vida inteira.

O júri

Presidente

Prof. Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho
Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro

Vogais

Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos
Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira
Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Ao Professor Doutor José Maria da Fonte Ferreira pelo apoio, motivação, disponibilidade e orientação;

À Administração do grupo Yser, pela oportunidade que me deram de crescer e alargar os meus conhecimentos profissionais e por todo o suporte prestado;

Ao engenheiro Davide Gameiro pela sua colaboração, ensinamentos e sugestões;

A todos os meus colegas de trabalho, em especial ao Pedro Gil, pelo espírito de entreajuda e amizade;

A todos os meus amigos, sem excepção;

À minha família pelo carinho;

À minha madrinha, Helena Esteves, por toda a dedicação;

Aos meus sobrinhos, Francisco, Tiago, Guilherme, João Pedro e Rafael, e à minha afilhada Marta, pelas alegrias e brincadeiras partilhadas e por toda a admiração que sempre demonstraram por mim;

Ao Vasco Labrincha por me ter encorajado a fazer o mestrado, apoiando-me nos momentos menos bons;

Aos meus pais, Armando e Maria de Lourdes, e irmãos, Cláudia, Pedro e Maria João, porque sempre fizeram dos meus sonhos os seus, incentivando-me e orientando-me, sempre que necessário, para os poder concretizar.

Palavras chave

Carvão vegetal, biocombustível, suspensões de carvão vegetal-água, suspensões de carvão vegetal-óleo, ChWS, ChOS.

Resumo

Este trabalho relata os resultados de um estudo preliminar inovador, visando o desenvolvimento de um combustível industrial líquido à base de carvão vegetal. A sua pertinência justifica-se pelo elevado potencial energético do carvão vegetal, a sua natureza renovável, a facilidade de armazenamento e de transporte na forma líquida, bem como todas as vantagens económicas e ambientais associadas.

Assim, estudou-se a aptidão do carvão vegetal para ser disperso em meios líquidos adequados através do comportamento reológico dessas suspensões. Este tipo de informação é da maior importância para o dimensionamento de tubagens de transporte do fluido e para o desenho dos sistemas de armazenamento.

Para o efeito, avaliou-se a influência dos factores mais relevantes que devem ser considerados aquando da preparação de suspensões e que determinam o seu comportamento reológico: (i) a concentração de carvão da suspensão, que deve ser tão elevada quanto possível para não comprometer o poder calorífico; (ii) a quantidade de aditivos/ estabilizantes para minimizar a viscosidade (μ) a uma dada fracção de sólidos; (iii) o tipo de aditivos, iónicos (catiónicos/ aniónicos) ou não iónicos; (iv) e o tamanho de partículas e a sua distribuição granulométrica, que interferem na taxa de sedimentação e na capacidade de empacotamento das partículas.

Inicialmente a investigação focou-se na preparação de suspensões de carvão vegetal-água, *Charcoal Water Slurries* (ChWS). Testaram-se quatro dispersantes e escolheu-se o mais adequado às ChWS. A seguir determinou-se a concentração máxima de sólidos, permitida com esse dispersante. A avaliação dos resultados obtidos conduziu a uma segunda etapa: a substituição da água como meio de dispersão, por outro solvente. Para o efeito testaram-se três óleos e seleccionou-se aquele que permitia maximizar a concentração de sólidos nas suspensões carvão vegetal-óleo, *Charcoal Oil Slurries* (ChOS).

Seguidamente testaram-se três dispersantes e determinou-se a concentração máxima de sólidos permitida utilizando o dispersante mais adequado. Verificou-se também a influência da distribuição do tamanho de partícula e do uso de sistemas mono, bi e multimodais na viscosidade da suspensão.

Estes estudos conduziram a uma suspensão de carvão vegetal-óleo de elevada estabilidade, contendo 62 wt.% de sólidos e 0,35 wt.% de dispersante. Esta ChOS apresentava propriedades de fluxo adequadas e elevado poder calorífico, tendo sido alcançados com sucesso os objectivos propostos para este trabalho.

Keywords

Charcoal, biofuel, charcoal water slurry, charcoal oil slurry, ChWS, ChOS.

Abstract

This work reports the results of a ground-breaking preliminary study aiming developing an industrial liquid fuel from charcoal. Its relevance is justified by the high energy potential of charcoal, its renewable nature, easiness of storage and transportation in liquid form, as well as all the associated economic and environmental advantages.

Therefore, the ability of charcoal to be dispersed in different solvents was studied by evaluating the rheological behaviour of the resulting suspensions. Such information is of utmost importance for the dimensioning of the fluid transport pipe and the design of the storage systems.

For this purpose, the effects of the most relevant factors that influence the rheological properties of the suspensions were evaluated, which include: (i) the charcoal content, which should be as high as possible to do not compromise the calorific value; (ii) the amount of additives / stabilizers to minimize the viscosity (μ) at a given solids fraction; (iii) the type of additives, ionic (cationic / anionic) or non-ionic; (iv) the size of particles and their size distribution, which interfere with sedimentation and the packing ability of the particles.

Initially, research has focused on the preparation of charcoal-water slurries (ChWS). There were tested four surfactants and it was chosen the most appropriate to ChWS. Then it was determined the maximum charcoal content allowed with this surfactant. The evaluation of the results led to a second step: replacing water as a dispersion medium by another solvent. To this end three oils were tested and it was selected the one that allowed maximizing the solids content in the ChOS.

Then three surfactants were tested to determine the maximum charcoal content permitted using the most appropriate surfactant. The influences of the particle size distribution and the use of mono, bi and multimodal systems in the viscosity of the slurries were also studied.

These studies have led to a high-stability charcoal oil slurry containing 62 wt.% solids and 0.35 wt.% dispersant. This ChOS exhibited adequate flow properties and high calorific value, thereby enabling to successfully achieving the proposed objectives for this work.

Índice

Índice	i
Índice de tabelas.....	iii
Índice de figuras	iv
Índice de gráficos.....	v
Abreviaturas	vi
Símbolos químicos e fórmulas químicas	ix
1 Introdução.....	1
1.1 Contextualização e interesse do tema	1
1.2 Objectivos.....	2
1.3 Organização do documento.....	3
2 Estado da arte	4
2.1 O Carvão como fonte de energia	4
2.1.1 Carvão mineral	4
2.1.2 Carvão vegetal	7
2.2 Combustíveis a partir de carvão	14
2.2.1 Conversão termoquímica de carvão	15
2.2.2 Carvão no estado líquido	15
2.3 Aplicações práticas	18
2.4 Principais mercados	19
3 Metodologia da investigação	20
3.1 Reologia de suspensões.....	20
3.1.1 Comportamento de fluxo.....	20
3.1.2 Influência da concentração de sólidos no comportamento de fluxo	22
3.1.3 Tamanho de partícula e distribuição granulométrica - Influência no comportamento reológico	23
3.1.4 <i>Surfactant</i> – Estrutura e influência no comportamento reológico.....	23
3.1.5 Reómetro.....	24
3.2 Caracterização do carvão vegetal	25
3.2.1 Análise termogravimétrica	25
3.2.2 Teor de metais (ICP)	26
3.2.2.1 Preparação das amostras para ICP.....	29
3.2.3 Teor em carbono, hidrogénio e azoto (CHN).....	30
3.2.4 Poder calorífico superior e inferior	31

3.2.4.1	Cálculo do poder calorífico superior	33
3.2.4.2	Cálculo do poder calorífico inferior	34
3.2.4.2.1	Cálculo do poder calorífico inferior a pressão constante	34
3.3	Preparação das suspensões de carvão vegetal	36
3.3.1	Moagem do carvão vegetal.....	36
3.3.1.1	Estudo da moagem	37
3.3.2	Distribuição e tamanho de partículas	39
3.3.3	Dispersão do carvão vegetal.....	40
4	Procedimento experimental.....	41
4.1	Preparação das ChWS.....	41
4.1.1	Escolha do dispersante	41
4.1.2	Determinação da concentração máxima de sólidos	42
4.2	Preparação das ChOS	42
4.2.1	Escolha do solvente	42
4.2.2	Escolha do dispersante	43
4.2.3	Concentração máxima de sólidos (wt.%).....	43
4.2.4	Escolha do tipo de distribuição (mono, bi ou multimodal).....	43
4.2.4.1	Junção de duas distribuições de tamanho de partícula distintas	44
4.2.4.2	Junção de duas ou mais gamas de tamanho de partícula.....	44
5	Resultados obtidos e discussão.....	46
5.1	Suspensões de carvão vegetal-água (ChWS).....	46
5.1.1	Caracterização do carvão vegetal.....	46
5.1.2	Escolha do dispersante	47
5.1.3	Concentração máxima de sólidos (wt.%).....	48
5.2	Suspensões de carvão vegetal-óleo (ChOS).....	50
5.2.1	Escolha do solvente	50
5.2.2	Escolha do dispersante	51
5.2.3	Concentração máxima de sólidos	53
5.2.4	Influência do tipo de distribuição de tamanho de partícula (mono, bi ou multimodal) na concentração de sólidos (wt.%)	54
5.2.4.1	Junção de duas distribuições de tamanho de partícula distintas	54
5.2.4.2	Junção de duas ou mais gamas de tamanho de partícula.....	56
5.3	Análise e discussão de resultados	58
6	Conclusões	63
	Bibliografia	65

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Classificação do carvão mineral e suas características	6
Tabela 2.2 - Análise termogravimétrica de um carvão vegetal.	13
Tabela 3.1 - Comprimentos de onda a que foram efectuadas as medições para cada elemento. ...	28
Tabela 3.2 - Volume de cada reagente adicionado.	29
Tabela 3.3 - Resultados obtidos no estudo da moagem.....	37
Tabela 4.1 - Tabela das distribuições granulométricas utilizadas para determinar o efeito do sistema bimodal.	44
Tabela 5.1 - Características do carvão vegetal.	46
Tabela 5.2 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) obtidos à taxa de deformação (s^{-1}) aplicada, para ChWS de 50 wt.% de sólidos na presença dos dispersantes A, B, C e D.	47
Tabela 5.3 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) para ChWS com 55 wt.% de sólidos dispersos com a adição de 0,5, 0,75 e 1 wt.% de dispersante D.....	49
Tabela 5.4 - Características do carvão vegetal.	50
Tabela 5.5 - Tabela dos valores obtidos para a viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada (s^{-1}), de ChOS preparadas com 50 wt.% em carvão vegetal, utilizando três solventes (óleos) distintos.	50
Tabela 5.6 - Tabela dos valores de viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada (s^{-1}) para ChOS 55 wt.% em carvão vegetal, utilizando o óleo B como solvente e três dispersantes distintos.	52
Tabela 5.7 - Características do carvão vegetal.	53
Tabela 5.8 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada, para determinadas concentrações de sólidos e de dispersante.	54
Tabela 5.9 - Características do carvão vegetal.	54
Tabela 5.10 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada (s^{-1}), para ChOS preparadas com 50 wt.% em carvão vegetal e 50 wt.% em óleo B.....	55
Tabela 5.11 - Características do carvão vegetal.	56
Tabela 5.12 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada (s^{-1}) para ChOS preparadas a partir de diferentes gamas de tamanhos de partículas, com uma concentração total em sólidos de 56,5 wt.%, na proporção de 50/50 de cada gama.	57
Tabela 5.13 - Características das matérias-primas utilizadas na preparação da ChOS.	59
Tabela 5.14 - Características duma ChOS com uma concentração de carvão vegetal de 62 wt.% e com 0,35 wt.% de dispersante E.	60
Tabela 5.15 - Tabela comparativa de preços de alguns combustíveis líquidos.	61

Índice de figuras

Figura 2.1 - Carvão mineral.....	5
Figura 2.2 - Carvão vegetal.....	7
Figura 2.3 - Primeiro forno de queima de carvão vegetal, <i>Pit Kiln</i>	8
Figura 2.4 - Esquema representativo da secção transversal de um forno <i>Forest Kiln</i> . a) Esquema geral; b) Marcação do eixo central com estaca e corda; c) Progresso da combustão num forno <i>Forest Kiln</i>	9
Figura 2.5 - Sistema de transporte sobre carris.	10
Figura 2.6 - Esquema representativo do processo de produção do carvão vegetal, utilizando um sistema de recuperação dos compostos orgânicos voláteis (COVs), reduzindo o consumo energético.....	11
Figura 2.7 - Esquema representativo do processo de produção do carvão vegetal, utilizando um sistema de tratamento de subprodutos.	11
Figura 2.8 - Aplicações do carvão vegetal.....	13
Figura 2.9 - Exemplo de uma instalação fabril para produção de CWS, em Pequim, na China: 1 - Moinho de bolas; 2 - Desmagnetizador; 3 - Espessador; 4 - Hidrociclone; 5 - Filtro; 6 - <i>Pug mill</i> ; 7 - Adição do dispersante; 8 - Armazenamento.....	18
Figura 3.1 - Modelo de placas paralelas utilizadas por Newton para explicar a viscosidade de um fluido (12).....	21
Figura 3.2 - Comportamento newtoniano de uma suspensão: a) tensão de corte em função da taxa de deformação, $\tau = f(\dot{\gamma})$; b) viscosidade em função da taxa de deformação, $\mu = f(\dot{\gamma})$	21
Figura 3.3 - Diferentes comportamentos dos fluidos, $\tau = f(\dot{\gamma})$	22
Figura 3.4 - Viscosidade em função da taxa de deformação, $\mu = f(\dot{\gamma})$: (1) Comportamento Newtoniano; (2) Comportamento não newtoniano, pseudoplástico; (3) Comportamento não-newtoniano, dilatante.	22
Figura 3.5 - Classificação do tensoactivo de acordo com a polaridade do grupo hidrofílico.....	24
Figura 3.6 - Reómetro da marca <i>Malvern</i> , modelo <i>Kinexus Pro+</i>	25
Figura 3.7 - TGA da marca <i>ELTRA</i> , modelo <i>Thermotestp</i> ; a) vista geral; b) carrossel com cadinhos em cerâmica.	26
Figura 3.8 - <i>ICP-OES</i> . a) Vista geral do equipamento com o autosampler; b) Vista interna.	27
Figura 3.9 - Microondas da marca <i>SINEO</i> , modelo <i>MDS-8G</i>	29
Figura 3.10 - Analisador elementar de carbono, hidrogénio e azoto da marca <i>LECO</i> , modelo <i>CHN628</i>	31
Figura 3.11 - Principais componentes de um calorímetro.....	32
Figura 3.12 - Alterações da temperatura durante o processo de combustão de uma substância. 1) <i>Pre period</i> ; 2) <i>Main period</i> ; 3) <i>Post period</i>	32
Figura 3.13 - Calorímetro da marca <i>Parr</i> , modelo <i>6400 Calorimeter</i> . a) Vista geral; b) Bomba de combustão.	36
Figura 3.14 - Moinho <i>Retsch</i> , modelo <i>SM300</i> . a) Vista geral. b) Funcionamento da lâmina e passagem do material pelo crivo.....	38
Figura 3.15 - Moinho planetário da marca <i>Fritsch</i> , modelo <i>Pulverizette 6</i> . a) Vista geral; b) Jarro em ZrO_2 ; c) Painel de controlo frontal.	38
Figura 3.16 - <i>Mastersizer 3000</i> da <i>Malvern</i> com acessório HYDRO e respectivo tanque de dispersão.	39
Figura 3.17 - Homogeneizador adaptado, da marca <i>Metabo</i> , modelo <i>GE 900 Plus</i> , com hélice de 3 cm de diâmetro.	40

Índice de gráficos

Gráfico 5.1 - Curva de distribuição granulométrica de um carvão vegetal submetido às condições ótimas de moagem.	47
Gráfico 5.2 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s^{-1}), para ChWS de 50 wt.% de sólidos na presença dos dispersantes A, B, C e D.	48
Gráfico 5.3 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s^{-1}), de ChOS preparadas com 50 wt.% de carvão vegetal, utilizando os óleos A e B.	51
Gráfico 5.4 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s^{-1}), para ChOS 55 wt.% em carvão vegetal, utilizando o óleo B como solvente e três dispersantes distintos.	52
Gráfico 5.5 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s^{-1}) para as diferentes ChOS, preparadas com 50 wt.% em carvão vegetal (P e/ou G) e 50 wt.% em óleo B...55	55
Gráfico 5.6 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s^{-1}) para ChOS preparadas a partir de diferentes gamas de tamanhos de partículas, com concentração total em sólidos de 56,5 wt.%.....	57

Abreviaturas

CWS - Suspensões de carvão- água;

COS - Suspensões de carvão-óleo;

COWS - Suspensões de carvão-óleo-água;

CMS - Suspensões de carvão-metanol;

CMWS - Suspensões de carvão-metanol-água;

ChWS - Suspensões de carvão vegetal-água;

ChOS - suspensões de carvão vegetal-óleo;

COV's - Compostos Orgânicos Voláteis;

rpm - rotação por minuto;

μm - micrómetro;

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*);

CHN - Analisador dos teores de Carbono, Hidrogénio e Azoto;

TGA - Análise Termogravimétrica;

GA - Gasóleo de Aquecimento;

IVA - Imposto sobre o Valor Acrescentado.

Nomenclatura:

A – Área(m^2);

F - Força (N ou $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$);

μ - Viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$);

$\dot{\gamma}$ - Taxa de Deformação (s^{-1});

τ - Tensão de Corte (Pa , N/m^2 , $\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}^2$);

V_1 - Velocidade 1 (m/s);

V_2 - Velocidade 2(m/s);

$\frac{dv}{dx}$ - Gradiente de Velocidade;

d_{10} - Diâmetro abaixo do qual se encontra 10% (em volume) da população das partículas (μm);

d_{50} - Diâmetro abaixo do qual se encontra metade (em volume) da população das partículas (μm);

d_{90} - Diâmetro abaixo do qual se encontra 90% (em volume) da população das partículas (μm);

%M - Teor de Humidade (*Moisture*);

%MV - Teor de Materiais Voláteis;

%A - Teor em Cinzas (*Ashes*);

%C_f - Teor em Carbono Fixo;

PCS - Poder Calorífico Superior (MJ/kg);

PCI - Poder Calorífico Inferior (MJ/kg);

$q_{V,gr}$ – poder calorífico superior a volume constante (*gross calorific value at constant volume, J/g*);

ε – Capacidade calorífica do calorímetro (cal/°C);

θ – Aumento de temperatura corrigido (°C);

Q_{fio} – contribuição de calor relativa à combustão do rastilho (cal);

$Q_{N,S}$ – contribuição de calor relativa à formação de HNO₃ e formação de H₂SO₄ (cal);

V_{NaOH} – Volume de NaOH gasto na titulação da solução de lavagem da bomba (ml);

m_1 – massa de amostra (g)

$Q_{S,add}$ – contribuição adicional relativa à decomposição de H₂SO₄ (aq) em SO₂ (g), H₂O (l) e O₂ (g), (cal);

$w(S)$ – teor de enxofre como determinado, *as determined* (%m/m);

$q_{p,net,d}$ – poder calorífico inferior a pressão constante em base seca (*net calorific value at constant pressure, dry basis, J/g*);

$q_{V,gr,d}$ – poder calorífico superior a volume constante em base seca (*gross calorific value at constant volume, dry basis, J/g*);

$q_{V,gr,d}$ – poder calorífico superior a volume constante em base seca (*gross calorific value at constant volume, dry basis, J/g*);

$q_{V,gr}$ – poder calorífico superior a volume constante como determinado calculado anteriormente (*gross calorific value at constant volume, J/g*),

M_{ad} – teor de humidade da amostra analisada (*moisture content as determined, % m/m*);

$w(H)_d$ – teor de hidrogénio em base seca (%m/m);

$w(N)_d$ – teor de azoto em base seca (%m/m);

$w(O)_d$ – teor de oxigénio em base seca (%m/m);

$w(C)_d$ – teor de carbono em base seca (%m/m);

$w(S)_d$ – teor de enxofre em base seca (%m/m);

$w(Cl)_d$ – teor de cloro em base seca (%m/m);

$w(A)_d$ – teor de cinzas em base seca (%m/m);

$q_{p,net,Mar}$ – poder calorífico inferior a pressão constante da amostra analisada (*net calorific value at constant pressure, as received, J/g*);

$q_{p,net,d}$ – poder calorífico inferior a pressão constante em base seca calculado anteriormente (*net calorific value at constant pressure, dry basis, J/g*);

M_{ar} – teor de humidade da amostra original (*moisture content as received, % m/m*).

Símbolos químicos e fórmulas químicas

SO₂ - Dióxido de Enxofre;

H₂ - Molécula de Hidrogénio;

CO₂ - Dióxido de Carbono;

CO - Monóxido de Carbono;

H₂O - Água,

HCOOH - Ácido Fórmico;

CH₃COOH - Ácido Acético;

CH₄ - Metano;

HCHO - Formaldeído;

NO₂ - Óxido Nitroso;

ZrO₂ - Óxido de Zircónio;

HNO₃ - Ácido Nítrico;

H₂O₂ - Peróxido de Hidrogénio;

HF - Ácido Fluorídrico;

H₃BO₃ - Ácido Bórico;

C - Carbono;

H - Hidrogénio;

N - Azoto, Nitrogénio;

NO_x - Óxidos de Nitrogénio;

NaOH - Hidróxido de Sódio;

SO₃ - Trióxido de Enxofre;

H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico;

Cl - Cloro;

S - Enxofre;

1 Introdução

1.1 Contextualização e interesse do tema

A procura por novas fontes de energia é uma preocupação cada vez maior nos dias de hoje.

O carvão é um combustível primário que durante anos foi utilizado para gerar energia eléctrica e calor. Com a descoberta dos combustíveis líquidos derivados do petróleo desenvolveram-se motores de maior potência. Como o transporte dos combustíveis líquidos era mais fácil, o carvão foi sendo rapidamente substituído pelo petróleo.

A crise crescente do petróleo, o preço elevado e a escassez de recursos energéticos, levaram à investigação de novas formas de utilizar o carvão como fonte de energia. Porém, o manuseamento, transporte e armazenamento do carvão são os maiores obstáculos à sua utilização no estado sólido, havendo risco de combustão espontânea. Estas dificuldades estimularam investigações no sentido de encontrar formas de utilizar o carvão no estado líquido.

O uso do carvão no estado líquido tem as vantagens: (i) pode ser armazenado, transportado, bombeado e utilizado como combustível alternativo ao petróleo em fornos ou caldeiras modificadas adequadamente, sem comprometer a eficiência energética; (ii) embora seja uma fonte de energia não-renovável, as suas reservas são bastante abundantes, ao contrário das do petróleo; (iii) é um combustível mais económico relativamente ao petróleo; (iv) redução das emissões gasosas de CO₂ e SO₂ e, conseqüentemente, do efeito de estufa e da formação de chuvas ácidas; (v) reduz a quantidade de pó resultante do seu manuseamento e transporte; (vi) reduz o perigo de combustão espontânea.

Pode-se produzir carvão líquido por liquefacção directa, indirecta e através da preparação de suspensões de carvão-solvente. Estes solventes podem ser a água, óleos ou outros solventes orgânicos, com ou sem a adição de agentes superficialmente activos (*surfactants*). De acordo com a natureza do meio de dispersão, as suspensões, na terminologia inglesa, são designadas por *Coal-Water-Slurries* (CWS), *Coal-Oil-Slurries* (COS) ou, no caso do metanol, de *Coal-Methanol-Slurries* (CMS). A obtenção de um combustível líquido a partir de suspensões de carvão é um processo mais simples do que a liquefacção e é economicamente mais viável.

Recentemente, as CWS têm sido objecto de estudo em vários países cujas reservas de carvão mineral são abundantes e/ou que precisam de encontrar soluções para reduzir o impacto ambiental.

A informação disponível acerca das suspensões de carvão, refere-se a estudos em que se utilizaram diferentes tipos de carvão mineral, tendo-se obtido resultados distintos para cada tipo. Na bibliografia disponível não foi encontrado qualquer referência relativa à preparação de suspensões de carvão vegetal [*Charcoal Water Slurries* (ChWS), *Charcoal Oil Slurries* (ChOS)]. O presente estudo, como o título indica, visa a obtenção de um combustível preparado à base de carvão vegetal (biocombustível) produzido industrialmente. Trata-se assim de um estudo inovador e com riscos associados no que concerne ao alcance dos objectivos almejados. Contudo, o seu potencial energético e as vantagens associadas justificam os riscos envolvidos.

1.2 Objectivos

O principal objectivo deste estudo é desenvolver um fluido biocombustível à base de carvão vegetal industrial, através da moagem e dispersão das suas partículas num líquido adequado com a ajuda de agentes dispersantes.

Pretende-se, especificamente: (i) investigar a aptidão de partículas de carvão vegetal para a dispersão (preferencialmente em meio aquoso, mas eventualmente em solventes alternativos); (ii) avaliar a qualidade da dispersão na presença de alguns agentes superficialmente activos (tensioactivos/dispersantes); (iii) seleccionar os agentes de dispersão mais eficazes que permitam maximizar a concentração de sólidos; (iv) estudar os efeitos da sua adição controlada no comportamento reológico de suspensões.

O objectivo último é obter um fluido combustível, com elevada concentração de carvão e, consequentemente, elevado poder calorífico. Este combustível deve ter baixa viscosidade e ser estável, para que possa ser usado como alternativa ao petróleo.

1.3 Organização do documento

O capítulo 1 consiste na parte introdutória do trabalho. Inicialmente faz-se uma breve contextualização e interesse do tema perante a actualidade. Seguidamente são estabelecidos os principais objectivos deste estudo e por último descreve-se a forma como a informação está organizada ao longo da dissertação.

No capítulo 2 é realizada uma pesquisa bibliográfica e a sua análise de forma a adquirir um conhecimento geral acerca do tema. Começa-se por fazer a distinção entre carvão mineral e carvão vegetal, classificando-os quanto ao grupo de energia a que pertencem (renovável ou não renovável), apontando as principais características que definem cada um deles e a sua contribuição para o impacto ambiental quando queimado. Posteriormente referem-se as limitações do uso do carvão no estado sólido, as vantagens da sua utilização no estado líquido e os diferentes métodos de o liquefazer. São apresentadas as suspensões de carvão-solvente e os diferentes meios líquidos dispersantes nos quais se pode suspender o carvão - água, óleo ou solvente orgânico. Finalmente fala-se nas aplicações práticas e nos principais mercados para estas suspensões.

No capítulo 3 refere-se a metodologia da investigação, a importância do conhecimento do comportamento reológico das suspensões de carvão vegetal e os princípios básicos em que assenta a reologia das suspensões. Enunciam-se e descrevem-se também os métodos utilizados na caracterização das amostras de carvão vegetal, bem como na preparação das amostras.

O capítulo 4 apresenta o procedimento experimental realizado na preparação das suspensões de carvão vegetal-solvente.

No capítulo 5 apresentam-se, numa primeira fase, as características dos carvões vegetais utilizados na preparação das suspensões de carvão vegetal-água, ChWS, e avaliam-se os resultados obtidos para essas suspensões. Numa segunda fase, o estudo foca-se nas suspensões de carvão vegetal-óleo e discutem-se os resultados obtidos para estas últimas.

Por fim, o capítulo 6 é a conclusão, onde também são referidas as dificuldades encontradas durante este trabalho, bem como alguns trabalhos previstos num futuro próximo.

2 Estado da arte

2.1 O Carvão como fonte de energia

Desde o tempo dos nossos antepassados que há uma busca incessante por novas fontes de energia. Esta procura é fomentada, essencialmente, por questões económicas, ambientais e pela disponibilidade dos recursos energéticos.

As fontes de energia podem ser divididas em dois grupos: energia renovável e energia não renovável.

A energia renovável é aquela que vem dos recursos naturais como o sol, vento, chuva, marés e energia geotérmica (obtida a partir do calor proveniente do interior da terra) que são recursos naturais e não se esgotam. Estima-se que as energias renováveis representem, actualmente, 19% do consumo energético mundial e que este consumo tenda a aumentar. Como exemplos de energias renováveis temos a energia hidráulica, a energia eólica, a energia solar, energia maremotriz, energia geotérmica, energia do hidrogénio e a biomassa (1). A biomassa é um recurso renovável derivado da matéria orgânica - vegetal ou animal - utilizada para gerar energia. Os combustíveis provenientes da biomassa são denominados biocombustíveis. O carvão vegetal é um exemplo de um biocombustível.

A energia não renovável é aquela cujas reservas são limitadas. Este tipo de energia também deriva de recursos naturais mas não consegue ser reposta à mesma velocidade que é consumida. Os combustíveis fósseis são exemplos dessas energias (o carvão mineral, o gás natural e o petróleo). Embora os combustíveis fósseis também sejam derivados da vida vegetal, como é o caso do carvão mineral, e da vida animal, no caso do petróleo e do gás natural, não são considerados recursos renováveis pois necessitam de várias transformações, levando milhões de anos para se renovarem (2).

O presente estudo fica melhor explicado ao fazer-se a distinção entre as características mais específicas dos carvões de origem mineral e vegetal.

2.1.1 Carvão mineral

O carvão mineral é uma rocha sedimentar orgânica que contém quantidades variáveis de carbono, hidrogénio, nitrogénio, oxigénio e enxofre, bem como pequenas quantidades de outros elementos, incluindo matéria mineral.

O carvão é uma rocha carbonácea sólida, quebradiça e combustível, formada pela decomposição e alteração da vegetação por compactação, temperatura e pressão. A sua cor varia do castanho ao preto e é, geralmente, estratificado. A fonte de vegetação é frequentemente plantas de baixo porte e musgo, mas alguns carvões contêm quantidades significativas de materiais provenientes dos primeiros sinais de arborização.



Figura 2.1 - Carvão mineral

As plantas que eventualmente formaram o carvão foram compactadas, endurecidas, quimicamente alteradas, tendo sofrido metamorfoses por efeito do calor e pressão ao longo do tempo (3).

Suspeita-se que o carvão foi formado a partir de plantas pré-históricas que cresceram em ecossistemas pantanosos. Quando essas plantas morreram, a sua biomassa foi depositada em ambientes aquáticos anaeróbicos, onde os baixos níveis de oxigénio impediram a sua oxidação (apodrecimento e consequente libertação de dióxido de carbono). Sucessivas gerações deste crescimento e morte das plantas formaram depósitos profundos de matéria orgânica não oxidada, que foram posteriormente cobertos por sedimentos e compactados em depósitos carboníferos estratificados.

Os carvões minerais são classificados de acordo com as suas propriedades em várias categorias distintas que incluem:

A **antracite** ou **carvão duro**, a mais alta classe de carvão, é usada principalmente para aquecimento residencial e comercial. É dura, frágil, de cor preta brilhante, com uma percentagem elevada de carbono fixo e uma baixa percentagem de matéria volátil. O teor de humidade da antracite recém-extraída é, geralmente, inferior a 15 wt.%. O seu poder calorífico varia de 23,2-29,5 MJ/kg em base seca.

A **hulha** ou **carvão betuminoso** é um carvão denso, preto ou castanho-escuro, com faixas bem definidas de material brilhante e opaco. É utilizada principalmente como combustível, produzindo vapor que gera energia eléctrica. Em quantidades substanciais é também utilizada como fonte de calor e energia e também para a produção de coque. O teor de humidade do carvão betuminoso é geralmente inferior a 20 wt.%. O poder calorífico da Hulha varia de 24,4 a 32,6 MJ/ kg em base seca.

O carvão **sub-betuminoso**, cujas propriedades variam entre as da lenhite e do carvão betuminoso, é utilizado principalmente como combustível para a produção de vapor gerando energia eléctrica. Pode ter forma achatada e as suas propriedades variam do macio e quebradiço no limite inferior do *rank* para o preto, brilhante e relativamente forte no limite superior (quando as propriedades são semelhantes às do carvão betuminoso). O carvão sub-betuminoso contém 20

a 30 wt.% de humidade inerente em peso e o seu poder calorífico varia de 19,3 a 24,4 MJ/ kg em base seca.

A **lenhite** é a classe mais baixa de carvão, muitas vezes referida como o carvão castanho, usada quase exclusivamente como combustível para geração de energia eléctrica. É preta acastanhada e tem um teor de humidade elevada, por vezes tão elevada como 45 wt.%. O poder calorífico da lenhite é inferior a 19,3 MJ/ kg em base seca (3) (4).

A **turfa** é um combustível orgânico formado pela acumulação e decomposição parcial de matéria vegetal. A deposição da turfa é o primeiro passo na formação de carvão mineral e tem importância industrial em zonas como a Irlanda e Finlândia.

A tabela seguinte, simplifica esta classificação:

Classe do Carvão	Teor em Carbono Fixo (base seca) (wt.%)	Teor em Materiais Voláteis (base seca) (wt.%)	Teor em Humidade (wt.%)	Poder Calorífico Superior (base seca) (MJ/kg)
Antracite	86–98	2–14	<15	23,2–29,5
Betuminoso	69–86	14–31	<20	24,4–32,6
Sub-betuminoso	<69	>31	20–30	19,3–24,4
Lenhite			30–45	14,3–19,3

Tabela 2.1 - Classificação do carvão mineral e suas características

O carvão é um combustível fóssil, não renovável e é extraído do solo através de mineração, sendo encontrado em todos os continentes. As reservas de carvão do mundo ultrapassam 1 trilião de toneladas. No entanto, as maiores reservas encontram-se nos Estados Unidos, na ex-União Soviética e na China. Os Estados Unidos e a ex-União Soviética, têm cerca de 23%, cada um, das reservas mundiais enquanto a China tem cerca de 11%.

Quando o carvão é utilizado na geração de energia eléctrica, o calor é usado para produzir vapor, que é então utilizado para accionar geradores de turbina. Aproximadamente 40% da produção actual de electricidade é alimentada por carvão, e o total de depósitos são suficientes para, pelo menos, 300 anos de uso.

O carvão é constituído por mais de 50 wt.% e mais de 70 vol.% de material carbonáceo. É utilizado principalmente como combustível sólido para produzir calor pela queima. Produz dióxido de carbono, que contribui para o efeito de estufa e para o aquecimento global, e dióxido de enxofre que, conseqüentemente, produz ácido sulfúrico, o qual é responsável pela formação de chuvas ácidas (3).

Para além dos elementos principais (carbono, hidrogénio, nitrogénio, oxigénio e enxofre), o carvão contém vestígios de arsénio e mercúrio, que são perigosos quando libertados para o meio ambiente. O carvão também contém níveis baixos de urânio e tório e outros isótopos radioactivos, cuja libertação no meio ambiente pode levar à contaminação radioactiva. Embora o carvão

contenha apenas vestígios destas substâncias, quando uma grande quantidade de carvão é queimada ocorre libertação em quantidades significativas (3).

Por questões ambientais tem-se vindo a substituir o uso de carvão mineral pelo carvão vegetal que é considerado um biocombustível limpo e renovável. No entanto, também a queima do carvão vegetal tem os seus inconvenientes ambientais, como será abordado neste estudo, na secção seguinte.

2.1.2 Carvão vegetal

O carvão vegetal é o produto sólido obtido através da carbonização da madeira. As suas características e qualidade dependem das técnicas utilizadas para o produzir e do uso para o qual se destina.



Figura 2.2 - Carvão vegetal.

Muito antes de ser utilizado como combustível, o carvão vegetal foi usado para desenho. Foram encontradas pinturas rupestres feitas com carvão vegetal datadas de 30.000 anos ac. Provavelmente, este carvão era carbonizado, ou seja, produto de um incêndio e não produzido intencionalmente. Foi nas idades do bronze e do ferro, há cerca de 5500 anos, que se começou a usar o carvão vegetal como combustível. A madeira não fornecia a temperatura necessária para a fusão e redução dos metais, nem para os trabalhar, pelo que se encontrou no carvão vegetal um meio para o fazer. Primeiro o Cobre na Idade do Bronze em 3000 ac e depois o Ferro em 1200 ac (5).

Há registos de que os Egípcios também tenham utilizado o carvão vegetal na produção de vidro e cerâmica. No entanto, este povo deu também outras finalidades ao carvão vegetal usando-o na purificação de óleos e para fins medicinais. O ácido pirolenhoso, um subproduto da produção de carvão era essencial no processo de embalsamento (6).

Já os Romanos, utilizavam o *tar* na construção naval. Da queima da madeira, resulta o carvão e os materiais voláteis. Parte destes materiais voláteis podem ser condensados obtendo-se um líquido negro, viscoso, muito semelhante ao alcatrão, denominado *tar*.

O carvão vegetal foi também muito utilizado na segunda guerra mundial para a remoção de gases tóxicos. Como é muito poroso, tem uma capacidade elevada de absorção deste tipo de gases.

Apesar de o carvão vegetal datar de há muitos mil anos, só muito recentemente é que se começou a encará-lo como uma boa fonte de energia alternativa ao carvão mineral e até mesmo ao petróleo e ao gás natural.

A produção de carvão vegetal envolve a queima das matérias-primas numa atmosfera livre de oxigénio (ou ar) - Pirólise. O mais antigo método de produção de carvão vegetal foi, provavelmente, num forno cavado na terra, posicionado na floresta, perto do ponto de recolha da madeira. Este tipo de forno envolvia a construção de um poço pouco profundo, ao longo do qual se empilhava a madeira, daí a designação de *Pit Kiln*. A pilha de madeira era completamente coberta com vegetação, palha e terra de modo a fazer uma vedação hermética em torno da madeira. Acendia-se a madeira e a queima progredia de uma extremidade do poço para a outra, um processo que levava cerca de 10 a 15 dias (5).



Figura 2.3 - Primeiro forno de queima de carvão vegetal, *Pit Kiln*.

Outros desenvolvimentos levaram a outros fornos, tendo o *Forest Kiln* sido um dos primeiros a ser desenvolvido. Este forno, já não é utilizado nos dias de hoje e pode ser visto na Inglaterra apenas nas demonstrações dum antigo ofício (6).

O carvoeiro preparava a queima cuidadosamente, atendendo aos conhecimentos que lhe tinham sido transmitidos e à sua experiência. A escolha do local onde iria ser construído o forno era importante. O solo deveria ser pouco argiloso pois um solo desta natureza, por ser frio, iria prolongar o tempo de queima. Um solo de natureza mais quente, por sua vez, iria absorver a humidade e reter os líquidos libertados pela madeira durante a queima. Se no local já tivessem ocorrido queimas anteriormente, melhor seria a qualidade do solo (6).

A madeira era cortada em toros de 1–1,25 m de comprimento e, no máximo, 150 mm de espessura. Seguidamente eram colocados a secar, em pilha, por cerca de seis meses, sendo depois

dispostos em círculo perto do sítio onde iria ser construído o forno. Os toros eram divididos segundo o tamanho de modo uniformizar a construção do forno. Uma estaca era colocada no centro com uma corda presa a esta, para marcar a circunferência (Figura 2.4 b)). A lenha era disposta em torno da estaca, que servia de eixo central e de chaminé. Depois da primeira camada de lenha estar completa, retirava-se a estaca e colocava-se outra mais afiada no seu lugar. Completavam-se em seguida as camadas de lenha conforme a Figura 2.4, cobriam-se com terra e vegetação de modo a cortar a passagem do ar, e retirava-se a estaca. Iniciava-se a queima despejando vários baldes de brasas pela chaminé, que era imediatamente fechada com a mesma estaca. O fornecimento de ar à pilha de madeira era controlado, garantindo que quaisquer aberturas na cobertura de terra eram tapadas e abrindo ou fechando os respiradouros construídos na base da pilha de lenha. Durante a queima, o carvoeiro deveria permanecer junto do forno, para que a quantidade de carvão vegetal produzida fosse a maior possível e para que a madeira não fosse reduzida a cinzas. Isto obrigava à construção de abrigos junto destes fornos para que o carvoeiro pudesse viver junto do forno durante o tempo de queima. Este processo de produção de carvão poderia levar cerca de 10 dias (5) (6).

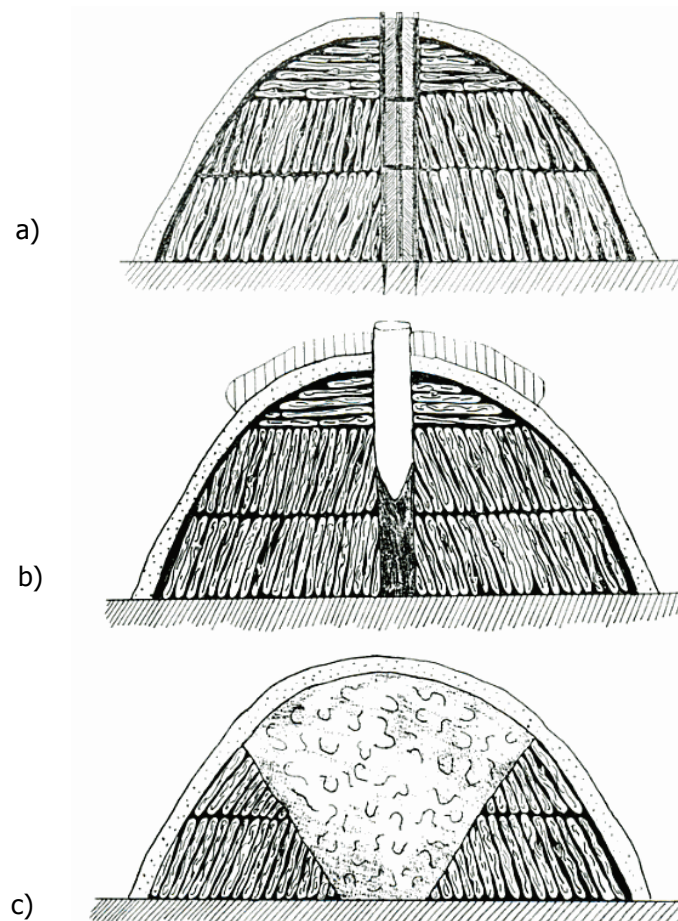


Figura 2.4 - Esquema representativo da secção transversal de um forno *Forest Kiln*. a) Esquema geral; b) Marcação do eixo central com estaca e corda; c) Progresso da combustão num forno *Forest Kiln*.

Durante o processo de carbonização, a pilha de madeira contrai em tamanho, pois há eliminação dos materiais voláteis. O rendimento médio da produção do carvão vegetal, a partir deste tipo de forno, é de cerca de 35 a 45% do volume original, dependendo das condições de operação e do tipo de madeira (5).

Uma desvantagem deste método de produção de carvão vegetal era ter que se queimar uma grande quantidade de matéria-prima para produzir as brasas que dão início ao processo de carbonização.

Ao longo do tempo, foram efectuadas melhorias nos fornos tradicionais- *Pit Kiln* e *Forest Kiln*- que envolveram a construção de estruturas de tijolos e, mais recentemente, de metal. Isto originou outro problema, que era o de transporte de grandes quantidades de madeira, da floresta até ao local da queima.

Inicialmente, substituiu-se o *Forest Kiln* por um forno cuja base era feita em tijolo, com uma estrutura semelhante ao *Forest Kiln*, em que o *tar* e o ácido pirolenhoso poderiam ser colectados e reaproveitados. Mais tarde, foram construídos fornos em tijolo em forma de abóbada os quais foram substituídos por réplicas em ferro fundido, onde a madeira já era carbonizada num cilindro, separado do combustível, utilizado para fornecer calor ao processo. Este sistema consistia numa fornalha inserida numa câmara construída em tijolo, mantendo-a, deste modo, quente. Separadamente, existia um cilindro de ferro fundido, onde era colocada a madeira, que era substituído rapidamente quando a carbonização estivesse completa, economizando tempo e energia térmica. Um grande número de diferentes desenhos foram produzidos usando este princípio básico de *design*, introduzindo algumas alterações que permitiram recolher o *tar*, o ácido pirolenhoso e os restantes gases resultantes do processo de queima de madeira (5).



Figura 2.5 - Sistema de transporte sobre carris.

Durante os séculos XIX e XX, foram construídas outras instalações fabris para produzir maiores quantidades de carvão vegetal. Nesta altura, a madeira e os produtos finais resultantes da carbonização eram transportados em vagões que se deslocavam sobre carris género caminho-de-ferro (Figura 2.5). Em alguns projectos, os gases produzidos pela carbonização de madeira eram reintroduzidos directamente na fornalha (Figura 2.6), reduzindo a quantidade de combustível necessária. Um grande sistema de tratamento dos subprodutos do processo de carbonização também foi desenvolvido de acordo com o esquema apresentado na Figura 2.7.

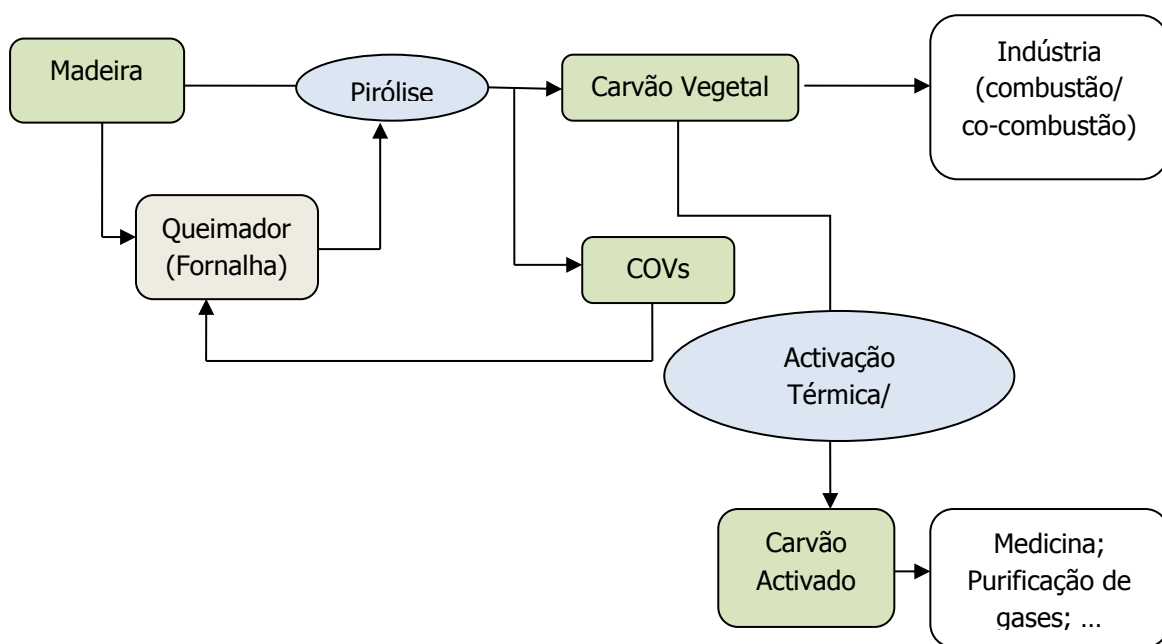


Figura 2.6 - Esquema representativo do processo de produção do carvão vegetal, utilizando um sistema de recuperação dos compostos orgânicos voláteis (COVs), reduzindo o consumo energético.

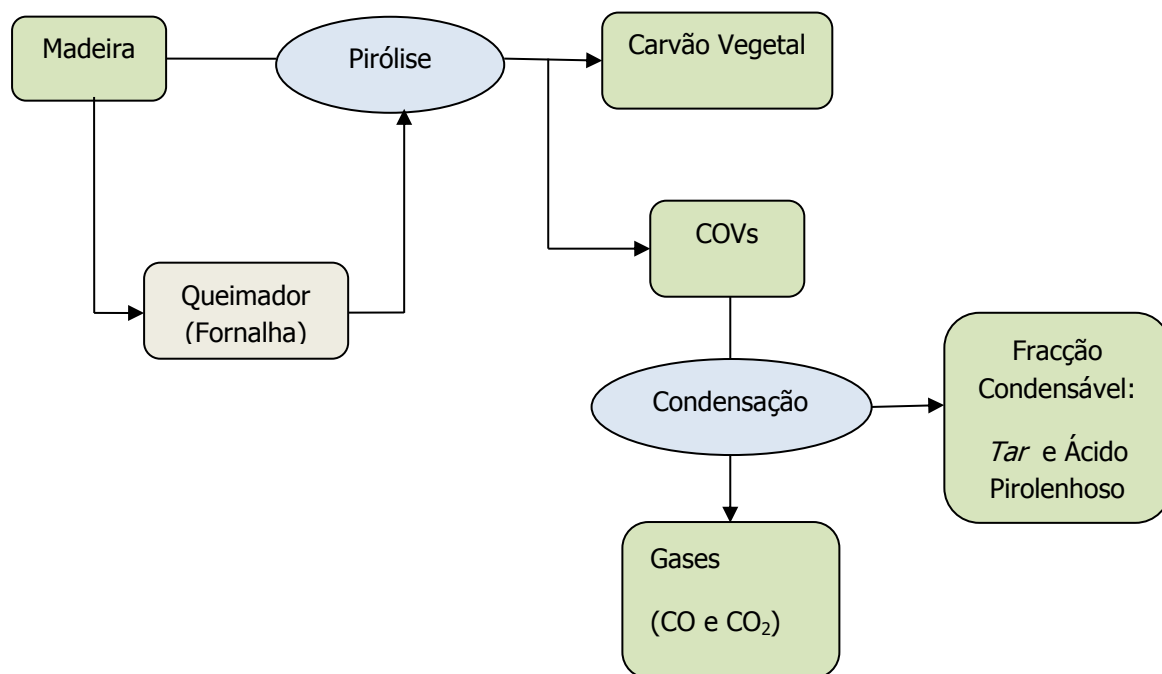


Figura 2.7 - Esquema representativo do processo de produção do carvão vegetal, utilizando um sistema de tratamento de subprodutos.

Como já foi dito, a acção do calor sobre a madeira ou uma biomassa lenhino-celulósica, em atmosfera e temperatura controladas, produz carvão vegetal e materiais voláteis. Dos materiais voláteis, se condensados, resulta o ácido pirolenhoso e o *tar*. O ácido pirolenhoso é uma solução aquosa de ácidos acético (CH_3COOH) e fórmico (HCOOH), metanol, além de outros constituintes em menor quantidade. Os gases que não são condensáveis consistem em compostos gasosos de carbono (monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e C_nH_m) e azoto (N_2).

A qualidade do carvão vegetal depende da temperatura de carbonização e do tipo de biomassa utilizada para o produzir. No que respeita à temperatura, a cerca de 200°C ocorre a secagem da madeira, libertando-se, essencialmente, água (H_2O). É um processo endotérmico. A cerca de 280°C , o processo ainda é endotérmico e continua a ser libertada água, bem como, CO , CO_2 , ácido fórmico e ácido acético, ou seja, produtos com maior poder calorífico. A 500°C , o processo torna-se exotérmico e auto-sustentável, i.e., deixa de ser necessário fornecer energia para que ocorra. Liberta-se CO , CH_4 (metano), CH_3COOH , H_2 (hidrogénio) e *tar*, entre outros. Forma-se o resíduo da pirólise, o carvão vegetal. Temperaturas acima dos 500°C são indesejáveis ao processo, pois a água e o CO_2 reagem com o carvão, produzindo CO , H_2 e formaldeído (HCHO), e, conseqüentemente, diminuem o rendimento do processo de produção do carvão vegetal (7).

O carvão vegetal também pode ser activado. O carvão activado caracteriza-se por ser muito poroso e ter uma grande área superficial.

A produção de carvão activado implica a queima de determinados tipos de madeira, como restos de cortiça e cascas de côco, polímeros ou carvão a uma temperatura de 800 a 1000°C , em atmosfera redutora. Esta queima deve ser controlada, de modo a que não seja total, mantendo, deste modo, a porosidade dos materiais que lhe deram origem e aumentando a porosidade relativamente ao carvão vegetal. É, por isso, um excelente purificador da água e do ar pois retém nos seus poros impurezas e elementos poluentes. É muito utilizado nas indústrias química, farmacêutica, alimentar, na elaboração de filtros para tratamento de efluentes e gases tóxicos industriais e para fins medicinais (8).

Na medicina, o carvão activado é utilizado para prevenir ou tratar diversos males, como envenenamento, intoxicações alimentares ou medicamentosas e problemas relacionados com o sistema gastrointestinal. É também eficaz na regeneração óssea e tratamento da osteoporose, *stress*, tumores e úlceras (8).

Em seguida, apresenta-se um esquema simplificativo das aplicações mais comuns do carvão vegetal:



Figura 2.8 - Aplicações do carvão vegetal.

Na Tabela 2.2, em baixo, apresenta-se uma Análise termogravimétrica (ATG) feita a um carvão vegetal. É de salientar a proximidade deste carvão vegetal ao carvão betuminoso (ver Tabela 2.1).

Composição	Teor de Humidade, como recebido (wt.%)	Teor em Cinzas, base seca (wt.%)	Teor em Materiais Voláteis, base seca (wt.%)	Teor em Carbono Fixo, base seca (wt.%)	Poder Calorífico Superior, base seca (MJ/kg)
Carvão Vegetal	4	6	13	70-75	32,1

Tabela 2.2 - Análise termogravimétrica de um carvão vegetal.

Em resumo, carvão vegetal é uma energia renovável, logo o uso deste biocombustível traz vantagens relativamente ao uso do carvão mineral e do petróleo. Economicamente, este combustível é também atractivo pois é de baixo custo, relativamente aos combustíveis fósseis.

A queima do carvão vegetal é limpa e, por isso, as emissões gasosas de CO₂ e SO₂ para o meio ambiente são consideravelmente menores do que as emissões provenientes da combustão das energias não renováveis (petróleo, carvão mineral e gás natural), contribuindo para a redução do efeito de estufa, aquecimento global e chuvas ácidas.

No entanto, a produção de carvão vegetal a partir da madeira, é a principal causa do desflorestamento, o que é prejudicial ao ambiente. Para colmatar este problema, devem plantar-se

árvores que sirvam, especificamente, de matéria-prima para a produção de carvão vegetal. A empresa interessada neste projecto faz parte de um grupo de empresas que tem este tipo de preocupações, nomeadamente, a plantação de grandes áreas de pinhal, a sua exploração para a produção de resina e, finalmente, o seu abate para a produção de carvão vegetal. É de salientar que a plantação, recolha e transporte destas matérias-primas vai originar postos de trabalho, bem como a própria indústria de produção de carvão, evidenciando-se assim uma vantagem socioeconómica.

2.2 Combustíveis a partir de carvão

O carvão é um material química e fisicamente complexo, heterogéneo e que consiste em dois sistemas de fases, orgânica e inorgânica. É um combustível primário, que durante anos foi utilizado no estado sólido para gerar energia eléctrica e calor, domésticos e industriais. Era o combustível mais utilizado no mundo até à II Guerra Mundial. A descoberta dos combustíveis derivados do petróleo permitiu o desenvolvimento de motores de maior potência, o que fez com que o uso de carvão fosse paulatinamente substituído pelo petróleo. A crise crescente do petróleo, o preço elevado e escassez de recursos energéticos motivaram a investigação de novas formas de voltar a substituir o petróleo pelo carvão ou de encontrar outros combustíveis que lhe possam fazer frente.

Um outro factor que leva à procura de um "novo" combustível é a questão ambiental. Numa altura em que os cuidados com o ambiente são cada vez maiores e em que o aquecimento global, a redução do efeito de estufa e das chuvas ácidas são uma preocupação constante, surge a possibilidade de utilizar o carvão vegetal como combustível alternativo aos combustíveis fósseis. De facto, as emissões de CO₂ e SO₂ resultantes da produção e queima do carvão vegetal são muito menos prejudiciais ao meio ambiente. Como se referiu anteriormente, o carvão vegetal é um combustível renovável enquanto o carvão mineral e o petróleo são recursos naturais que começam a escassear. Por este motivo, é também um combustível muito mais económico, já que a actual procura pelo petróleo e a escassez deste recurso natural está a provocar um aumento exagerado dos preços dos combustíveis da gasolina e do gasóleo.

Comparativamente com os combustíveis líquidos, o uso de carvão no estado sólido limita as suas aplicações práticas e disponibilidade. A conversão de carvão no estado sólido para sistemas fluidos à base de carvão iria torná-lo mais atractivo, pois as emissões gasosas para a atmosfera iriam diminuir, bem como a quantidade de pó derivado do seu manuseamento e transporte. Com o carvão no estado líquido, deixaria de haver perigo de combustão espontânea, simplificando-se, deste modo, o seu armazenamento e deslocação. A eficiência térmica iria aumentar aproximando-se à do petróleo ou à do gás. O carvão no estado líquido pode ser armazenado, transportado bombeado e utilizado como combustível alternativo ao petróleo e ao gás, em fornos ou caldeiras alterados adequadamente.

2.2.1 Conversão termoquímica de carvão

A produção de fluidos combustíveis a partir do carvão pode ser feita através de liquefacção directa ou indirecta. A liquefacção directa é um processo recente, em que se transforma o carvão sólido em líquido, com a aplicação de solventes ou catalisadores a alta pressão (200 a 690 bar) e temperatura (450 a 500°C) (9). É um processo sofisticado e caro. A liquefacção indirecta consiste na gasificação do carvão de modo a obter uma mistura de CO₂ e H₂. Estes gases sofrem uma conversão catalítica transformando-se em hidrocarbonetos, através do processo de Fischer-Tropsch. Este processo começou a ser utilizado na Alemanha, durante a II Guerra Mundial, para produzir combustíveis sintéticos em substituição do petróleo, pois a Alemanha era um país pobre em petróleo e muito rico em reservas de carvão (10) (11).

2.2.2 Carvão no estado líquido

Outra forma de obter fluidos combustíveis à base de carvão, e que tem sido objecto de estudos recentes, é a preparação de suspensões de carvão (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19). As suspensões de combustíveis à base de carvão podem ser preparadas de diversas formas, dependendo do solvente. Assim, temos as suspensões de carvão- água (CWS - *Coal Water Slurry*), suspensões de carvão-óleo (COS - *Coal Oil Slurry*), suspensões de carvão-óleo-água (COWS - *Coal Oil Water Slurry*), suspensões de carvão-solventes orgânicos (CMS - *Coal Metanol Slurry*, por exemplo) e as suspensões de carvão-solvente orgânico-água (CMWS - *Coal Metanol Water Slurry*). De todos estes tipos, as CWS são consideradas as mais viáveis economicamente e, por isso, com maior potencial de serem comercializadas (12).

As CWS são misturas de carvão pulverizado e água com ou sem aditivos de dispersão (agentes superficialmente activos e/ou estabilizantes) caracterizadas por viscosidades relativamente elevadas, dependentes da concentração em sólidos e outras variáveis do processo.

Em finais dos anos 50, a União Soviética começou a desenvolver novas formas de utilizar suspensões de carvão para produzir energia, visando resolver dois grandes problemas: o transporte do carvão das minas até aos consumidores, que era difícil e caro; e o da combustão do carvão, que era prejudicial ao ambiente. De facto, a combustão do carvão na forma de CWS reduz as emissões de NO_x, já que a água diminui e temperatura da chama e, conseqüentemente, a formação destes compostos. Os resultados das experiências realizadas foram satisfatórios.

Entre 1989 e 1993, as CWS produzidas através da moagem e mistura do carvão com água num moinho de bolas, foram transportadas de Belovo até Novosibirsk, na Sibéria, ao longo de uma distância de 262 km. Para o efeito, foram construídas três estações de bombeamento intermediárias. A combustão das CWS em Novosibirsk confirmou as vantagens económicas e ambientais (13).

Entretanto, após a transição da União Soviética para Rússia, os preços do petróleo e do gás desceram muito e o projecto das CWS foi adiado. Só em 2004 é que estas investigações científicas foram retomadas no sentido de desenvolver um combustível pronto a ser comercializado (13) (14).

As CWS têm sido também objecto de estudo em vários outros países. Entre eles destacam-se os Estados Unidos da América, o Reino Unido, a Índia, a Austrália, a Nigéria, a China, ..., ou seja, países cujas reservas de carvão são abundantes e/ou que precisam urgentemente de encontrar um combustível líquido, alternativo ao petróleo, por questões económicas e ambientais.

O uso de CWS como combustíveis implica o seu transporte até locais de difícil acesso rodoviário, por isso surgiu a necessidade de construir condutas capazes de transportar as CWS até ao destino. Para dimensionar correctamente essas condutas é necessário conhecer o comportamento reológico destas suspensões.

Há vários factores que interferem no comportamento reológico das suspensões, tais como: a concentração de carvão da suspensão, que deve ser o mais elevada possível para que o poder calorífico superior (PCS) do combustível não fique comprometido; a quantidade de aditivos/estabilizantes adicionados, que influenciam a viscosidade (μ); o tipo de aditivos, iónicos (catiónicos/aniónicos) ou não iónicos; o tamanho de partículas e a sua distribuição granulométrica, que interferem na taxa de sedimentação e no empacotamento das partículas.

As partículas de carvão têm uma forma irregular. Numa partícula de carvão, a parte correspondente às cinzas, que é muito pequena, tem uma superfície hidrofílica enquanto a parte correspondente ao carvão puro é hidrofóbica. Sendo assim, as partículas de carvão têm uma afinidade com a água muito reduzida, o que resulta em CWS de baixa estabilidade. Com o uso de aditivos adequados, a afinidade entre as partículas de carvão e a água pode aumentar e a tensão interfacial sólido-líquido pode diminuir, justificando assim o seu uso nestas suspensões (12).

Os estudos efectuados permitiram concluir que é possível obter um fluido combustível preparado a partir do carvão mineral e que estas suspensões devem obedecer aos seguintes critérios: (i) a concentração de carvão da suspensão deverá variar entre 55-70 wt.%, uma vez que abaixo do limite inferior (concentrações < 55 wt.%) o poder calorífico do fluido fica muito comprometido; (ii) a % de aditivos/estabilizantes adicionados não deve ultrapassar 1 wt.% e deve ser tal que permita obter valores de viscosidade aparente (μ_A) entre 1000-1200 cP (1-1,2 Pa·s) a uma taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) medida a 100 rpm ou 100 s^{-1} ; (iii) o tamanho de partícula deverá ser menor que 250 μm (10) (11) (15) (16) (17).

Para além das CWS, tem sido estudada a possibilidade de preparar fluidos combustíveis a partir do carvão utilizando óleos como solventes. As COS têm vindo a ser investigadas desde há 100 anos.

Em geral, estas suspensões apresentam um comportamento não-newtoniano, pseudoplástico, excepto as suspensões com baixa concentração de carvão em que o comportamento é newtoniano (desde que o óleo também o seja). As propriedades reológicas das COS são altamente sensíveis à concentração do carvão, ou seja, há uma concentração crítica em que pequenos incrementos na concentração de carvão provocam um aumento muito acentuado da viscosidade. As propriedades reológicas das COS dependem também da distribuição do tamanho de partícula, do tipo de carvão, do tipo de óleo, e dos aditivos químicos (dispersantes) (9).

Verificou-se que COS ultrafinas (com 90% das partículas com tamanhos inferiores a 40 μm) e com uma concentração de carvão de 50 wt.% eram menos abrasivas e apresentavam melhores características de combustão, mas tinham custos de moagem mais elevados e a concentração máxima de carvão era limitada a 50 wt.% (9) (18).

Os óleos utilizados na preparação das COS são, geralmente, hidrofóbicos e apresentam uma boa compatibilidade com a superfície do carvão (19) (18) (10).

Relativamente aos solventes orgânicos, o uso de solventes orgânicos de baixa tensão superficial e com melhor afinidade para a superfície hidrofóbica do carvão tem sido considerado visando a substituição integral da água nas CWS (19).

Estes solventes deverão ser de elevada basicidade sendo mais compatíveis com a superfície do carvão, quebrando as ligações de hidrogénio do carvão, abrindo a sua estrutura e, conseqüentemente, aumentando a área superficial disponível para a combustão. O carvão, nestes solventes, pode inchar, o que resulta num aumento do volume aparente de sólidos, logo, num aumento da viscosidade (μ). Deste modo, a concentração de carvão nestes fluidos combustíveis é menor do que para as CWS (18). No entanto, esta diminuição da concentração de carvão não compromete o poder calorífico superior destes combustíveis, uma vez que o próprio meio dispersor contribui para a produção de calor. O aumento da área superficial do carvão disponível para a combustão através da quebra de ligações carbono-hidrogénio é um outro aspecto favorável no caso do uso de solventes orgânicos (19) (10).

Alguns estudos indicam que as COS e as suspensões de carvão preparadas a partir de solventes orgânicos poderão ter características de combustão melhores do que as CWS. É, no entanto, necessário ter em consideração a escolha do solvente: a sua natureza (hidrofílica ou hidrofóbica), o pH, a sua compatibilidade com a superfície do carvão; bem como o ponto de fulgor, que indica se o líquido é combustível e inflamável, e o ponto de ebulição, que indica o carácter volátil do solvente e a gama de temperaturas em que o fluido poderá ser mantido/armazenado (19) (10) (18).

O tipo de carvão interfere nas características finais dos combustíveis líquidos, ou seja, não se pode esperar que um fluido preparado com um determinado tipo de carvão mineral tenha o mesmo comportamento reológico que outro preparada com um tipo diferente. A informação disponível descreve estudos em que se utilizaram, essencialmente, carvões betuminosos e sub-betuminosos, tendo-se obtido resultados distintos para cada tipo (19).

Nenhum estudo referente à preparação de suspensões a partir de carvão vegetal foi encontrado na bibliografia disponível. O presente estudo tem como objectivo a obtenção de um combustível líquido preparado à base de carvão vegetal (biocombustível) produzido industrialmente. A falta de estudos específicos nesta área impediu uma previsão rigorosa dos resultados que iriam ser obtidos. Tratou-se assim de um estudo inovador, e com riscos associados no que concerne ao alcance dos objectivos almejados. Contudo, o seu potencial energético e as vantagens associadas (baixo custo do carvão vegetal, o reduzido impacto ambiental e o facto de este ser uma fonte de energia renovável) fazem desta investigação um passo na história dos combustíveis justificando, assim, os riscos envolvidos.

Neste estudo, numa primeira fase, prepararam-se suspensões de carvão vegetal-água, ChWS, as quais foram estudadas quanto ao seu comportamento reológico. A análise dos resultados ditou a necessidade de estudar combustíveis preparados com óleos (ChOS).

2.3 Aplicações práticas

Como o petróleo é uma fonte de energia não-renovável que se está a esgotar, os combustíveis líquidos preparados a partir do carvão estão a ganhar importância, já que este é muito mais barato e pode ser armazenado, transportado e queimado tal como o petróleo. Apesar de o carvão ser também uma fonte de energia não-renovável, as suas reservas mundiais são superiores às do petróleo, o que significa que o carvão e, conseqüentemente, as suspensões preparadas a partir deste vão estar disponíveis durante mais tempo. Como o carvão vegetal é uma fonte de energia renovável, a questão da disponibilidade não se coloca fazendo com que este combustível esteja situado na linha da frente, relativamente aos combustíveis derivados de fontes de energia não-renováveis.

Têm sido construídas algumas instalações fabris para produzir CWS. A Figura 2.9 mostra um exemplo de uma dessas instalações (20). Estas instalações consistem numa moagem do carvão até ao tamanho de partícula desejado, adição de dispersantes, e numa concentração de sólidos entre 55-70 wt.%. São construídas tendo alguns factores em consideração que no caso da fábrica apresentada na figura foram:

- 1- Controlo de tamanho de partícula- A distribuição do tamanho de partícula usada para preparar a suspensão é uma distribuição bimodal resultante da junção das partículas do hidrociclone (*underflow*) e da segunda moagem;
- 2- Controle do teor de água - A moagem e a selecção do tamanho de partículas, requer mais água do que o desejado para uma CWS, por isso, quando as partículas atingem o tamanho desejado faz-se uma filtragem para retirar a água em excesso;
- 3- Adição de dispersantes - Após a filtragem da água, a suspensão está muito viscosa. Os aditivos são adicionados num *pug mill*, para garantir a fluidez e a boa homogeneização da suspensão.

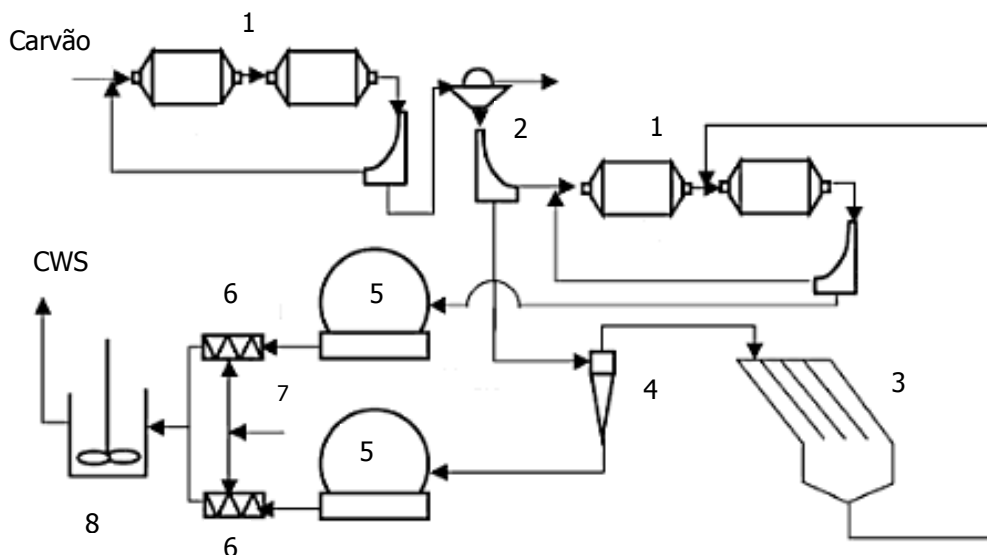


Figura 2.9 - Exemplo de uma instalação fabril para produção de CWS, em Pequim, na China: 1 - Moinho de bolas; 2 - Desmagnetizador; 3 - Espessador; 4 - Hidrociclone; 5 - Filtro; 6 - Pug mill; 7 - Adição do dispersante; 8 - Armazenamento.

Espera-se que as instalações fabris para produzir suspensões a partir do carvão vegetal não difiram muito da instalação aqui apresentada.

2.4 Principais mercados

As suspensões preparadas a partir do carvão estão, neste momento, a ser utilizadas como alternativa a outros combustíveis, sendo vantajosas do ponto de vista económico e ambiental. A ideia deste estudo é encontrar suspensões à base de carvão vegetal com a mesma finalidade. Os potenciais mercados destes combustíveis são:

Em substituição de combustíveis pesados nas indústrias - Quando os preços dos combustíveis pesados começaram a aumentar drasticamente, surgiu o interesse nas CWS para substituir estes combustíveis. As CWS podem ser transportadas, armazenadas e queimadas sem ser necessário fazer grandes alterações nos queimadores. É de salientar que, para este efeito, os carvões a utilizar têm que ter a menor quantidade de cinzas possível para evitar entupimento das caldeiras - *fouling*;

Em substituição do carvão em caldeiras a carvão pulverizado - As CWS são atractivas do ponto de vista ambiental quando substituídas pelo carvão no estado sólido. A água presente nestes combustíveis vai diminuir a temperatura de queima, evitando a formação de NO₂ e diminuindo a quantidade de CO₂ libertado, bem como de outros compostos muito prejudiciais ao meio ambiente. Apesar da temperatura de queima diminuir, a combustão do carvão é completa.

Nos motores a *diesel* - As CWS têm sido utilizadas como substitutas do *diesel* nos motores, prevenindo o entupimento dos injectores. Também para este efeito se devem usar carvões com pouco teor em cinzas. As CWS diminuem as emissões de gasosas, reduzindo o efeito de estufa e formação de chuvas ácidas.

3 Metodologia da investigação

O estudo da obtenção de um biocombustível líquido à base de um carvão vegetal baseia-se na avaliação do comportamento reológico das suspensões preparadas com carvão e água, com ou sem a adição de tensoactivos, *surfactants*.

Um dos mais importantes requisitos para preparar uma CWS é a maximização da concentração de carvão, enquanto a viscosidade deve ser suficientemente baixa para permitir o seu manuseio adequado durante as operações de preparação, armazenamento e transporte através das tubagens, e posterior atomização. Contudo, a viscosidade da suspensão aumenta com a concentração de sólidos e a sua estabilidade relativamente à sedimentação diminui se a viscosidade for baixa.

Outra dificuldade que pode surgir na preparação das CWS é a diversidade das propriedades físico-químicas do carvão, que dependem do tipo de carvão e do modo como foi processado. É por isso importante fazer a caracterização do carvão, de modo a prever as características finais das CWS.

O comportamento do fluxo depende de vários factores, tais como: (i) propriedades físico-químicas do carvão; (ii) concentração de sólidos; (iii) o tamanho de partículas e sua distribuição granulométrica; (iv) a temperatura da suspensão; (v) o pH; (vi) a presença de electrólitos e de outros aditivos.

O desenho dos sistemas de preparação, transporte e armazenamento, a atomização e utilização das CWS, requer o conhecimento do comportamento reológico das suspensões, a fim de viabilizar economicamente o processo e aplicá-lo nas melhores condições.

Torna-se necessário, deste modo, compreender os princípios básicos da reologia de suspensões.

3.1 Reologia de suspensões

3.1.1 Comportamento de fluxo

A reologia (Rheos = fluir, logos = estudo) é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria, avaliando as relações entre a tensão de corte aplicada e a taxa de deformação.

Segundo Newton, considerem-se duas placas paralelas de área A , separadas por uma distância x , movimentadas através da aplicação de uma força F , como mostra na Figura 3.1. A força requerida por unidade de área (F/A) para manter uma diferença de velocidade entre as placas (dv/dx) é directamente proporcional ao gradiente de velocidade através do líquido. Assim, o coeficiente de proporcionalidade é igual à viscosidade (μ). A força por unidade de área é conhecida por tensão de corte (τ) e o gradiente de velocidade é conhecido como taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) (21).

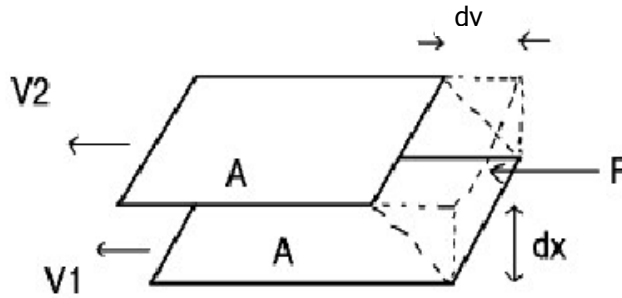


Figura 3.1 - Modelo de placas paralelas utilizadas por Newton para explicar a viscosidade de um fluido (12).

Substituindo F/A por τ e dv/dx por $\dot{\gamma}$, obtém-se a equação de Newton para a viscosidade de um fluido.

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{dv}{dx} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Estas equações descrevem um fluido que se comporta de tal maneira que a tensão de corte é proporcional à taxa de deformação (comportamento linear) e que, por isso, se chama newtoniano. Graficamente:

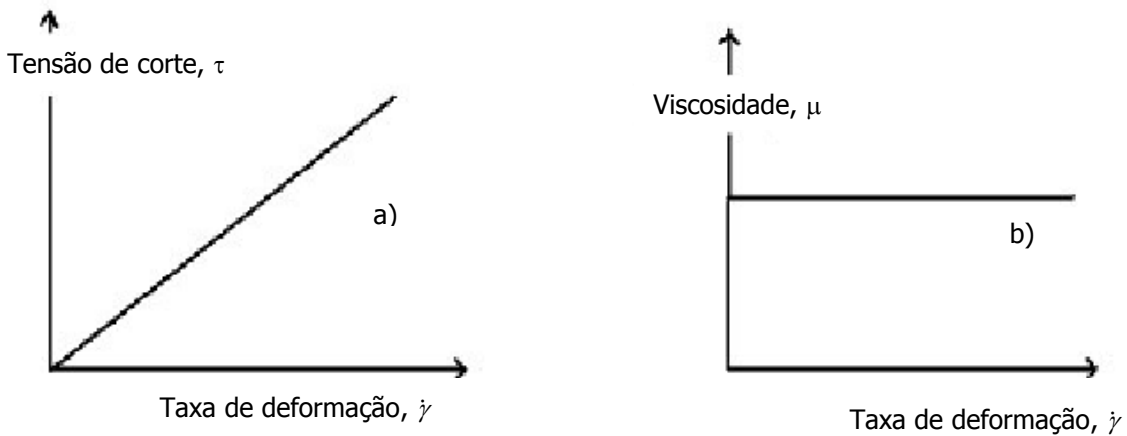


Figura 3.2 - Comportamento newtoniano de uma suspensão: a) tensão de corte em função da taxa de deformação, $\tau = f(\dot{\gamma})$; b) viscosidade em função da taxa de deformação, $\mu = f(\dot{\gamma})$.

3.1.2 Influência da concentração de sólidos no comportamento de fluxo

Em suspensões com elevadas concentrações de sólidos, a distância de separação entre as partículas diminui, resultando na intensificação das interações partícula/partícula e partícula/meio suspensor. Isto traduz-se num afastamento ao comportamento linear de Newton, fluido não-newtoniano. Os fluidos não-newtonianos, podem ser pseudoplásticos (reo-fluidificantes), dilatantes (reo-espessantes). Os fluidos pseudoplásticos ou reo-fluidificantes são aqueles em que a viscosidade (μ) diminui com o aumento da tensão de corte (τ), enquanto os dilatantes ou reo-espessantes são típicos de suspensões concentradas em que a viscosidade do sistema aumenta com a tensão de corte (21).

A Figura 3.3 é um esquema elucidativo destes tipos de comportamentos, em que se representa a tensão de corte em função da taxa de deformação, $\tau = f(\dot{\gamma})$.

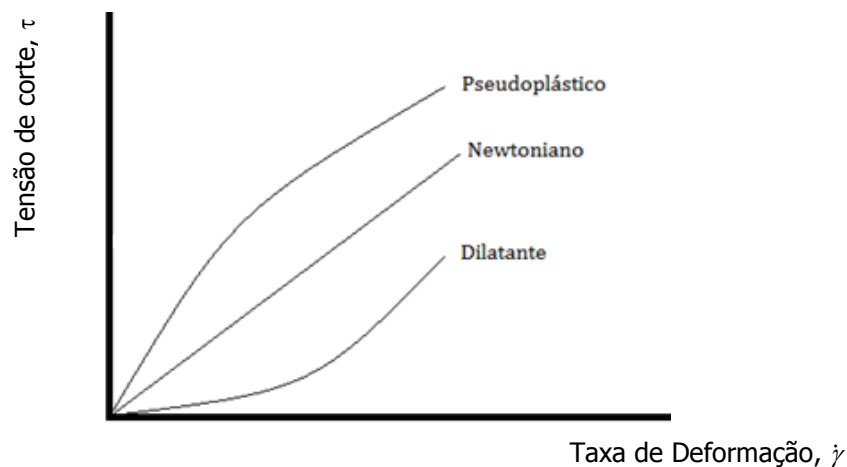


Figura 3.3 - Diferentes comportamentos dos fluidos, $\tau = f(\dot{\gamma})$.

Em termos de viscosidade tem-se:

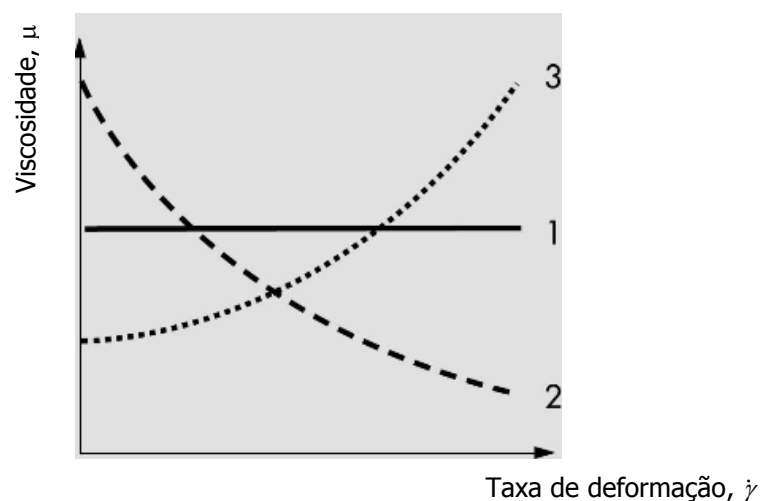


Figura 3.4 - Viscosidade em função da taxa de deformação, $\mu = f(\dot{\gamma})$: (1) Comportamento Newtoniano; (2) Comportamento não newtoniano, pseudoplástico; (3) Comportamento não-newtoniano, dilatante.

As características reológicas das suspensões são influenciadas por vários factores, como: (i) a concentração de sólidos; (ii) as características do meio líquido; (iii) tempo e velocidade de agitação da mistura; (iv) as características físicas das partículas (tamanho e distribuição granulométrica das partículas, forma da partícula, densidade, área superficial, porosidade e rugosidade) (12).

O comportamento dos fluidos pode ser também dependente do tempo, ou seja, a viscosidade pode variar com o tempo/vigor da agitação, característica conhecida por tixotropia/reopexia. Um fluido tixotrópico apresenta uma diminuição da viscosidade com o tempo, a uma taxa de deformação constante. Quando a viscosidade aumenta com o tempo, o fluido é considerado reopético (12).

3.1.3 Tamanho de partícula e distribuição granulométrica - Influência no comportamento reológico

O tamanho das partículas e a sua distribuição granulométrica interferem na capacidade empacotamento das partículas.

Numa determinada amostra, existem partículas de diferentes tamanhos. Em suspensão, as partículas mais grossas deixam espaços livres entre elas, espaços intersticiais, que vão ser preenchidos pelas partículas mais pequenas, melhorando o empacotamento. O preenchimento dos espaços intersticiais pelas partículas mais finas faz com que a água ali contida seja libertada, diminuindo a viscosidade da suspensão. Deste modo, é possível aumentar a concentração de sólidos na suspensão, para se obter um determinado valor de viscosidade. (16)

O uso de sistemas bimodais ou com distribuições de partículas alargadas favorecem a capacidade de empacotamento das partículas e são muito aconselhados em situações em que se pretende preparar uma suspensão com uma concentração de sólidos o mais elevada possível a uma viscosidade baixa.

3.1.4 *Surfactant* – Estrutura e influência no comportamento reológico

O termo *surfactant* deriva da contracção da expressão *surface active agent* que significa agente com actividade superficial. Em português é comum chamar-lhes tensioactivos ou dispersantes.

Os possuem uma estrutura química característica que consiste em: (i) componentes moleculares que terão pouca afinidade com a água, normalmente chamado grupo hidrofóbico (cauda); (ii) grupos químicos polares que têm forte afinidade para o meio aquoso (cabeça) (22).

É a natureza da cabeça polar que interage com o meio aquoso que permite classificar estes aditivos como iónicos (catiónicos e aniónicos), não iónicos e anfotéricos. Os catiónicos caracterizam-se por o grupo hidrofílico ter carga positiva, os aniónicos têm carga negativa, os não iónicos não possuem carga e os anfotéricos têm uma carga positiva e uma negativa.

A Figura 3.5 ilustra a esquematiza a estrutura dos *tensioactivos* de acordo com esta classificação.

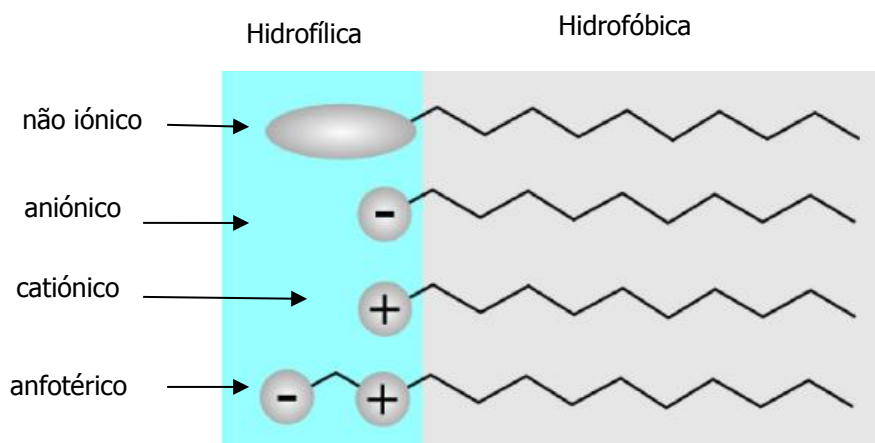


Figura 3.5 - Classificação do tensoactivo de acordo com a polaridade do grupo hidrofílico.

A eficácia dos tensoactivos na dispersão de partículas e os seus efeitos nas propriedades reológicas das suspensões de carvões são fenómenos dependentes dos vários factores experimentais acima referidos, quer relacionados com as especificidades dos sólidos a dispersar, quer com as características específicas dos dispersantes. Esta elevada complexidade não permite estabelecer relações de dependência muito generalizáveis. Por outro lado, os fabricantes de muitos dos tensoactivos/dispersantes comerciais não revelam informação detalhada acerca da sua composição química. Esta discussão deve, por isso ser feita em cada caso de estudo. Em qualquer dos casos, sabe-se que a quantidade de dispersantes deve ser sempre optimizada. Isto significa que teores abaixo ou acima do ponto óptimo resultam em propriedades reológicas menos interessantes. Estes aspectos realçam a pertinência deste estudo e justificam que o foco principal seja posto nesta etapa da dispersão.

3.1.5 Reómetro

O comportamento reológico das suspensões de carvão vegetal-solvente preparadas neste estudo foi avaliado com um reómetro da marca *Malvern*, modelo *Kinexus Pro⁺* (Figura 3.6).

Todos os ensaios efectuados no reómetro foram realizados de acordo com o método interno estabelecido para estas suspensões. Este método consistiu em medir a tensão de corte, τ , e a viscosidade, μ , a taxas de deformação, $\dot{\gamma}$, de 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 e 150 s^{-1} , a uma temperatura de 25°C. A taxa de deformação de trabalho é de 100 s^{-1} e a viscosidade pretendida a esta taxa de deformação é de 1.0 - 1,2 Pa·s.



Figura 3.6 - Reómetro da marca *Malvern*, modelo *Kinexus Pro⁺*.

3.2 Caracterização do carvão vegetal

O carvão vegetal utilizado na preparação das suspensões foi um carvão comum, comprado num supermercado, em sacos de 3 kg e que, por isso, apresentava diferentes características de saco para saco. Neste sentido, foi necessário fazer a caracterização de cada carvão vegetal utilizado ao longo deste estudo. Para tal, efectuou-se a análise termogravimétrica (TGA), determinou-se o teor em metais por ICP- OES, o teor em carbono, hidrogénio e azoto, bem como o poder calorífico superior e inferior. Todas estas análises foram efectuadas no laboratório interno e são descritas em seguida. As amostras foram reduzidas a um tamanho de partícula 1 mm e foram bem homogeneizadas a fim de retirar porções representativas para análise.

3.2.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi efectuada num equipamento apropriado da marca *ELTRA*, modelo *Thermostep* (Figura 3.7). Este equipamento permite analisar 19 amostras em simultâneo e necessita de pelo menos 1 g de amostra. O programa seleccionado para efectuar a análise, o *Global Test*, está de acordo com a norma ASTM D7582-12 e permite obter o teor de humidade, o teor de cinzas, o teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo. Este programa consiste nas seguintes etapas:

- Purga de azoto durante 300 s com os cadinhos abertos de forma a criar uma atmosfera inerte, seguida de rampa de aquecimento até 105°C;
- Determinação do teor de humidade (*moisture content*), %M, a 105°C com os cadinhos abertos em atmosfera de azoto, até que a massa entre pesagens não varie mais de 0,5 mg;

- Rampa de temperatura até 900°C com os cadinhos fechados em atmosfera de azoto;
- Determinação dos materiais voláteis, %MV, a 900°C com os cadinhos fechados em atmosfera de azoto; durante 7 minutos;
- Etapa de arrefecimento até 550°C com os cadinhos fechados;
- Determinação de cinzas (*ashes content*), %A, a 550°C com os cadinhos abertos em atmosfera de oxigénio, até que a variação de massa entre pesagens seja inferior a 0,5 mg.
- Etapa de arrefecimento, durante cerca de 1 hora.

O teor de carbono fixo, %C_f, é obtido por cálculo, a partir da fórmula:

$$\%M + \%MV + \%A + \%C_f = 100\% \quad (1) \quad \text{ou seja} \quad \%C_f = 100\% - \%M - \%MV - \%A \quad (2)$$

As amostras são efectuadas em duplicado e assume-se com o resultado final a média dos dois valores obtidos.



Figura 3.7 - TGA da marca *ELTRA*, modelo *Thermostep*; a) vista geral; b) carrssel com cadinhos em cerâmica.

3.2.2 Teor de metais (ICP)

A determinação do teor de metais por *ICP-OES* é muito importante para se poder prever a formação de cinzas, bem como as emissões gasosas, contaminações, etc, nos processos de conversão térmica.

O ICP (Figura 3.8) produz uma fásca de diferença de potencial elevada de forma a transformar o gás árgon em plasma. Esta diferença de potencial produz partículas ionizadas (electrões e iões) que são então aceleradas pelo campo magnético aplicado, o que origina colisões com as partículas

de árgon neutras. Estas colisões provocam um maior grau de ionização produzindo plasma. O estado de plasma é mantido pelas contínuas colisões induzidas pelo campo magnético aplicado e pode atingir temperaturas de 10000°C.

A amostra é nebulizada para o plasma e os seus componentes são imediatamente ionizados. À medida que os elementos voltam ao estado fundamental é libertada radiação electromagnética com comprimentos de onda específicos para cada elemento.

O comprimento de onda da radiação electromagnética libertada assim como a sua intensidade são detectados, o que permite determinar a concentração de um elemento numa amostra através da comparação com padrões de concentração rigorosamente conhecida.

Segundo as normas EN 15290 e EN 15297 a determinação do teor em metais para os biocombustíveis sólidos envolve a análise dos seguintes elementos:

- Elementos maioritários: Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na e Ti
- Elementos minoritários: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn.



Figura 3.8 - ICP-OES. a) Vista geral do equipamento com o autosampler; b) Vista interna.

Para o efeito, foi necessário adquirir soluções padrão para efectuar diluições e obter a recta de calibração para cada elemento. As soluções padrão utilizadas foram:

- Solução padrão multi-elementos da marca *Merck*, com 1000 mg/l em Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn;
- Solução padrão de Sílica da marca *Merck* - 1000 mg/l Si;
- Solução padrão de Fósforo da marca *Merck* - 1000 mg/l P;
- Solução padrão de Titânio da marca *Merck* - 1000 mg/l Ti;
- Solução padrão de Mercúrio da marca *Merck* - 1000 mg/l Hg;

- Solução padrão de Enxofre da marca *Merck* - 1000 mg/l S;

A partir destas soluções padrão fizeram-se diluições preparando "novas" soluções padrão de modo a obter uma recta de calibração para cada elemento. Estas "novas" soluções padrão foram preparadas tendo em conta a gama de valores esperados para o carvão vegetal:

- A solução padrão de multi-elementos foi diluída a 100, 60, 10,1, 0.1 e 0.01 ppm;

- A solução padrão de sílica foi diluída para 150, 75, 10 e 1 ppm;

- Prepararam-se também soluções de 100, 10, 1 e 0.1 ppm em P, Ti, Hg e S.

Para o carvão vegetal, os comprimentos de onda mais adequados à medição dos elementos está apresentada na tabela seguinte (Tabela 3.1). A escolha de cada comprimento de onda foi efectuada de modo a aumentar a razão sinal/ ruído e diminuir a interferência de picos adjacentes.

Símbolo Químico do Elemento	Comprimento de Onda (nm)
Al	3961
Ba	4554
Ca	3158
Cd	2144
Co	2286
Cr	2677
Cu	3247
Fe	2382
K	7664
Mg	2795
Mn	2605
Na	5895
Ni	2316
Pb	2169
Zn	2069
Hg	1849
Hg	1942
P	1782
S	1820
Si	2124
Ti	3349

Tabela 3.1 - Comprimentos de onda a que foram efectuadas as medições para cada elemento.

As amostras a analisar no ICP devem obedecer a critérios de preparação, de acordo com as normas EN15105 (2011), EN15289 (2011), EN15290 (2011) e EN15297 (2011), que se descreve em seguida.

3.2.2.1 Preparação das amostras para ICP

A preparação das amostras para análise no ICP requer alguns cuidados pois são utilizados ácidos fortes, tendo sido efectuadas dentro de uma *hotte* e utilizadas luvas de protecção. Dado que este procedimento tem o objectivo de detectar a concentração de metais na gama dos ppm foi necessário ter especial atenção com a lavagem do material: recipientes, balões e tubos de ensaio. Para tal, além da lavagem na máquina de laboratório instalada para o efeito, efectuou-se uma lavagem manual com solução aquosa de 1% HNO₃ (ácido nítrico) evitando assim o risco de contaminações.

A preparação de amostras para ICP envolveu a digestão de 500 mg de amostra representativa a analisar. As digestões das amostras foram efectuadas em duplicado no microondas da marca *SINEO*, modelo *MDS-8G* (Figura 3.9) que tem a capacidade de preparar 10 amostras em simultâneo (uma corrida). Em cada corrida foi feito um ensaio em branco (padrão), isto é, colocaram-se todos os reagentes no recipiente excluindo a amostra.



Figura 3.9 - Microondas da marca *SINEO*, modelo *MDS-8G*.

A digestão é dividida em duas fases. Na primeira fase adicionaram-se os seguintes reagentes, por ordem, às amostras e ao recipiente vazio (padrão), utilizando micropipetas ou pipetas volumétricas adequadas para o efeito:

Reagente	Volume (ml)
H ₂ O ₂ (30%)	3,0
HNO ₃ (65%)	8,0
HF (40%)	1,0

Tabela 3.2 - Volume de cada reagente adicionado.

As amostras foram submetidas ao seguinte programa de temperaturas:

- Aumento da temperatura para 130°C em 5 min;
- Aumento da temperatura para 160°C em 5 min;
- Aumento da temperatura para 190°C em 5 min;
- Temperatura constante a 190°C durante 20 min.

Na segunda fase, após arrefecimento, adicionou-se 10 ml de H₃BO₃ (4%) (ácido bórico) e colocou-se novamente no microondas com um novo programa de temperatura:

- Aumento da temperatura até 150°C em 5 min;;
- Temperatura constante a 150°C durante 15 min;
- Arrefecimento durante 15 min.

Depois de arrefecidas, cada amostra foi filtrada para um balão volumétrico de 100 ml e perpez-se o volume com solução aquosa de 1% em ácido nítrico, HNO₃.

3.2.3 Teor em carbono, hidrogénio e azoto (CHN)

O teor de carbono, hidrogénio e azoto são factores importantes na avaliação da qualidade de uma biomassa. Através do teor de carbono pode-se obter informação do grau de carbonização, assim como da quantidade de emissões de CO₂ durante uma combustão. O teor de azoto pode ser utilizado para obter informações relativas às emissões de NO_x.

Os teores de carbono, hidrogénio e azoto foram medidos no equipamento existente no laboratório para o efeito, da marca *LECO*, modelo *CHN628* (ver Figura 3.10 na página seguinte).

O teor de humidade da amostra foi determinado por análise termogravimétrica. As análises foram efectuadas em duplicado a cerca de 100 mg de amostra.

Este método está de acordo com a norma EN15104 (2011). É um método simples em que apenas é necessário seguir o manual de instruções do equipamento.



Figura 3.10 - Analisador elementar de carbono, hidrogénio e azoto da marca *LECO*, modelo *CHN628*.

3.2.4 Poder calorífico superior e inferior

O poder calorífico indica a quantidade de energia libertada durante a combustão de uma determinada quantidade de biomassa. O poder calorífico de uma biomassa é determinado através de um calorímetro. Esta determinação é efectuada à temperatura de referência de 30°C e consiste na combustão da biomassa originando água líquida e dióxido de carbono como produtos dessa combustão. O valor calculado é definido como poder calorífico superior (*gross calorific value*), PCS.

O poder calorífico superior, PCS, refere-se ao poder calorífico incluindo a energia relativa à vaporização da água resultante da oxidação do hidrogénio orgânico e, desta forma, só faz sentido usar estes valores se durante um processo o vapor de água é condensado e a sua energia de vaporização recuperada.

O poder calorífico inferior (*net calorific value*), PCI, é calculado a partir do poder PCS retirando-se a energia relativa à vaporização da água (entalpia de vaporização da água).

O poder calorífico pode ser expresso consoante o teor de humidade da amostra:

- tal como recebido (*as received - ar*), com o teor de humidade e cinzas da amostra tal como foi recebida;
- em base seca (*dry basis - db*), útil para comparar o poder calorífico entre amostras;
- em base seca, sem cinzas (*dry, ashes free - daf*), para comparar o poder calorífico do combustível que realmente vai ser queimado.

O esquema da página seguinte apresenta os principais componentes de um calorímetro.

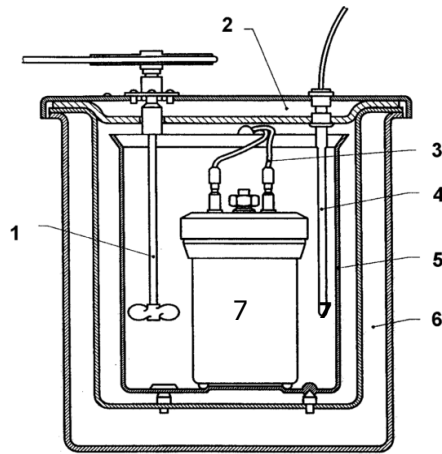


Figura 3.11 - Principais componentes de um calorímetro.

Um calorímetro é sempre composto pela bomba (7) e é no seu interior que ocorre a combustão da amostra. Para se dar a ignição da amostra é emitido um pulso eléctrico através de dois eléctrodos (3). Para acesso à bomba de combustão existe uma tampa (2) que tem que garantir a estanquicidade de todo o calorímetro. A envolver a bomba de combustão encontra-se um banho termostaticado de água (5, *calorimeter bucket*) que garante a homogeneização e controlo de temperatura através de um agitador (1) e termómetro (4). As trocas de calor entre o banho termostaticado e o meio ambiente são controladas através de um escudo térmico (6, *calorimeter jacket*).

O procedimento de determinação do poder calorífico consiste no registo das alterações de temperatura durante o processo de combustão de uma substância. O registo de temperatura é efectuado durante 3 períodos: *pre period*, *main period* e *post period*.

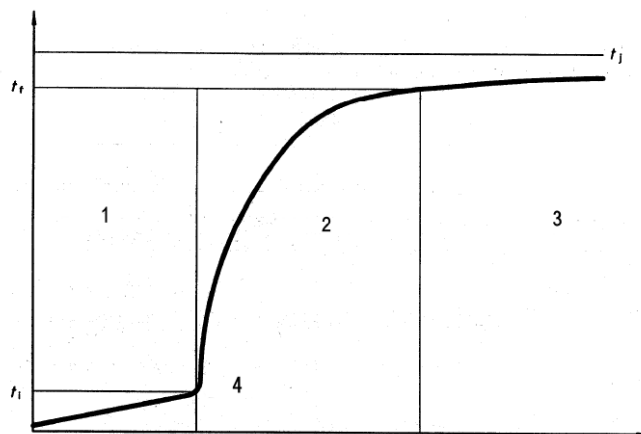


Figura 3.12 - Alterações da temperatura durante o processo de combustão de uma substância. 1) *Pre period*; 2) *Main period*; 3) *Post period*.

O *pre period* (1) e o *post period* (3) são necessários para estabelecer a influência relativa à troca de calor entre o calorímetro e o escudo térmico de forma a calcular o aumento de temperatura corrigido durante o *main period* (2). O aumento de temperatura corrigido é a variação total de temperatura observada durante o *main period* com as correcções necessárias relativas às trocas de calor com o meio ambiente e à agitação do banho de água termostaticado. O calorímetro regista as diferenças de temperatura no *pre period* e *post period* e calcula automaticamente o aumento de temperatura corrigido.

A capacidade calorífica de um determinado calorímetro indica a quantidade necessária de energia para se registar a alteração de uma unidade de temperatura. A determinação da capacidade calorífica do calorímetro é determinada através do procedimento de calibração que consiste na combustão de um padrão: ácido benzóico.

Durante a combustão de uma biomassa com oxigénio a alta pressão, o azoto, N₂, presente na atmosfera dentro da bomba é queimado, transformando-se em dióxido de azoto (NO₂), que por sua vez se vai combinar com vapor de água originando ácido nítrico (HNO₃). O calor derivado da formação de HNO₃ não provém da amostra e deverá ser descontado na determinação do poder calorífico. Assim é necessário recolher a água de lavagem da bomba e titular com NaOH 0,1 M de forma a se poder corrigir o poder calorífico determinado na combustão.

Numa combustão em atmosfera rica em oxigénio o enxofre presente na amostra irá ser oxidado a SO₃ (trióxido de enxofre) que por sua vez irá combinar com o vapor de água originando ácido sulfúrico (H₂SO₄). No processo de combustão o enxofre deveria ser todo transformado a dióxido de enxofre (SO₂), assim é necessário corrigir o calor derivado à formação de H₂SO₄, para tal é necessário saber o teor de enxofre presente na amostra.

Para efectuar todos os cálculos presentes neste procedimento é necessário determinar outras propriedades da mesma amostra analisada:

- Teor de humidade e cinzas (TGA);
- Teor de C, H e N (CHN);
- Teor de Cl e S (ICP).

3.2.4.1 Cálculo do poder calorífico superior

O poder calorífico superior a volume constante é dado pela fórmula:

$$q_{v,gr} = \left(\frac{\varepsilon \times \theta - Q_{fio} - Q_{N,S}}{m_1} - Q_{S,add} \right) * 4,1868$$

Em que:

$q_{v,gr}$ – poder calorífico superior a volume constante (*gross calorific value at constant volume*, J/g)

ε – Capacidade calorífica do calorímetro (cal/°C)

θ – Aumento de temperatura corrigido (°C)

Q_{fio} – contribuição de calor relativa à combustão do rastilho (cal)

$Q_{\text{N,S}}$ – contribuição de calor relativa à formação de HNO_3 e formação de H_2SO_4 (cal), dado por:

$$Q_{\text{N,S}} = 1,43 \times V_{\text{NaOH}}$$

Em que:

V_{NaOH} – Volume de NaOH gasto na titulação da solução de lavagem da bomba (ml).

m_1 – massa de amostra (g)

$Q_{\text{S,add}}$ – contribuição adicional relativa à decomposição de H_2SO_4 (aq) em SO_2 (g), H_2O (l) e O_2 (g), (cal), dado por

$$Q_{\text{S,add}} = 13,61 \times w(\text{S})$$

Em que:

$w(\text{S})$ – teor de enxofre como determinado, *as determined*.

3.2.4.2 Cálculo do poder calorífico inferior

O poder calorífico inferior a volume constante e o poder calorífico inferior a pressão constante são obtidos a partir do cálculo do poder calorífico superior a volume constante. O poder calorífico inferior a volume constante requer informação sobre o teor de humidade o conteúdo de hidrogénio da amostra. Por sua vez, o cálculo do poder calorífico inferior a pressão constante, para além dos teores de humidade e hidrogénio, também precisa dos teores de O_2 e N_2 .

3.2.4.2.1 Cálculo do poder calorífico inferior a pressão constante

A entalpia de vaporização a pressão constante para a água a 25°C é $44,01 \text{ KJ/mol}$. Isto corresponde a $218,3 \text{ J/g}$ para $1 \text{ wt.}\%$ de hidrogénio na amostra ou $24,43 \text{ J/g}$ para $1 \text{ wt.}\%$ de humidade, respectivamente.

O poder calorífico inferior a pressão constante é calculado a partir do poder calorífico superior a volume constante, através da seguinte fórmula:

$$q_{\text{p,net,d}} = q_{\text{V,gr,d}} - 212,2 \times w(\text{H})_{\text{d}} - 0,8 \times (w(\text{O})_{\text{d}} + w(\text{N})_{\text{d}}) \dots (\text{J/g})$$

Em que :

$q_{\text{p,net,d}}$ – poder calorífico inferior a pressão constante em base seca (*net calorific value at constant pressure, dry basis, J/g*)

$q_{\text{V,gr,d}}$ – poder calorífico superior a volume constante em base seca (*gross calorific value at constant volume, dry basis, J/g*), calculado por :

$$q_{v,gr,d} = q_{v,gr} \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

Sendo:

$q_{v,gr,d}$ – poder calorífico superior a volume constante em base seca (*gross calorific value at constant volume, dry basis, J/g*)

$q_{v,gr}$ – poder calorífico superior a volume constante como determinado calculado anteriormente (*gross calorific value at constant volume, J/g*)

M_{ad} – teor de humidade da amostra analisada (*moisture content as determined, % m/m*)

$w(H)_d$ – teor de hidrogénio em base seca (%m/m)

$w(N)_d$ – teor de azoto em base seca

$w(O)_d$ – teor de oxigénio em base seca (% m/m), dado por:

$$w(O)_d = 100 - w(C)_d - w(H)_d - w(N)_d - w(S)_d - w(Cl)_d - w(A)_d$$

Sendo:

$w(C)_d$ – teor de carbono em base seca

$w(S)_d$ – teor de enxofre em base seca

$w(Cl)_d$ – teor de cloro em base seca

$w(A)_d$ – teor de cinzas em base seca

O poder calorífico inferior a pressão constante numa base húmida inclui a correcção para o calor de vaporização (q_p , net, M), tendo em conta o teor de humidade, M (M_{ad} ou M_{ar}). Antes da conversão para qualquer outra base esta correcção correspondente a 24,43 J/g por percentagem de humidade (m/m), ou seja, 24,43 x M.

Para a conversão, por exemplo, do poder calorífico inferior em base seca para o poder calorífico inferior como recebido “as received” utiliza-se a fórmula:

$$q_{p,net,M_{ar}} = q_{p,net,d} \times (1 - 0,01 \times M_{ar}) - 24,43 \times M_{ar} \quad (J/g)$$

Em que:

$q_{p,net,M_{ar}}$ – poder calorífico inferior a pressão constante da amostra analisada (*net calorific value at constant pressure, as received, J/g*)

$q_{p,net,d}$ – poder calorífico inferior a pressão constante em base seca calculado anteriormente (*net calorific value at constant pressure, dry basis, J/g*)

M_{ar} – teor de humidade da amostra original (*moisture content as received, % m/m*)

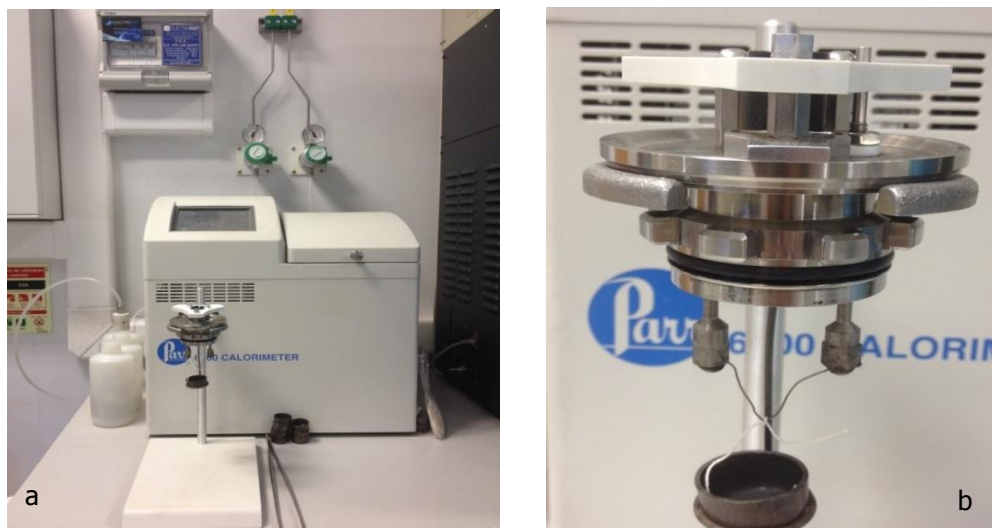


Figura 3.13 - Calorímetro da marca *Parr*, modelo *6400 Calorimeter*. a) Vista geral; b) Bomba de combustão.

Para a determinação dos poderes caloríficos superior e inferior utilizou-se o calorímetro existente no laboratório da marca *Parr*, modelo *6400 Calorimeter* (Figura 3.13). O método utilizado baseou-se nas normas EN 14918 (2009) e EN 15296 (2011) e no manual de instruções do equipamento.

3.3 Preparação das suspensões de carvão vegetal

A preparação das suspensões de carvão vegetal baseou-se nos métodos utilizados por alguns autores em artigos sobre o assunto (16) (17) (19) (12) (10) (11) (18). Estes métodos, associados ao conhecimento empírico, tendo em conta os equipamentos disponíveis no laboratório da empresa, criaram o método de trabalho que a seguir se descreve. É importante utilizar sempre o mesmo método na preparação das suspensões, a fim de possibilitar a comparação entre os resultados.

3.3.1 Moagem do carvão vegetal

O carvão vegetal em bruto foi moído. Foi necessário efectuar um estudo prévio a fim de determinar as características óptimas da moagem para o carvão vegetal. Seguidamente apresenta-se o procedimento experimental para determinação deste método, bem como os resultados obtidos.

3.3.1.1 Estudo da moagem

Material utilizado

- Carvão vegetal comercial, da marca *Del Garden*;
- Moinho de lâminas da marca *Retsch*, modelo *SM300*, com crivo de 250 μm ;
- Moinho planetário, da marca *Fritsch*, modelo *Pulverizette 6*;
- Jarra própria para o moinho planetário, em ZrO_2 , e respectiva tampa;
- Bolas de diâmetro 10 mm em ZrO_2 ;
- Balança de precisão, da marca *Radwag*, modelo *PS 4500/C/2*, $\pm 0,01$ g;
- Crivo de malha 1 mm;
- Analisador da distribuição do tamanho de partícula da marca *Malvern*, modelo *Mastersizer 3000*, com acessório HYDRO;
- Igepal (dispersante).

Procedimento experimental

O carvão vegetal em bruto foi submetido a uma pré-moagem num moinho de lâminas da marca *Retsch*, modelo *SM300* (Figura 3.14 a) e b)) com um crivo de 250 μm . O material recolhido foi muito bem homogeneizado e submetido a diferentes tempos de moagem e velocidades no moinho planetário da marca *Fritsch*, modelo *Pulverizette 6* (Figura 3.15 a) b) e c)), a fim de recolher a informação necessária para determinar as condições ótimas de moagem. Para isso pesaram-se 500 g de bolas em ZrO_2 para dentro de uma jarra do mesmo material e 100 g de carvão vegetal pré-moído. Colocou-se o conjunto jarra, bolas, carvão vegetal e tampa no moinho e variou-se inicialmente a velocidade de rotação do moinho e posteriormente o tempo de moagem. Para cada etapa deste estudo foi avaliado a distribuição do tamanho de partícula no *Mastersizer 3000* da *Malvern*, utilizando o acessório HYDRO (Figura 3.16) e o Igepal como dispersante. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 3.3.

Estudo da moagem do carvão vegetal					
Tempo de Moagem (minutos)	Rotação (rpm)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Observações
Pré- Moagem (PM) <250 μm	N.A	2,96	13,3	146	-
PM+15'	350	1,67	6,35	14,9	À rotação de 500 rpm a moagem é mais eficaz
	500	1,51	5,45	12,7	
PM+15'+5'	500	1,23	4,41	10,9	O tamanho de partícula diminui com o aumento do tempo de moagem
PM+15'+5'+5'	500	1,1	3,84	9,6	
PM+15'+5'+5'+5'	500	1,01	3,45	8,65	
PM+15'+5'+5'+5'+5'	500	0,952	3,24	8,25	

Tabela 3.3 - Resultados obtidos no estudo da moagem.

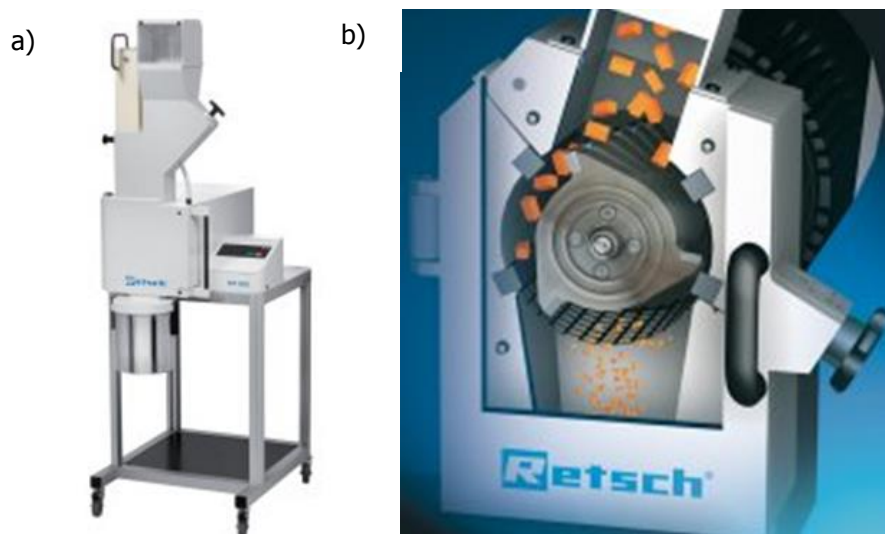


Figura 3.14 - Moinho *Retsch*, modelo *SM300*. a) Vista geral. b) Funcionamento da lâmina e passagem do material pelo crivo.

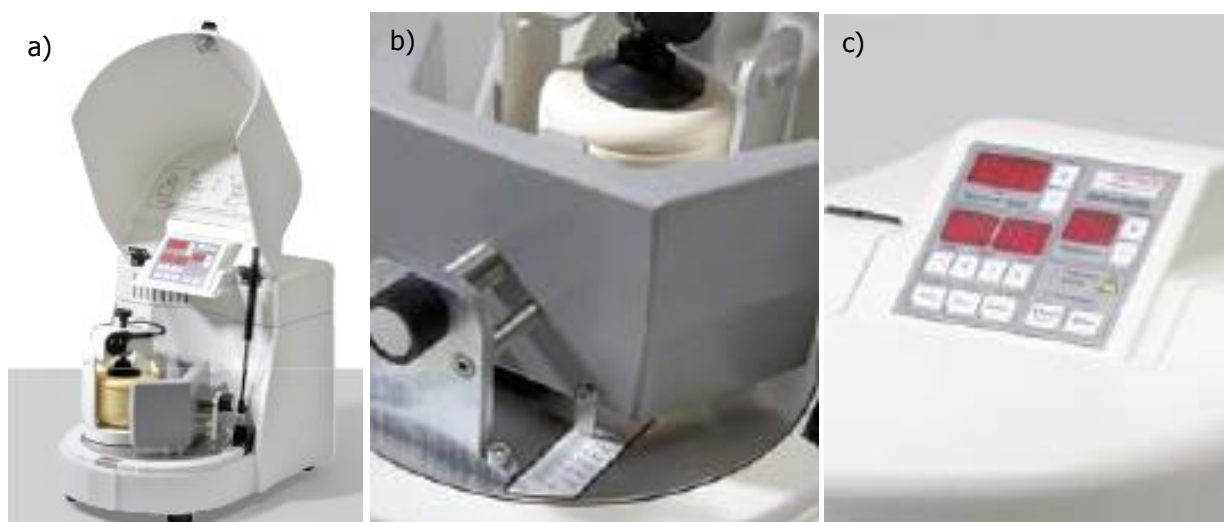


Figura 3.15 - Moinho planetário da marca *Fritsch*, modelo *Pulverizette 6*. a) Vista geral; b) Jarro em ZrO_2 ; c) Painel de controlo frontal.

A partir deste estudo concluiu-se que à rotação de 500 rpm a moagem é mais eficaz e que o tamanho da partícula diminui com o aumento do tempo de moagem. Notou-se também que havia um aquecimento do conjunto jarro/bolas/carvão vegetal. Este aquecimento não é favorável ao desenvolvimento dos ensaios, já que existe risco de combustão e conseqüente perda da amostra. Por este motivo, estabeleceu-se que as condições ótimas de moagem para o desenvolvimento deste estudo seriam uma pré-moagem no moinho de lâminas com o crivo de 250 μm seguida de uma moagem de 15 minutos no moinho planetário a 500 rpm.

Contudo, é de esperar que os valores de d_{10} , d_{50} e d_{90} obtidos numa moagem contínua sejam ligeiramente superiores aos apresentados na tabela, uma vez que, durante este estudo, se foi retirando uma pequena porção de amostra para análise no *Mastersizer 3000*, reduzindo-se, deste modo, a massa de carvão de moagem para moagem.

3.3.2 Distribuição e tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi efectuada num equipamento da marca *Malvern*, modelo *Mastersizer 3000* (Figura 3.16). Por definição, utiliza-se na empresa o acessório HYDRO que está acoplado a um tanque de dispersão onde se coloca o meio dispersante, o Igepal (tensioactivo) e a amostra.



Figura 3.16 - *Mastersizer 3000* da *Malvern* com acessório HYDRO e respectivo tanque de dispersão.

As definições de medição variam consoante o tipo de amostra a analisar. É importante que as definições e as condições de medição sejam as mesmas para o mesmo tipo de amostras a fim de validar os resultados obtidos.

Para o carvão vegetal as definições de medição utilizadas foram as seguintes:

- No campo "Particle Type" Utilizou-se a aproximação ao modelo de *Fraunhofer* para partículas opacas;
- No campo "Material" seleccionou-se "Carbon" na lista de materiais disponíveis. O equipamento assume de imediato o índice de refração que é de 2,42;
- No campo "Dispersant" seleccionou-se "Water" como dispersante;
- Especificou-se um tempo de medida do "background" de 20 s e para a amostra de 10 s;
- Determinou-se que a obscuração deveria estar compreendida entre 5 e 15%;
- O modelo de análise escolhido foi o "General Purpose";

Para evitar erros de medição efectuou-se a limpeza do sistema várias vezes, bem como das lentes. As medições foram repetidas até se obter valores estáveis, variando a agitação e os ultra-sons a fim de promover uma melhor dispersão do carvão na água e evitar a sua deposição nas paredes do tanque dispersor. Normalizou-se que o agitador teria uma velocidade de 2500 rpm/min e que a intensidade de ultra-sons aplicados seria de 30%. Utilizou-se o Igepal como dispersante.

Aos resultados obtidos seleccionou-se a série dos cinco melhores resultados e o equipamento apresenta uma curva de distribuição de tamanho de partícula média desses mesmos resultados.

Este método de análise é um método interno do laboratório baseado no manual de instruções do equipamento e na experiência adquirida.

3.3.3 Dispersão do carvão vegetal

Para uma determinada suspensão com uma dada concentração em carvão vegetal, pesa-se a quantidade de solvente pretendida para um frasco de plástico de 250 ml. Em seguida adiciona-se cerca de metade da massa total de carvão vegetal e coloca-se no homogeneizador. Acrescenta-se, a pouco e pouco, o restante carvão vegetal à suspensão. Homogeneiza-se durante 30 minutos a uma velocidade de 2500 rpm/min. Esta velocidade é suficientemente alta para promover uma boa homogeneização da dispersão e suficientemente baixa para evitar a incorporação de bolhas de ar e o corte das partículas. A forma da hélice também é um factor importante e determinante para garantir que a distribuição granulométrica das partículas permanece inalterável.

Para homogeneizar as suspensões utilizou-se um homogeneizador adaptado da marca *Metabo*, modelo *GE 900 Plus*, com hélice de 3 cm de diâmetro (Figura 3.17).



Figura 3.17 - Homogeneizador adaptado, da marca *Metabo*, modelo *GE 900 Plus*, com hélice de 3 cm de diâmetro.

4 Procedimento experimental

Neste capítulo descreve-se o procedimento experimental efectuado na preparação das suspensões de carvão-solvente. Cada saco de carvão vegetal foi caracterizado e submetido às condições óptimas de moagem, conforme descrito no capítulo anterior, a fim de ser utilizado como matéria-prima na preparação das suspensões carvão vegetal-solvente.

4.1 Preparação das ChWS

Material Utilizado:

- Frascos de plástico de 250 ml;
- Espátula;
- Balança Analítica da marca *Radwag*, modelo *AS 220/C/2*;
- Homogeneizador adaptado da marca *Metabo*, modelo *GE 900 Plus*, com hélice de 3 cm de diâmetro (Figura 3.17);
- Goblé de vidro;
- Reómetro da marca *Malvern*, modelo *Kinexus Pro⁺* (Figura 3.6).

4.1.1 Escolha do dispersante

Modo de proceder:

Preparou-se uma suspensão de 50 wt.% em carvão vegetal. Para isso, pesaram-se 125 g de água para um frasco de plástico e 125 g de carvão vegetal para um goblé de vidro. Adicionou-se metade do carvão vegetal à água e colocou-se a mistura no homogeneizador. Aos poucos adicionou-se o carvão vegetal restante. Uma vez que a dispersão estava muito viscosa, dificultando assim a sua homogeneização e dispersão, adicionou-se 0,25 wt.% do dispersante A. Homogeneizou-se durante 30 minutos a uma velocidade de 2500 rpm/min. Esta velocidade é suficientemente alta para promover uma boa homogeneização da dispersão e suficientemente baixa para evitar a incorporação de bolhas de ar e o corte das partículas. A forma da hélice também é um factor importante e determinante para garantir que a distribuição granulométrica das partículas permanece inalterável.

Após homogeneização da dispersão, retirou-se uma pequena amostra representativa a fim de avaliar o comportamento reológico no reómetro. Este procedimento foi repetido para os

dispersantes B, C e D a fim de comparar o efeito destes nas ChWS preparadas nas mesmas condições. Optou-se pela designação A, B, C e D para os dispersantes utilizados por uma questão de manter a confidencialidade dos resultados.

4.1.2 Determinação da concentração máxima de sólidos

Após a escolha do dispersante mais adequado à preparação das ChWS, procedeu-se à determinação da quantidade máxima de sólidos permitida por esse dispersante. Para esse efeito, à suspensão preparada anteriormente adicionou-se mais carvão vegetal até se obter uma suspensão 55 wt.% em carvão vegetal. Como a ChWS ficou muito viscosa, experimentaram-se adições de 0,5; 0,75; e 1 wt.% de dispersante, tendo sido registados os valores de viscosidade obtidos às taxas de deformação plicadas, para cada percentagem de dispersante adicionada.

4.2 Preparação das ChOS

Material Utilizado

- Frascos de plástico de 250 ml;
- Espátula;
- Balança Analítica da marca *Radwag*, modelo *AS 220/C/2*, $\pm 0,01$ g;
- Homogeneizador adaptado da marca *Metabo*, modelo *GE 900 Plus*, com hélice de 3 cm de diâmetro (Figura 3.17);
- Goblé de vidro;
- Reómetro da marca *Malvern*, modelo *Kinexus Pro⁺* (Figura 3.6).

4.2.1 Escolha do solvente

Testaram-se três óleos, A, B e C, com vista a seleccionar o mais eficaz. Tal como aconteceu com os dispersantes, designaram-se os óleos utilizados neste estudo de óleo A, B e C para manter este estudo confidencial.

Procedimento Experimental:

Da mesma forma que para as ChWS, pesaram-se 125 g de solvente para um frasco de plástico e adicionaram-se aos poucos 125 g de carvão vegetal. Como o carvão vegetal se dispersou muito bem nos óleos A e B não se adicionou nenhum tipo de dispersante. Homogeneizaram-se as suspensões durante 30 minutos, ao fim dos quais se efectuaram as medições dos parâmetros reológicos previamente estabelecidos.

4.2.2 Escolha do dispersante

Tal como para os solventes, testaram-se três dispersantes E, F e G. Para melhor visualizar o efeito destes dispersantes adicionou-se mais carvão vegetal à suspensão até uma concentração de sólidos de 55 wt.%, aumentando assim a viscosidade das suspensões. Os dispersantes foram adicionados até se obterem valores de viscosidade que permitissem tirar conclusões acerca do melhor dispersante a adoptar.

Mediu-se o comportamento reológico das suspensões no reómetro e registaram-se os resultados.

4.2.3 Concentração máxima de sólidos (wt.%)

Preparou-se uma ChOS com 55 wt.% em carvão vegetal. A esta suspensão foi-se adicionando carvão e dispersante até se encontrar a concentração máxima de sólidos permitida, de modo a obter valores de viscosidade dentro dos limites desejados (1 - 1,2 Pa·s) à taxa de deformação de trabalho, 100 s⁻¹.

4.2.4 Escolha do tipo de distribuição (mono, bi ou multimodal)

A distribuição de tamanhos de partículas interfere no comportamento reológico das suspensões como já foi referido.

Também o estudo do tipo de distribuição, monomodal, bimodal ou multimodal, é importante uma vez que interfere com a capacidade de empacotamento das partículas e sedimentação, permitindo uma maior ou menor viscosidade e, conseqüentemente, uma menor ou maior concentração de sólidos, respectivamente.

4.2.4.1 Junção de duas distribuições de tamanho de partícula distintas

Usando o solvente e o dispersante mais eficazes, seleccionados com base nos resultados experimentais, prepararam-se suspensões de carvão vegetal-óleo, utilizando diferentes distribuições granulométricas. Uma com uma distribuição de tamanhos estreita e partículas pequenas (P) e a outra com distribuição mais alargada e partículas mais grossas (G).

Distribuição de Tamanho de Partícula	P	G
d_{10} (μm)	1,04	2,96
d_{50} (μm)	3,58	13,3
d_{90} (μm)	9,21	146

Tabela 4.1 - Tabela das distribuições granulométricas utilizadas para determinar o efeito do sistema bimodal.

O carvão utilizado com a distribuição de tamanho de partícula P foi preparado segundo as condições óptimas de moagem enquanto o da distribuição de tamanho de partícula G foi apenas submetido à pré-moagem no moinho de lâminas e passado através de um peneiro de 250 μm .

Experimentaram-se suspensões com diferentes proporções das amostras P e G, nomeadamente, 100%P, 75%P + 25%G, 50%P + 50%G, 25%P + 75% G e 100%G. A concentração total em sólidos foi de 50 wt.% e a quantidade de dispersante utilizada variou até se encontrar uma viscosidade próxima da pretendida (1,2 Pa-s).

4.2.4.2 Junção de duas ou mais gamas de tamanho de partícula

Este estudo compreendeu a separação do carvão vegetal em gamas de tamanhos de partículas conforme recomendado por outros autores (16).

Material utilizado:

- Moinho de lâminas da marca *Retsch*, modelo *SM300*, com crivo de abertura de malha 250 μm ;
- Moinho planetário da marca *Fritsch*, modelo *Pulverizette 6*;
- Jarra em ZrO_2 , própria para o moinho planetário, e respectiva tampa;
- 500 g de bolas de diâmetro 10 mm em ZrO_2 ;
- Balança de precisão, da marca *Radwag*, modelo *PS 4500/C/2*, $\pm 0,01$ g;

- Agitador horizontal de peneiros da marca *Endecotts*, modelo *Octagon Digital*;
- Peneiros calibrados de diâmetro 20 cm, da marca *Retsch*, com abertura de malhas de 250, 180, 125, 75, 63 e 40 μm ;
- Tabuleiro colector de diâmetro 20 cm;
- Pincel.

Modo de Proceder:

Efectuou-se uma pré-moagem no moinho de lâminas. Seguidamente, colocou-se no moinho planetário a jarra em ZrO_2 , contendo cerca de 100 g do carvão vegetal pré-moído e 500 g material moente (bolas de diâmetro 10 mm em ZrO_2). Selecionou-se a velocidade de 500 rpm e o tempo de moagem de 5 minutos, ao fim do qual se crivou o conteúdo da jarra a fim de separar o carvão vegetal dos corpos moentes.

Montou-se uma torre de peneiros colocados por ordem decrescente da abertura da malha, ou seja, colocou-se em cima o peneiro de 250 μm , seguido do peneiro de 180 μm , ao qual se seguiu o de 125 μm , ..., até ao peneiro de 40 μm . Na base da torre de peneiros colocou-se o tabuleiro colector, a fim de recolher todo o material moído com granulometria inferior a 40 μm .

A torre de peneiros foi colocada no agitador de peneiros durante 15 minutos com movimentos horizontais de amplitude máxima.

Recolheu-se, com a ajuda de um pincel, o carvão vegetal retido em cada peneiro e no tabuleiro colector. Repetiu-se este procedimento para 3 kg de carvão vegetal.

Prepararam-se assim amostras de carvão vegetal com as seguintes gamas de tamanho de partícula: 250–180 μm ; 180–125 μm ; 125–75 μm ; 75–63 μm ; 63–40 μm ; <40 μm .

Preparou-se uma ChOS de 56,5 wt.% em carvão vegetal com tamanho de partícula inferior a 40 μm , que serviu de termo de comparação. As restantes ChOS foram preparadas juntando 50% da concentração total de sólidos com tamanho de partícula <40 μm com 50% de cada uma das outras granulometrias, nomeadamente, nas gamas de 250–180 μm , 180–125 μm , 90–75 μm , 75–63 μm ou 63–40 μm . Preparou-se ainda uma ChOS com distribuição multimodal com um terço de cada uma das seguintes gamas < 40 μm , 63–75 μm e 125–180 μm .

Avaliou-se o comportamento reológico destas suspensões no reómetro e registaram-se os valores obtidos para a viscosidade.

5 Resultados obtidos e discussão

5.1 Suspensões de carvão vegetal-água (ChWS)

5.1.1 Caracterização do carvão vegetal

Como se referiu anteriormente, prepararam-se as amostras de carvão vegetal segundo as condições óptimas de moagem e efectuaram-se diversas análises a fim de o caracterizar. O carvão utilizado na preparação das ChWS apresentava as características resumidas na Tabela 5.1.

Características do Carvão Vegetal:		
Marca		Del Garden
P.C.S _{db} (MJ/ kg)		32,1
P.C.I _{db} (MJ/ kg)		31,7
Mastersizer	d ₁₀ (µm)	1,51
	d ₅₀ (µm)	5,45
	d ₉₀ (µm)	12,7
ATG	%M	7,50
	% MV _{db}	30,6
	% A _{db}	1,50
	% C _{f,db}	67,9
CHN	%C _{db}	73,3
	%H _{db}	2,75
	%N _{db}	0,42

Tabela 5.1 - Características do carvão vegetal.

A partir da Tabela 5.1, e pelo que já foi dito anteriormente, facilmente concluímos que este carvão se aproxima de um carvão betuminoso. Com um teor em cinzas de 1,5 wt.%, pode dizer-se que se trata de um carvão vegetal ideal para este tipo de ensaios pois evita o problema do entupimento das tubagens aquando a sua combustão em caldeiras.

A curva de distribuição granulométrica de um carvão vegetal preparado segundo as condições óptimas de moagem, aproxima-se à curva apresentada em seguida:

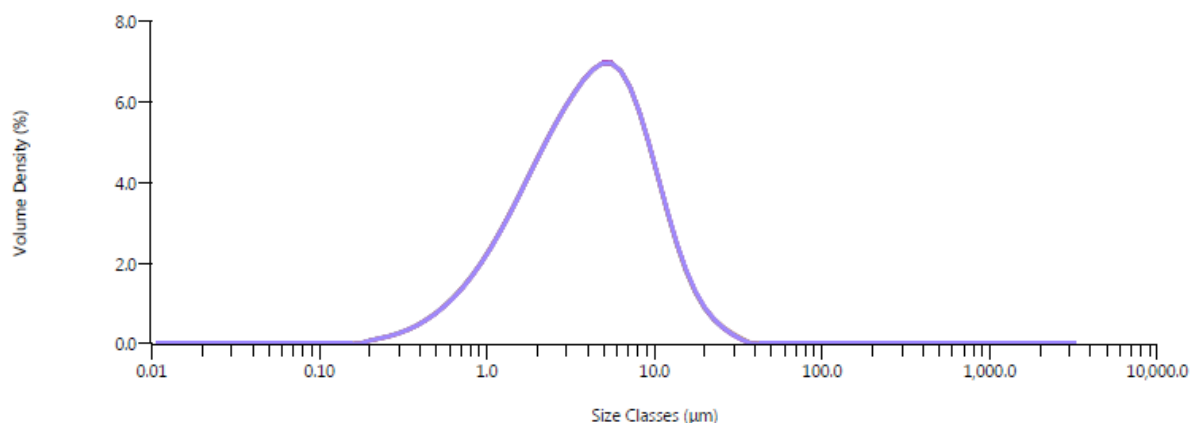


Gráfico 5.1 - Curva de distribuição granulométrica de um carvão vegetal submetido às condições ótimas de moagem.

5.1.2 Escolha do dispersante

Para a escolha do melhor dispersante a utilizar, prepararam-se várias suspensões de carvão vegetal-água como descrito em 4.1.1.1. Estas suspensões foram preparadas nas mesmas condições, de modo a que a comparação do efeito dos dispersantes A, B, C e D nas ChWS fosse possível e credível. Todas as suspensões analisadas tinham uma concentração em carvão vegetal de 50 wt.% e de 0,25 wt.% em dispersante.

Os dispersantes utilizados neste estudo foram escolhidos por serem já utilizados numa empresa do grupo que se dedica à produção de produtos químicos a partir de resinas. Desta forma, o acesso a estes dispersantes tornar-se-á mais fácil e mais económico.

Os dispersantes A, B e D são não-iónicos, enquanto o C é aniónico.

Os resultados obtidos resumem-se na tabela seguinte:

Taxa de Deformação, $\dot{\gamma}$, (s ⁻¹)	Viscosidade, μ , (Pa·s)			
	ChWS 50 wt.%			
	0,25 wt.% A	0,25 wt.% B	0,25 wt.% C	0,25 wt.% D
60	1,75	0,83	0,89	0,64
70	1,63	0,74	0,80	0,57
80	1,54	0,67	0,75	0,53
90	1,46	0,61	0,71	0,48
100	1,39	0,56	0,67	0,46
110	1,32	0,52	0,65	0,42
120	1,26	0,49	0,62	0,39
130	1,21	0,45	0,59	0,37
140	1,15	0,43	0,57	0,36
150	1,11	0,41	0,55	0,34

Tabela 5.2 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) obtidos à taxa de deformação (s⁻¹) aplicada, para ChWS de 50 wt.% de sólidos na presença dos dispersantes A, B, C e D.

Graficamente, temos:

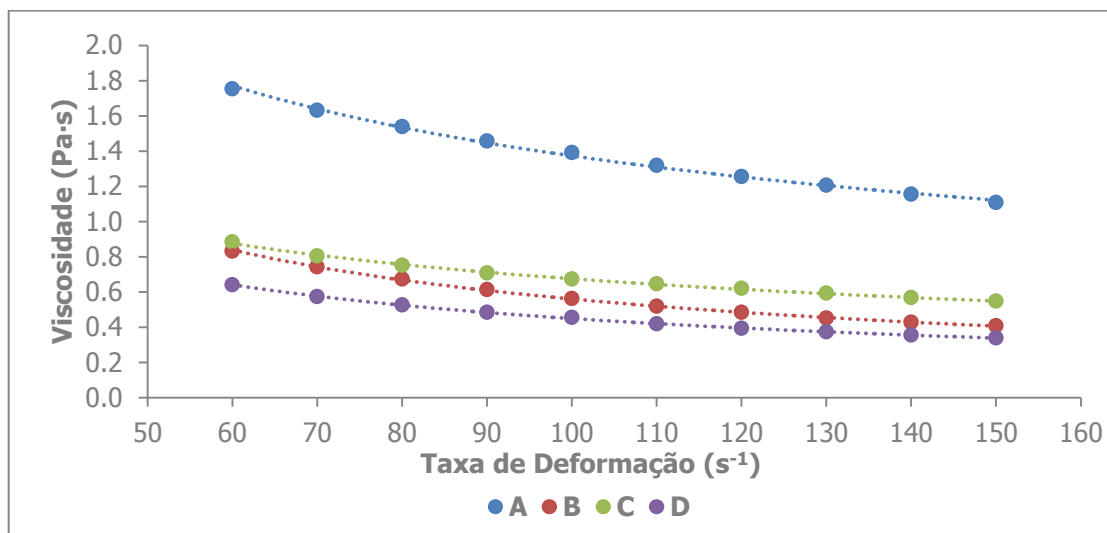


Gráfico 5.2 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s⁻¹), para ChWS de 50 wt.% de sólidos na presença dos dispersantes A, B, C e D.

A partir da Tabela 5.2 e do Gráfico 5.2, facilmente se conclui que o dispersante D é o mais eficaz, apresentando valores de viscosidade mais baixos. Isto significa que até atingirmos o valor de viscosidade de 1,2 Pa·s, é possível adicionar uma maior concentração de sólidos. O objectivo deste estudo é encontrar uma ChWS de elevada estabilidade, com uma concentração de carvão vegetal tão elevada quanto possível, com uma viscosidade de aproximadamente 1,2 Pa·s, utilizando menos de 1 wt.% de dispersante.

Deste modo, escolheu-se o dispersante D para continuar este estudo com vista a maximizar a concentração de sólidos.

5.1.3 Concentração máxima de sólidos (wt.%)

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.2 e no Gráfico 5.2 foi fácil antever a possibilidade de aumentar a fracção de carvão vegetal da ChWS dispersa com o dispersante D. O incremento da concentração para 55 wt.% resultou num aumento súbito da viscosidade dificultando a homogeneização da ChWS, impossibilitando a medição da sua viscosidade para o teor de dispersante inicialmente adicionado (0,25 wt.%) Por isso testaram-se a adição de 0,5; 0,75 e 1 wt.% do dispersante D.

Taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, (s ⁻¹)	Viscosidade, μ , (Pa·s)		
	0,5	0,75	1
60	2,71	1,42	1,44
70	2,58	1,35	1,44
80	2,46	1,29	1,43
90	2,30	1,25	1,44
100	2,23	1,21	1,40
110	2,17	1,18	1,40
120	2,16	1,15	1,44
130	2,09	1,12	1,47
140	1,99	1,10	1,50
150	1,92	1,08	1,54

Tabela 5.3 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) para ChWS com 55 wt.% de sólidos dispersos com a adição de 0,5, 0,75 e 1 wt.% de dispersante D.

Os resultados da tabela mostram que, à medida que se adicionou dispersante, a viscosidade da ChWS diminuiu. Com a adição de 1 wt.% de dispersante, a tendência inverteu-se e a viscosidade aumentou. Esta ChWS mostra uma diminuição gradual da viscosidade (comportamento reo-fluidificante) com o aumento da taxa de deformação até 100 s⁻¹ a partir da qual passa a exibir um comportamento reo-espessante (dilatante) não desejado.

Para uma quantidade de dispersante de 0,75 wt.% obteve-se um valor de viscosidade de 1,2 Pa·s a uma taxa de deformação de 100 s⁻¹, como se pretendia. Por este motivo, pode-se afirmar que as melhores condições experimentais para a preparação de ChWS incluem uma concentração de carvão vegetal de 55 wt.% e a adição de 0,75 wt.% de dispersante D. Este resultado fica muito aquém do esperado pois os 55 wt.% é o limite inferior encontrado na bibliografia disponível, valor esse abaixo do qual o PCS fica comprometido, apesar do carvão utilizado neste estudo ter um PCS de 32,1 MJ/kg, podendo ser comparado a um carvão betuminoso. Para além disso, o facto do solvente utilizado ser a água e de, conseqüentemente, ser necessário eliminar a água para haver fornecimento de energia calorífica, faz com que estas suspensões sejam uma mais-valia a nível ambiental e económico, não o sendo energeticamente.

Não foi possível avaliar quantitativamente a estabilidade das suspensões relativamente à sedimentação pois o laboratório onde se realizou este estudo ainda não dispõe de tecnologia avançada para o efeito. A avaliação da estabilidade através da medição da altura do líquido sobrenadante não foi possível uma vez que as suspensões são muito escuras e opacas, sujando as paredes dos recipientes. No entanto, foi possível fazer uma avaliação qualitativa e verificou-se que as ChWS apresentaram pouca estabilidade.

Desta forma, após avaliação dos resultados obtidos, decidiu-se continuar este estudo escolhendo um novo solvente, o óleo.

5.2 Suspensões de carvão vegetal-óleo (ChOS)

5.2.1 Escolha do solvente

O carvão vegetal utilizado neste estudo tinha as características apresentadas na tabela.

Características do Carvão Vegetal:		
Marca		Del Garden
P.C.S _{db} (MJ/ kg)		28,5
P.C.I _{db} (MJ/ kg)		28,0
Mastersizer	d ₁₀ (µm)	1,10
	d ₅₀ (µm)	4,03
	d ₉₀ (µm)	10,9
ATG	%M	7,20
	% MV. _{db}	22,1
	% A _{db}	14,1
	% C _f _{db}	63,8
CHN	%C _{db}	70,3
	%H _{db}	2,10
	%N _{db}	0,60

Tabela 5.4 - Características do carvão vegetal.

Testaram-se os óleos A, B e C a fim de encontrar o solvente mais eficaz para a preparação das ChOS. Tal como no estudo dos dispersantes das ChWS, estes óleos foram escolhidos por já serem utilizados na empresa do grupo e por serem considerados como potencialmente promissores. Os resultados obtidos para as ChOS com 50 wt.% em sólidos, encontram-se expostos na tabela seguinte, Tabela 5.5, e no Gráfico 5.3:

Taxa de deformação, $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Viscosidade, μ (Pa·s)			
	Óleo A	Óleo B	Óleo C	
60	3,29	1,07	Esta ChOS apresentou uma viscosidade muito elevada, pelo que foi impossível fazer a sua medição no reómetro.	
70	3,12	0,94		
80	2,96	0,87		
90	2,81	0,82		
100	2,67	0,78		
110	2,53	0,74		
120	2,39	0,71		
130	2,24	0,68		
140	2,08	0,66		
150	1,92	0,63		
P.C.S _{db} (MJ/kg)	38,9	40,3		39,8
Densidade (kg/dm ³)	0,926	0,865		0,93
Viscosidade (mm ² /s)	54	78		63,5
Ponto de Fulgor (°C)	>250	>165		350

Tabela 5.5 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada (s⁻¹), de ChOS preparadas com 50 wt.% em carvão vegetal, utilizando três solventes (óleos) distintos.

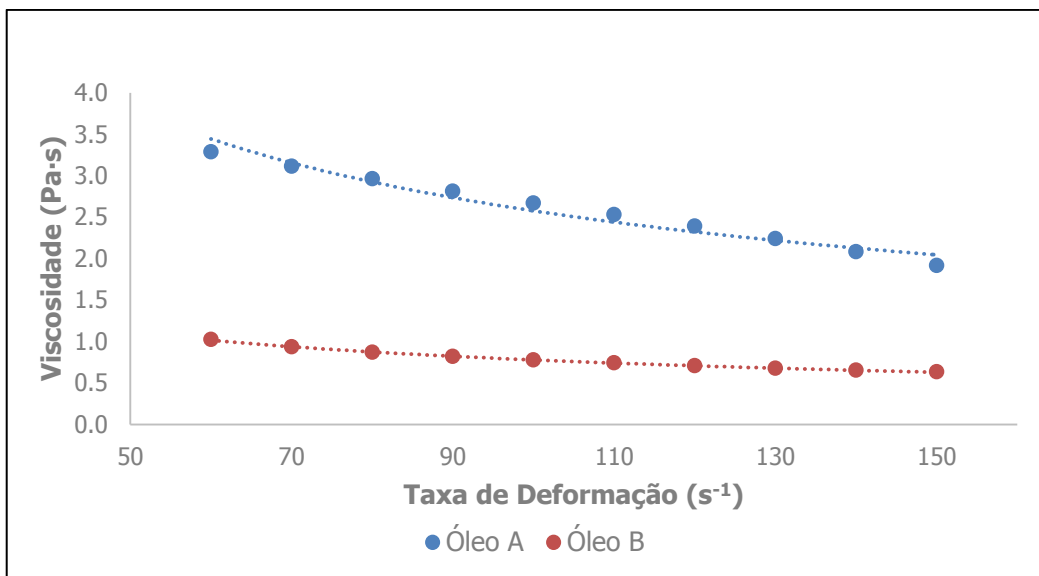


Gráfico 5.3 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s⁻¹), de ChOS preparadas com 50 wt.% de carvão vegetal, utilizando os óleos A e B.

Pela análise da Tabela 5.5 verifica-se que todos estes óleos têm pontos de fulgor elevados o que faz deles bons solventes para as ChOS, resolvendo o problema das dificuldades de transporte associadas ao carvão vegetal.

Relativamente aos valores do PCS, o óleo B é o que apresenta um valor mais elevado o que faz dele preferido em relação aos outros dois óleos.

Também pela análise da tabela, excluiu-se de imediato a possibilidade de utilizar o óleo C como solvente pois a ChOS preparada a partir deste óleo apresentou uma viscosidade muito elevada.

Pela análise do Gráfico 5.3, verifica-se que o óleo B foi o que apresentou a viscosidade mais baixa à taxa de deformação de trabalho, sendo a diferença destes valores muito significativa relativamente ao óleo A (0,777 vs 2,668 Pa·s).

Desta forma, foi fácil concluir que entre estes três solventes, o óleo B é o mais adequado à produção das ChOS.

5.2.2 Escolha do dispersante

Uma vez que a viscosidade conseguida com 50 wt.% de carvão vegetal e o óleo B foi relativamente baixa, aumentou-se a concentração de sólidos até 55 wt.%. Este incremento resultou num aumento da viscosidade da suspensão permitindo assim uma melhor avaliação do efeito dos dispersantes.

Pela análise da Tabela 5.6 e do Gráfico 5.4 verifica-se que para 0,4 wt.% do dispersante E há um ligeiro aumento da viscosidade em função da taxa de deformação. Isto significa que, algures entre os 0,3 – 0,4 wt.% há uma alteração do comportamento reológico de reo-fluidificante (pseudoplástico) para reo-espessante (dilatante), o que não é favorável.

No caso do dispersante F, a viscosidade, tanto para 0,4 como para 0,6 wt.%, é superior à viscosidade encontrada com apenas 0,3 wt.% do dispersante E.

O dispersante G foi o que deu piores resultados e a sua influência na viscosidade das ChOS foi quase imperceptível, mesmo tendo sido adicionado até 1 wt.%.

Desta forma, pode-se concluir que o melhor dispersante a utilizar na preparação das ChOS é o dispersante E e que a quantidade deste dispersante deverá ser inferior a 0,4 wt%.

Taxa de deformação, $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Viscosidade, μ (Pa·s)					
	Inicial	Dispersante E		Dispersante F		Dispersante G
		0,3 wt. %	0,4 wt. %	0,4 wt. %	0,6 wt. %	
60	4,10	1,29	0,767	2,24	1,40	3,82
70	3,77	1,24	0,766	2,08	1,36	3,41
80	3,50	1,21	0,767	1,95	1,33	3,07
90	3,31	1,18	0,770	1,85	1,31	2,81
100	3,14	1,16	0,773	1,76	1,30	2,57
110	2,86	1,14	0,778	1,68	1,27	2,39
120	2,67	1,12	0,782	1,61	1,26	2,27
130	2,56	1,11	0,786	1,55	1,23	2,14
140	2,47	1,09	0,790	1,50	1,21	2,02
150	2,38	1,08	0,793	1,45	1,20	1,89

Tabela 5.6 - Tabela dos valores de viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada (s^{-1}) para ChOS 55 wt.% em carvão vegetal, utilizando o óleo B como solvente e três dispersantes distintos.

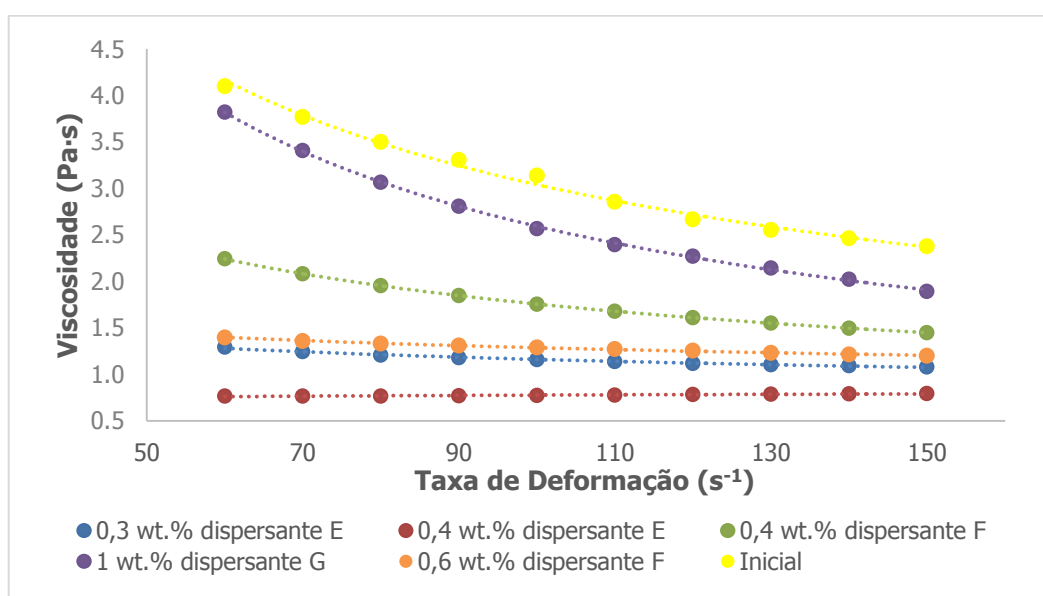


Gráfico 5.4 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s^{-1}), para ChOS 55 wt.% em carvão vegetal, utilizando o óleo B como solvente e três dispersantes distintos.

5.2.3 Concentração máxima de sólidos

Para determinar a concentração máxima de carvão vegetal permitida para a ChOS preparada com o óleo B e com o dispersante E, utilizou-se um saco de carvão vegetal diferente uma vez que o saco anterior tinha terminado. As características deste "novo" saco estão resumidas na tabela seguinte, Tabela 5.7.

É de realçar o teor de cinzas deste carvão vegetal que é bastante inferior ao utilizado para encontrar os melhores solvente e dispersante.

Características do Carvão Vegetal:		
Marca		Del Garden
P.C.S _{db} (MJ/kg)		29,1
P.C.I _{db} (MJ/kg)		28,6
Mastersizer	d ₁₀ (µm)	1,04
	d ₅₀ (µm)	3,58
	d ₉₀ (µm)	9,21
ATG	%M	7,53
	% MV _{db}	20,4
	% A _{db}	8,70
	% C _{f db}	70,9
CHN	%C _{db}	74,2
	%H _{db}	2,36
	%N _{db}	0,51

Tabela 5.7 - Características do carvão vegetal.

Como foi descrito no procedimento experimental, variaram-se as concentrações de carvão vegetal e de dispersante adicionadas de modo a encontrar a concentração máxima de sólidos permitida para esta ChOS. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 5.8, na página seguinte.

A partir da Tabela 5.8, verifica-se que com 55 wt.% sólidos o valor da viscosidade da ChOS preparada com este carvão vegetal é bastante inferior ao valor conseguido anteriormente quando se efectuou o estudo do dispersante. Como se referiu acima, o saco de carvão é diferente e, conseqüentemente, as suas características também o são. Isto pode justificar a diferença dos valores de viscosidade encontrados nos dois casos, chamando a atenção para o facto de que os valores encontrados para este estudo, provavelmente, não seriam os mesmos se tivesse sido utilizado outro carvão vegetal.

Respeitando o estudo anterior, em que se determinou que a quantidade de dispersante permitida deveria ser inferior a 0,4 wt.%, e através da análise da Tabela 5.8, pode-se afirmar que a quantidade máxima de sólidos permitida para esta ChOS é de 62 wt.%.

Relativamente à estabilidade das suspensões, a olho nu, estas suspensões preparadas a partir do óleo B, apresentaram uma estabilidade muito superior às ChWS.

Taxa de deformação, $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Viscosidade (Pa·s)				
	Concentração de sólidos (wt.%)	55	55	62	62
Dispersante E (wt.%)	Inicial	0,15	0,25	0,35	0,4
60	1,58	0,55	1,74	1,23	1,60
70	1,44	0,52	1,65	1,18	1,54
80	1,34	0,50	1,57	1,16	1,49
90	1,26	0,48	1,51	1,13	1,45
100	1,18	0,47	1,46	1,11	1,42
110	1,11	0,46	1,42	1,09	1,40
120	1,06	0,45	1,39	1,06	1,38
130	1,02	0,44	1,35	1,05	1,35
140	0,979	0,43	1,33	1,03	1,33
150	0,950	0,42	1,30	1,02	1,32

Tabela 5.8 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada, para determinadas concentrações de sólidos e de dispersante.

5.2.4 Influência do tipo de distribuição de tamanho de partícula (mono, bi ou multimodal) na concentração de sólidos (wt.%)

5.2.4.1 Junção de duas distribuições de tamanho de partícula distintas

Na realização deste ensaio, utilizaram-se dois sacos distintos de carvão vegetal, cujas características se apresentam na tabela seguinte:

Características do Carvão Vegetal:			
Marca		Del Garden	
Carvão		P	G
Mastersizer	d ₁₀ (µm)	1,04	2,96
	d ₅₀ (µm)	3,58	13,3
	d ₉₀ (µm)	9,21	146
ATG	%M	7,53	7,20
	% MV _{db}	20,4	22,1
	% A _{db}	8,67	14,1
	% C _{f db}	65,6	63,8
CHN	%C _{db}	74,2	70,3
	%H _{db}	2,36	2,10
	%N _{db}	0,51	0,60
P.C.S _{db} (MJ/kg)		29,1	28,5
P.C.I _{db} (MJ/kg)		28,6	28,0

Tabela 5.9 - Características do carvão vegetal.

Prepararam-se ChOS com 50 wt.% em carvão vegetal sem adição de dispersante. Esses 50 wt.% em sólidos foram preparados misturando ou não duas distribuições de tamanho de partícula. Os valores da viscosidade obtida à taxa de deformação aplicada para cada ChOS estão registados na tabela seguinte, Tabela 5.10, e no Gráfico 5.5.

Taxa de Deformação, $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Viscosidade (Pa·s)				
	100%P	75%P+25%G	50%P+50%G	25%P+75%G	100%G
60	0,40	0,89	0,73	1,10	1,57
70	0,37	0,81	0,68	1,05	1,53
80	0,34	0,76	0,65	1,00	1,49
90	0,33	0,72	0,62	0,96	1,46
100	0,31	0,68	0,59	0,92	1,42
110	0,30	0,65	0,57	0,89	1,38
120	0,29	0,62	0,55	0,86	1,34
130	0,28	0,60	0,55	0,84	1,32
140	0,27	0,58	0,52	0,82	1,31
150	0,26	0,56	0,51	0,80	1,29

Tabela 5.10 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada (s⁻¹), para ChOS preparadas com 50 wt.% em carvão vegetal e 50 wt.% em óleo B.

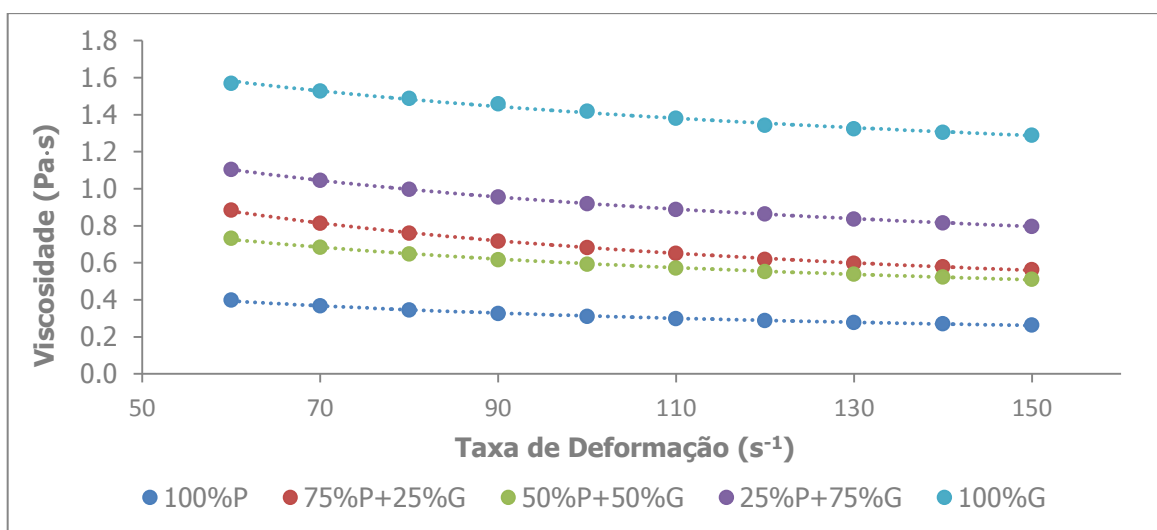


Gráfico 5.5 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s⁻¹) para as diferentes ChOS, preparadas com 50 wt.% em carvão vegetal (P e/ou G) e 50 wt.% em óleo B.

Através do Gráfico 5.5, nota-se que há uma influência da distribuição do tamanho de partícula no comportamento reológico da suspensão, já que a menor viscosidade foi obtida para a ChOS 100%P e a maior viscosidade para a ChOS 100%G. Seria de esperar que a segunda viscosidade mais baixa fosse a de 75%P+25%G e que a viscosidade fosse aumentando à medida que aumentava a quantidade de G. No entanto, a segunda viscosidade mais baixa foi a de

50%P+50%G e isto, provavelmente, deve-se ao facto de a distribuição granulométrica G ter um d_{10} e um d_{50} de 2,96 e 13,3 μm respectivamente, o que significa que também tem partículas pequenas. Os 25%G não foram suficientes para introduzir partículas de maior dimensão e só com 50%P+50%G se conseguiram introduzir suficiente quantidade de partículas grandes e, conseqüentemente, promover o preenchimento dos espaços vazios entre as partículas de maior dimensão pelas de menor dimensão - empacotamento das partículas.

No entanto, este estudo não foi suficiente para tirar conclusões relativamente à influência da distribuição do tamanho das partículas no comportamento reológico das ChOS e decidiu-se aprofundar este estudo utilizando gamas de tamanho de partícula distintas.

5.2.4.2 Junção de duas ou mais gamas de tamanho de partícula.

Neste estudo, foi utilizado um saco de carvão vegetal de 3 kg com as características descritas na tabela seguinte, Tabela 5.11:

Características do Carvão Vegetal:		
Marca		Del Garden
P.C.S _{db} (MJ/kg)		32,9
P.C.I _{db} (MJ/kg)		32,4
ATG	%M	6,75
	%MV _{db}	20,0
	%A _{db}	20,5
	%C _{f db}	59,5
CHN	%C _{db}	66,7
	%H _{db}	2,06
	%N _{db}	0,65

Tabela 5.11 - Características do carvão vegetal.

Respeitando o estudo anterior, em que a menor viscosidade se verificou para a distribuição de tamanho de partícula 100%P, prepararam-se ChOS partindo da gama de partículas mais baixa (<40 μm) à qual se foi adicionando outras gamas à proporção de 50–50%, preparando assim sistemas bimodais e um multimodal.

Estas ChOS foram preparadas com uma concentração total de sólidos de 56,5 wt.%. Optou-se por esta concentração pois com concentrações inferiores, as viscosidades das suspensões eram tão baixas que dificultava a comparação entre elas.

Os resultados obtidos para a viscosidade à taxa de deformação aplicada estão na tabela seguinte:

Taxa de Deformação (s ⁻¹)	Viscosidade (Pa·s)						
	Gamas de Tamanho de Partícula						
	<40 μm	<40 μm 40–63 μm	<40 μm 63–75 μm	<40 μm 75–125 μm	<40 μm 125–180 μm	<40 μm 180–250 μm	<40 μm 63–75 μm 125–180 μm
60	1,14	2,02	1,86	0,83	0,84	0,55	1,64
70	1,08	1,98	1,85	0,82	0,83	0,54	1,58
80	1,03	1,94	1,80	0,81	0,82	0,54	1,52
90	0,98	1,90	1,73	0,80	0,80	0,53	1,47
100	0,93	1,87	1,69	0,78	0,78	0,52	1,43
110	0,88	1,85	1,66	0,77	0,77	0,52	1,40
120	0,85	1,82	1,65	0,76	0,75	0,51	1,37
130	0,81	1,80	1,64	0,75	0,74	0,50	1,36
140	0,79	1,77	1,62	0,74	0,72	0,49	1,34
150	0,77	1,75	1,59	0,73	0,71	0,49	1,33

Tabela 5.12 - Tabela dos valores da viscosidade (Pa·s) à taxa de deformação aplicada (s⁻¹) para ChOS preparadas a partir de diferentes gamas de tamanhos de partículas, com uma concentração total em sólidos de 56,5 wt.%, na proporção de 50/50 de cada gama.

A partir dos valores da Tabela 5.12, efectuou-se o Gráfico 5.6 que fornece um conhecimento imediato dos resultados obtidos. Graficamente, tem-se:

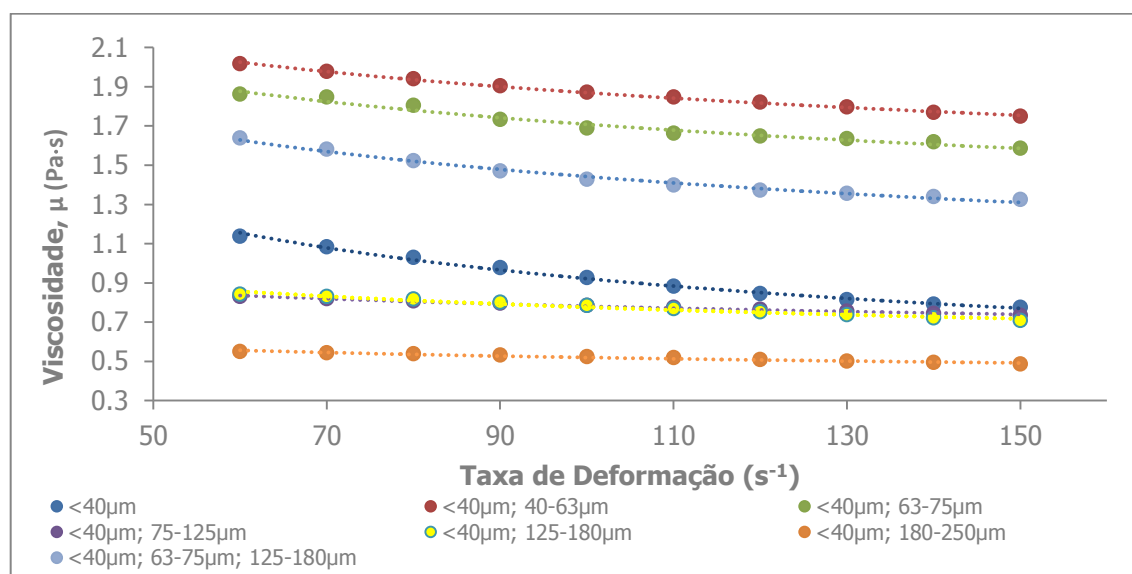


Gráfico 5.6 - Gráfico da viscosidade (Pa·s) em função da taxa de deformação aplicada (s⁻¹) para ChOS preparadas a partir de diferentes gamas de tamanhos de partículas, com concentração total em sólidos de 56,5 wt.%.

Através do gráfico, é fácil concluir que nas condições específicas utilizadas neste estudo, a combinação de diferentes fracções granulométricas, relativamente ao pó com tamanhos de

partícula $<40 \mu\text{m}$, pode ser vantajosa para algumas gamas de partículas e desvantajosa para outras. A ChOS com menor viscosidade foi a preparada a partir das gamas $<40 \mu\text{m}$; $180\text{--}250 \mu\text{m}$, enquanto apenas ligeiros abaixamentos de viscosidade se registaram para outros sistemas bimodais de gamas de tamanho de partícula inferiores.

Estes resultados não são surpreendentes considerando que, de acordo com o modelo de Furnas para sistemas multimodais, os ganhos de empacotamento implicam que as partículas mais finas ocupem de forma eficiente os espaços intersticiais deixados entre as partículas mais grossas, o que requer a presença de tamanhos ainda mais diferenciados. Isto sugere que para se tirar partido do uso de diferentes gamas granulométricas é necessário ter em conta não só o seu tamanho mas também a sua fracção na mistura. Este autor verificou que o empacotamento de sistema bimodais era maximizado quando a razão de tamanhos de partícula entre grossos e finos era superior a cerca de 6,46 e as fracções de grossos/finos eram cerca de 70/30 (23).

Dos resultados apresentados não é possível retirar conclusões firmes acerca das eventuais vantagens em se adoptar pela ChOS com a menor viscosidade ($< 40 \mu\text{m}$; $180\text{--}250 \mu\text{m}$) relativamente ao sistema monomodal, usado anteriormente, com $d_{90} < 10 \mu\text{m}$ pois, como foi referido anteriormente, infelizmente, os dois estudos tiveram que ser feitos com carvões vegetais de sacos diferentes, uma vez que um saco de 3 kg não foi suficiente.

Comparando com os valores obtidos para 55 wt.% de carvão vegetal com distribuição de tamanho de partículas monomodal e com $d_{90} < 10 \mu\text{m}$ (Tabela 5.8), apesar da concentração de sólidos ser mais baixa, a viscosidade obtida à taxa de deformação de trabalho foi de 1,18 Pa·s, ou seja, mais elevada do que para o sistema bimodal, $< 40 \mu\text{m}$; $180\text{--}250 \mu\text{m}$. No entanto, é prematuro, pela razão já exposta, dizer que o sistema bimodal é preferencial ao sistema monomodal de distribuição de tamanho de partícula com um $d_{90} < 10 \mu\text{m}$.

Desta forma, este estudo apenas prova a influência do tamanho de partícula e da distribuição granulométrica no comportamento reológico de uma ChOS. Para tirar conclusões mais concretas, ter-se-á, futuramente, de aprofundar este estudo. Deverá ter-se em consideração as dificuldades encontradas aqui e assegurar que os ensaios são realizados utilizando sempre o mesmo saco de carvão vegetal. Preparar-se-ão amostras de carvão vegetal com $d_{90} < 10 \mu\text{m}$ e outras com gamas de tamanho de partícula $< 40 \mu\text{m}$, $180\text{--}250 \mu\text{m}$, $125\text{--}180 \mu\text{m}$ e $75\text{--}125 \mu\text{m}$. As diferentes ChOS serão preparadas juntando gamas de partículas, como se fez neste estudo, variando também a fracção de grossos/finos. Só assim será possível comparar e concluir acerca da vantagem dos sistemas multimodais relativamente aos monomodais.

5.3 Análise e discussão de resultados

Através deste estudo foi possível encontrar uma ChOS com uma concentração máxima de sólidos de 62 wt.% utilizando 0,35 wt.% do dispersante E. As características das matérias-primas que deram origem a esta ChOS estão descritas na tabela seguinte.

Característica		Carvão Vegetal	Dispersante E	Óleo B
Estado		Sólido	Sólido	Líquido
P.C.S _{db} (MJ/kg)		29,1	28,3	40,3
P.C.I _{db} (MJ/kg)		28,6	28,2	-
TGA	% M	7,53	3,58	0,100
	% MV _{db}	20,4	92,0	0,99
	% A _{db}	8,70	6,66	0,01
	% C _{f db}	70,9	1,34	0
CHN	% C _{db}	74,2	56,5	-
	% H _{db}	2,36	8,47	-
	% N _{db}	0,51	1,01	-
ICP	Al (ppm)	5,38	0,02	0,00
	Ba (ppm)	0,12	0,00	0,00
	Ca (ppm)	38,2	1,74	0,18
	Cd (ppm)	0,00	0,00	0,00
	Co (ppm)	0,00	0,00	0,00
	Cr (ppm)	0,03	0,00	0,00
	Cu (ppm)	0,01	0,00	0,00
	Fe (ppm)	4,13	0,07	0,00
	K (ppm)	9,35	19,2	0,03
	Mg (ppm)	2,63	3,29	0,03
	Mn (ppm)	0,36	0,01	0,00
	Na (ppm)	0,77	0,12	0,05
	Ni (ppm)	0,01	0,00	0,00
	Pb (ppm)	0,00	0,00	0,00
	Zn (ppm)	0,01	0,03	0,00
	P (ppm)	0,75	22,2	0,00
	S (ppm)	0,33	0,35	0,02
Si (ppm)	23,0	0,00	0,00	
Ti (ppm)	0,54	0,00	0,00	

Tabela 5.13 - Características das matérias-primas utilizadas na preparação da ChOS.

Como foi referido no Estudo do Estado da Arte, uma das motivações que levou à procura de um “novo” combustível e, conseqüentemente, à elaboração deste trabalho foi a questão das emissões de CO₂, SO₂ e NO₂ para a atmosfera.

Através da Tabela 5.13 pode verificar-se que o teor de azoto (N) presente no carvão vegetal utilizado para preparar a ChOS é de 0,51 wt.% e o teor de enxofre (S) é de 0,33 ppm. Não se conhecem os teores em azoto para os combustíveis derivados do petróleo (gasóleo de aquecimento gasolina e diesel). No caso específico do enxofre, o teor encontrado para o carvão vegetal (0,33 ppm) é muito inferior ao valor máximo estipulado para o gasóleo de aquecimento que pode atingir 0,1 wt.% (1000 ppm), sendo também significativamente inferior às concentrações máximas deste elemento na gasolina e no diesel, os quais podem atingir os 50 ppm¹. Este teor de enxofre encontrado para o carvão vegetal garante uma queima muito mais limpa e emissões gasosas mais reduzidas, relativamente aos combustíveis fósseis.

¹ Estes valores foram retirados dos sites da galpenergia e da prioenergy, bem como do Diário da República, Decreto-Lei nº89/2008 de 30 de Maio.

O elevado teor em cinzas determinado para este carvão vegetal, e que foi uma característica comum a todos os outros experimentados ao longo deste estudo, constitui um aspecto preocupante, uma vez que teores de cinzas elevados podem provocar o entupimento das caldeiras. O ideal seria um carvão vegetal com um teor de cinzas inferior a 2%. No entanto, como já foi referido anteriormente, o carvão utilizado neste estudo é um carvão comercial, i.e., é produzido através de variados tipos de biomassa de uma forma pouco controlada. Acredita-se, todavia, que a questão das cinzas será resolvida quando a empresa produzir o seu próprio carvão vegetal, controlando a qualidade das matérias-primas, bem como a de todo o processo produtivo.

No que respeita ao dispersante E, este tem teores relativamente baixos de S (0,35 ppm) e de N (1,01%). Para além disso, este dispersante é utilizado numa percentagem de 0,35 wt.%, teor que não constitui qualquer ameaça à qualidade ambiental da ChOS. É de salientar que a obtenção de uma ChOS com apenas 0,35 wt.% de dispersante, contra os 1 wt.% referidos na bibliografia disponível, constitui um aspecto bastante atractivo a nível económico.

Relativamente ao óleo B, não foi possível analisar o teor de N uma vez que o equipamento disponível no laboratório não está apto para análises de amostras no estado líquido. Contudo, sabe-se que este óleo tem vindo a ser muito utilizado em substituição do petróleo, por ser uma fonte de energia limpa. Sabe-se também que este óleo reduz a emissão de gases que contribuem para o efeito de estufa em 45%. Quanto ao teor de enxofre (S), verifica-se através da Tabela 5.13 que é da ordem dos 0,02 ppm, ou seja, muito baixo. Isto significa que este óleo pouco irá incrementar o teor de enxofre da ChOS, pelo que a sua queima não só contribui para a redução do efeito de estufa como também para a formação das chuvas ácidas.

Efectuaram-se também análises à ChOS preparada com 62 wt.% de carvão vegetal e 0,35 wt. % de dispersante E. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela seguinte.

Características da ChOS		
62 wt.% Carvão Vegetal + 0,35 wt.% Dispersante E		
ATG	%M	4,80
	%MV _{db}	59,9
	%A _{db}	4,20
	%C _{f db}	38,9
P.C.S _{db} (MJ/kg)		32,6

Tabela 5.14 - Características duma ChOS com uma concentração de carvão vegetal de 62 wt.% e com 0,35 wt.% de dispersante E.

Verifica-se através da Tabela 5.14 que o teor em cinzas é elevado, 4,20%, tal como era esperado, uma vez que esta ChOS foi preparada a partir de um carvão vegetal com teor elevado de cinzas, como já foi referido.

Considerando que o poder calorífico do óleo B é da ordem dos 40 MJ/kg, que a sua fracção em peso na ChOS é de 0,38, e que o poder calorífico da ChOS é de 32,6 MJ/kg (ver Tabela 5.14), facilmente se conclui que por cada kg de óleo B usado como meio de dispersão se consegue obter uma quantidade total de energia superior a 85 MJ, ou seja, uma quantidade de energia > 85

MJ/kg de óleo B. Assim, com um kg de óleo B na forma de ChOS os ganhos de energia são da ordem de 85/40, ou seja, cerca de 2,1 vezes superiores em comparação com a condição do uso exclusivo do óleo B. Estes resultados não entram em linha de conta com o preço do carvão vegetal, ilustrando somente os ganhos energéticos para uma dada quantidade de do óleo usado como meio de dispersão. Obviamente, uma análise mais completa terá de considerar o preço total da ChOS e a sua comparação com os combustíveis actualmente disponíveis no mercado.

Se compararmos os preços dos combustíveis derivados do petróleo à data da consulta (25/11/2014), com o preço estimado para a ChOS, temos:

Produto	Densidade (kg/ dm ³)	Preço/ litro (€/ l)	Preço/ kg (€/ kg)	P.C.S (MJ/ kg)	Preço/ MJ (€/ MJ)
Gasolina	0,775	1,439	1,857	47	0,040
Diesel	0,853	1,239	1,453	46	0,032
Biodiesel	0,880	1,299	1,476	40	0,037
GA ⁽¹⁾	0,900	1,205	1,339	44,5	0,030
ChOS ⁽²⁾	1,320	-	1,097-1,197	32,6	0,034-0,037

Tabela 5.15 - Tabela comparativa de preços de alguns combustíveis líquidos.

⁽¹⁾ Valores obtidos através dos sites: www.precoscombustiveis.dgeg.pt, www.galpenenergia.com; www.prioenergy.com.

⁽²⁾ Preços obtidos através de informação recolhida junto de fornecedores de óleo e de dispersante e através do cálculo estimado para o preço de custo da produção de carvão vegetal. Ao preço de custo da ChOS adicionou-se uma margem de lucro mínima e máxima, cuja aplicação vai depender das quantidades requeridas pelo cliente, e o IVA a fim de estimar o intervalo de preços previstos para a ChOS.

Através da Tabela 5.15 é fácil perceber que o Preço/MJ (€/MJ) da ChOS é mais vantajoso relativamente ao preço da gasolina e do biodiesel, não se verificando qualquer vantagem económica em relação ao diesel e ao gasóleo de aquecimento (GA). Para obtermos o mesmo poder calorífico superior que os combustíveis derivados do petróleo poderão ser poupados entre 118 a 259 €/tonelada no caso da gasolina e até 116 €/tonelada no caso do biodiesel. Contudo, o mesmo não se verifica em relação ao diesel e ao gasóleo de aquecimento. Esta ChOS poderá ficar mais cara entre 111 a 249€/tonelada para o diesel e entre 174 a 307,5 €/tonelada para o gasóleo de aquecimento.

No entanto, os preços da ChOS foram calculados sem levar em conta qualquer tipo de incentivos que poderão ser fornecidos pela União Europeia ou pelo Estado Português. Como já se referiu, as questões ambientais são uma preocupação constante nos dias de hoje e, para além disso, a União Europeia tem vindo, há já alguns anos, a discutir formas de diminuir a dependência do sector dos transportes relativamente ao petróleo, uma vez que este é cada vez mais escasso e, conseqüentemente, mais caro. Acredita-se que a utilização de biocombustíveis é o único meio actualmente disponível para resolver este problema, pelo que têm vindo a ser criados incentivos/apoios à utilização e produção de biocombustíveis. Posto isto, caso se verifique algum tipo de incentivo à produção de biocombustíveis, ter-se-á margem de manobra para diminuir o preço de comercialização das ChOS tornando-as mais competitivas economicamente.

Deste modo, as ChOS são uma boa alternativa ao petróleo e seus derivados, uma vez que são preparadas a partir do carvão vegetal que é uma fonte de energia renovável enquanto o petróleo é não renovável e as suas reservas são já limitadas. Para além disso, como se verificou através da análise elementar efectuada às matérias-primas utilizadas para produzir a ChOS, estas são de queima limpa e as emissões gasosas de CO₂ e SO₂ para o meio ambiente serão consideravelmente mais baixas do que as emissões provenientes da combustão das energias não renováveis (petróleo, carvão mineral e gás natural), contribuindo para a redução do efeito de estufa, aquecimento global e formação de chuvas ácidas. É de salientar também o elevado poder calorífico destas suspensões, comparativamente ao carvão vegetal ou mineral.

6 Conclusões

O carácter hidrofóbico do carvão vegetal limitou o teor de sólidos das ChWS a 55 wt.% mesmo nas condições de dispersão optimizadas. Este teor de sólidos corresponde ao limite inferior encontrado na bibliografia disponível, abaixo do qual o PCS fica comprometido.

Embora não tenha sido possível avaliar quantitativamente a estabilidade das suspensões relativamente à sedimentação, uma avaliação qualitativa revelou que as ChWS apresentavam fraca estabilidade.

Por estas razões foi necessário encontrar um meio de dispersão alternativo, mais compatível com a superfície das partículas de carvão vegetal. De entre 3 óleos investigados, o óleo B foi o que maior eficácia como meio de dispersão, tendo sido seleccionado para levar a cabo este trabalho.

Contudo, quando se compara o preço/MJ (€/MJ) da ChOS, chega-se à conclusão que a ChOS só é vantajosa relativamente à gasolina e ao biodiesel, perdendo em relação ao diesel e ao gasóleo de aquecimento. Porém, mesmo em relação a estes últimos combustíveis, poderá ainda ser uma solução interessante numa conjuntura político/económica em que o consumo de recursos renováveis seja incentivado.

Durante este estudo surgiram algumas dificuldades que tiveram de ser ultrapassadas. O carvão vegetal utilizado foi adquirido numa superfície comercial, ou seja, era um carvão para uso doméstico. As suas características variaram de saco para saco, tal como o teor em cinzas, não se tendo verificado a repetibilidade dos resultados obtidos de cada vez que se utilizava um carvão de um saco diferente, o que dificultou a comparação entre os resultados.

O facto de as suspensões de carvão vegetal aumentarem drasticamente a viscosidade com um pequeno incremento da concentração em sólidos - ponto crítico - fez com que tivessem que ser repetidos alguns ensaios e, conseqüentemente, houve situações em que não foi possível levar a cabo um estudo com o mesmo carvão vegetal.

Também a necessidade de estudar a preparação destas suspensões a partir de dispersantes e solventes utilizados em outras empresas do grupo ao qual pertence esta empresa, com vista a tornar as suspensões mais económicas, dificultaram um pouco o desenvolvimento das investigações.

Este estudo será ainda aperfeiçoado pois ficou por apurar o tipo de distribuição granulométrica (mono, bi e multimodal) bem como as gamas de distribuição de tamanho de partículas mais vantajosas na preparação destas suspensões. Contudo, este trabalho é já um bom ponto de partida para as investigações que se seguirem, tendo ficado claro que é possível obter um biocombustível líquido através de um carvão vegetal.

Concluídos estes estudos deverão ser investigadas as alterações a ser efectuadas nas caldeiras e nos motores onde irão ser utilizados estes produtos.

A empresa interessada neste projecto está já a estudar a implementação de uma unidade fabril que produza estas ChOS. Esta unidade irá produzir o seu próprio carvão vegetal a partir da madeira de pinheiro. Estas matérias-primas serão, portanto, controladas e, por isso, acredita-se

que o carvão vegetal produzido será um produto de características estáveis, nomeadamente, quanto ao teor de cinzas, evitando assim o entupimento das caldeiras.

O objectivo deste trabalho foi atingido com sucesso, tendo-se conseguido encontrar uma suspensão de carvão vegetal-óleo com uma concentração de sólidos de 62 wt.%, com uma viscosidade de 1,11 Pa·s, com apenas 0,35 wt.% de dispersante. Esta ChOS apresentava também elevada estabilidade e poder calorífico, tendo, desta forma, ficado preenchidos todos os requisitos necessários para a obtenção de um biocombustível líquido preparado a partir do carvão vegetal.

Bibliografia

1. Energia Renovável- Wikipédia, A Enciclopédia Livre. [Online] http://pt.wikipedia.org/wiki/Energia_renov%C3%A1vel.
2. Biomassa- Wikipédia, A Enciclopédia Livre. [Online] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Biomassa>.
3. **Speight, James G.** *Handbook of Coal Analysis*. s.l. : Wiley- VCH, 2005.
4. **ASTM D388.** ASTM D388-98a. *Standard Classification of Coals by Rank*. 1998.
5. **Syred, C; Griffiths, A. J.; Syred, N. e James, D.** *A clean efficient system for producing Charcoal, Heat and Power (CHaP)*. s.l. : Science Direct- Elsevier, 2006.
6. **D.W.Kelley.** *Charcoal and Charcoal Burning*. s.l. : Osprey Publishing, 1886.
7. **CENBIO, Centro Nacional de Referência em Biomassa-**. *Carvão Vegetal- Aspectos Técnicos, Sociais, Ambientais e Económicos*. São Paulo : s.n., 2008.
8. Carvão Activado- Wikipédia, A Enciclopédia Livre. [Online] http://pt.wikipedia.org/wiki/Carv%C3%A3o_ativado.
9. **Lee, Sunggyu; Speight, James G. e Loyalka, Sudarshan K.** *Handbook of Alternative Fuel Technology*. s.l. : Taylor and Francis Group, 2007.
10. **Ugwu, K. E. e Ofomatah, A.C.** *Evaluation of properties of coal slurry from different solvents*. Nigeria : Academic Journals- International Journal of Physical, 2013.
11. **Ugwu, K.E.; Ofomatah, A.C. e Eze, S.I.** *Influence of solid concentration on the flow characteristics and settling rate of coal-water-slurries*. Nigéria : Journal of Energy and Natural Resources- Science Publishing Group, 2013.
12. **Singh, Ayush Kumar.** *Rheological Investigation of Coal Water Slurries with and without Additive*. Índia : Thapar University, 2012.
13. Coal Water Slurry Fuel- Wikipedia, The Free Encyclopedia. [Online] http://en.wikipedia.org/wiki/Coal-water_slurry_fuel.
14. **Osintsev, K. V.** *Studying Flame Combustion of Coal–Water Slurries*. Russia : Teploenergetika- Thermal Engineering, 2012.
15. **Slaczka, Andrzej e Wasilczyk, Adam.** *The effect of chemicals on the rheology of highly loaded coal water slurries (CWS)*. Polónia : Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2011.
16. **Buranasrisak, Patnaree e Narasingha, Monpilai H.** *Effects of Particle Size Distribution and Packing Characteristics on the Preparation of Highly- Loaded Coal- Water- Slurry*. s.l. : International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2012.
17. **Ongsirimongkol, N. e Narasingha, M.H.** *Effects of Stabilizing Agents on Stability and Rheological Characteristics of the Highly- Loaded Coal- Water- Slurry*. s.l. : International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2012.

18. **Wang, Qindao; Luo, Genxiang; Niu, Jiayu; Jin, Jun e Wang, Haoping.** *Surface Potential of Coal Particles in Coal-Oil Mixture.* s.l. : Journal of Dispersion Science and Technology, 2011.
19. **Shin, Yu-Jen e Shen, Yun-Hwei.** *Preparation of coal slurry with organic solvents.* s.l. : Science Direct- ELSEVIER, 2007.
20. **Lee, Sunggyu e Henthorn, Kimberly H.** *Particle Technology and Applications.* s.l. : CRC, 2012.
21. **Barnes, H.A., Hutton, J.F. e Walters, K.** *An Introduction to rheology.* s.l. : ELSIEVIER, 1989.
22. **Myers, Drew.** *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications.* s.l. : Wiley- VCH, 1999.
23. **Ferreira, José Maria da Fonte.** *A Interface Carboneto de Silício - Solução Aquosa e o Enchimento por Barbotina.* Aveiro : Universidade de Aveiro, 1992.