



**Elisabete Rodrigues
Teixeira**

**Propriedades de leitos usados na combustão de
biomassa em leito fluidizado**



**Elisabete Rodrigues
Teixeira**

**Propriedades de leitos usados na combustão de
biomassa em leito fluidizado**

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

"A ciência se compõe de erros, que por sua vez, são os passos até à verdade."

Júlio Verne

O júri

Presidente

Professora Doutora Myriam Alexandra Batalha Dias Nunes Lopes

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

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientador)

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Co-Orientador)

Doutora Maria Helena dos Santos Duarte Lopes

Investigadora Auxiliar, Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Agradecimentos

Este trabalho é o culminar de mais uma fase importante da minha vida. No entanto não teria sido possível concretizá-lo sem a ajuda e apoio de algumas pessoas, sendo por isso, chegado o momento de com elas partilhar o meu agradecimento.

Ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, professor auxiliar da Universidade de Aveiro, pela orientação, apoio, disponibilidade e por todo o acompanhamento ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, professor auxiliar da Universidade de Aveiro, agradeço a orientação e disponibilidade prestada durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva, professor auxiliar da Universidade de Aveiro, agradeço a orientação e a disponibilidade.

À Diana Patoilo por todo o apoio, disponibilidade, amizade e ajuda na área da espectrofotometria de absorção e emissão atómica, sem si não teria sido possível realizar esta importante parte deste trabalho.

O trabalho foi desenvolvido no âmbito da actividade financiada pela Fundação para Ciência e a Tecnologia, com referência PTDC/AAC-AMB/098112/2008, (*Bias-to-soil*) Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo

Aos meus amigos e colegas por toda a compreensão e apoio ao longo deste ano de trabalho, em especial à Ana Sofia Marques.

Finalmente, agradeço às duas pessoas mais importantes da minha vida, à minha mãe, por permitir que eu realize todos os meus sonhos, sempre com o seu apoio e compreensão. E ao meu pai, pois apesar de não estar fisicamente comigo, sei que me acompanha e apoia em cada passo da minha vida. Para eles o meu profundo agradecimento.

Palavras-chave

Aglomerção, Biomassa, Combustão, Cinzas, Desfluidização, Leito Fluidizado, Lixiviação.

Resumo

Os combustíveis de biomassa contribuem para mitigar o efeito de estufa na atmosfera, porque são considerados neutros na emissão de CO₂, assim a sua conversão térmica, nomeadamente a combustão é alvo de estudo intensivo.

A tecnologia de leito fluidizado tem sido considerada uma boa forma de conversão dos combustíveis de biomassa em energia, devido às suas vantagens inerentes, como as baixas temperaturas de combustão, elevada eficiência, baixa emissão de poluentes e flexibilidade de combustíveis. Contudo, problemas operacionais relacionados com as cinzas, nomeadamente a formação de escórias e aglomeração do material do leito, podem conduzir à desfluidização, e conseqüentemente à paragem do processo de combustão e ao aumento dos custos de manutenção.

No âmbito deste trabalho, tendo em vista a necessidade da gestão das cinzas, hoje consideradas como um resíduo, realizou-se o estudo da caracterização das cinzas de fundo de três derivados de combustíveis de biomassa (lamas de ETAR, casca de arroz, mistura de casca de eucalipto com *pellets de resíduos florestais*) e o seu tratamento, através de um processo por lixiviação com água.

Nos leitos usados resultantes dos ensaios de combustão verificou-se a formação de compostos com tamanhos superiores à gama do material do leito virgem (0,355-1,000 mm), podendo corresponder à formação de material fundido e aglomerados. Por outro lado, evidenciou-se a existência de material com tamanho muito reduzido (<0,355 mm), principalmente constituído por cinzas de biomassa.

No tratamento por lixiviação, os nutrientes mais removidos foram o cálcio, o potássio e o sódio. Da análise entre as amostras de água de lixiviação e as amostras sólidas após o tratamento constatou-se que a lixiviação com água remove mais massa para períodos de operação mais elevados. Por outro lado, conclui-se que a fracção de leito que perdeu mais massa de nutrientes para as águas de lixiviação foi a constituída essencialmente por cinzas de biomassa.

Keywords

Agglomeration, Biomass, Combustion, Ash, Defluidization, Fluidized Bed, Leaching.

Abstract

The biomass fuels do not contribute to the greenhouse effect, since it is CO₂ neutral, and so its energy conversion target of intensive study.

The fluidized bed technologies have been considered as one of the most suitable modes to convert the biomass fuels in energy, because of the inherent advantages, such as: low process temperatures, high efficiency, low emission of pollutants and fuel flexibility. Yet, ash-related operating problems, such as slagging and agglomeration of bed material, may lead to defluidization, and consequently shutdowns and high maintenance costs.

In this work, bearing in mind the necessity of management of ash, today considered as an residue, was carried out to study the characterization of bottom ash of three biomass fuels (sludges from wastewater treatment plants, rice husk and a blend of eucalyptus bark and *pellets*) and its treatment by water leaching.

In the beds resulting from combustion tests it was observed the formation of compounds with larger sizes, in relation to the range of the initial bed material (0,355-1,000 mm), possibly corresponding to the formation of molten compounds and agglomerated compounds. Moreover, there was also the formation of compounds with small sizes (<0,355 mm), constituted by biomass ash.

Calcium, potassium and sodium were the nutrients more removed by leaching treatment. In the analysis between the samples of water leached and the samples of bed material after leaching, it was concluded that this treatment remove more mass for large operating periods. On the other hand, the higher concentration of nutrient was removed from the bed samples, formed essentially by biomass ash.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
Lista de abreviaturas	vii
Nomenclatura	ix
1 Introdução	1
1.1 Tipologias de recursos energéticos da terra.....	2
1.1.1 A biomassa como recursos energético	4
1.2 Biomassa Sólida	6
1.2.1 Composição da biomassa	7
1.2.2 Propriedades da biomassa.....	7
1.3 Tecnologias de conversão energética da biomassa.....	11
1.4 Objectivos do presente trabalho	12
2 Combustão de biomassa.....	15
2.1.1 Fases de combustão de biomassa.....	16
2.1.2 Tecnologias de combustão de biomassa	18
2.1.2.1 Combustão em grelha.....	18
2.1.2.2 Combustão em leito fluidizado.....	19
3 Combustão de biomassa em leito fluidizado.....	23
3.1 Fenómeno de fluidização	23
3.1.1 Velocidade mínima de fluidização	23
3.2 Propriedades físicas das partículas sólidas.....	24
3.2.1 Diâmetro e esfericidade.....	25
3.2.2 Fracção de vazios.....	26
3.2.3 Velocidade terminal da partícula	27
3.3 Fase de emulsão e fase de bolha.....	27
3.3.1 Expansão do leito	28
3.4 Distribuição de tamanhos de partículas no reactor	29
3.5 Efeito da pressão e temperatura no reactor	31
3.6 Caracterização de cinzas de biomassa durante a combustão de biomassa	33
3.6.1 Caracterização de cinzas de combustão.....	33
3.7 Mecanismos de fusão e aglomeração de cinzas num leito fluidizado.....	38
3.7.1 Métodos de determinação do mecanismo de aglomeração	41
3.7.1.1 Métodos de medição de cinza no combustível.....	41
3.7.1.2 Métodos de análise baseados em medição no processo.....	41
3.7.2 Métodos mitigadores do processo de aglomeração.....	42
3.7.2.1 Lixiviação	42

3.7.2.2	Aditivos, material alternativo de leito e dimensionamento do reactor	43
4	Trabalho Experimental.....	45
4.1	Infra-estrutura experimental.....	45
4.1.1	Sistema reactivo	47
4.1.1.1	Alimentação da biomassa.....	47
4.1.1.2	Alimentação de ar	49
4.1.1.3	Unidade de arrefecimento.....	49
4.1.2	Sistema de amostragem e análise gasosa.....	49
4.1.3	Operação da instalação.....	50
4.2	Condições de experiência.....	51
4.3	Caracterização de materiais e reagentes	52
4.3.1	Biomassa	52
4.3.2	Leito do reactor	53
4.3.3	Caracterização e tratamento dos leitos usados	54
5	Resultados e Discussão	61
5.1	Características Hidrodinâmicas do leito.....	61
5.1.1	Velocidade mínima de fluidização	61
5.1.2	Expansão do leito	63
5.1.3	Diâmetro de bolha	64
5.1.4	Velocidade de deslocação das bolhas	64
5.1.5	Velocidade terminal da partícula (u_t)	65
5.1.6	TDH.....	66
5.2	Temperatura, pressão e composição dos gases de combustão	66
5.3	Caracterização e Tratamento dos Leitos Usados.....	70
5.3.1	Distribuições granulométricas dos leitos usados.....	70
5.3.2	Tratamento dos leitos usados.....	72
5.3.2.1	Condutividade e pH.....	73
5.3.3	Nutrientes.....	77
5.3.3.1	Nutrientes na água de lixiviação	77
5.3.3.2	Nutrientes nas amostras sólidas após a lixiviação	87
6	Conclusões e sugestões.....	99
6.1	Conclusões sobre os resultados obtidos	99
6.2	Limitações do trabalho e sugestões para trabalho futuro.....	101
	Referências bibliográficas	103
	Anexo A – Procedimentos de análises.....	110
	Anexo B – Dados dos caudais em condições de referência e condições actuais e determinação da velocidade de fluidização	121
	Anexo C – Resultados obtidos para as concentrações de nutrientes das amostras resultantes do tratamento de lixiviação.....	123

Índice de Figuras

Figura 1-1 – Representação das fontes de conversão de energia (a) e das fontes renováveis de produção de energia (b) na EU-27, em 2007 (Fonte: EUROSTAT).	3
Figura 2-1 – Representação das fases de combustão de uma partícula de biomassa. (Fonte: Loo & Koppejan, 2008).	17
Figura 2-2 – Representação de um exemplo de um reactor grelha (a) e representação esquemática do fornecimento de ar e das diversas zonas de combustão de biomassa (b) (Fonte: Adaptado de Yin e tal., 2008).	19
Figura 2-3 – Representação esquemática de um Leito Fluidizado borbulhante de combustão. (Fonte: Adaptado de Khan <i>et al.</i> , 2008)	20
Figura 3-1- Estudos sobre elementos químicos das cinzas responsáveis pela aglomeração (Kuo <i>et al.</i> , 2008).....	37
Figura 3-2 – Aglomeração do material do leito através do mecanismo de “coating-induced” (1) e “melt-induced” (2) dos componentes das cinzas (Visser, 2004).	40
Figura 4-1 – Sistema Experimental de combustão	45
Figura 4-2 – Representação esquemática do sistema experimental piloto. e	46
Figura 4-3 - Sistema de alimentação da biomassa.....	47
Figura 4-4- Curvas de calibração dos alimentadores de casca de arroz (a) e Lamas de ETAR (b), referentes à Eq. 4-1.....	48
Figura 4-5 - Curvas de calibração dos rotâmetros para a medição do ar primário e secundário, instalados na UCC2. (Tarelho, 2001).	49
Figura 4-6 – Sistema de amostragem e análise gasosa (a) pormenor da parte anterior duma sonda de amostragem (b) sistema de amostragem e análise gasosa.	50
Figura 4-7- Análise granulométrica do material do leito	54
Figura 5-1 – Ensaio de fluidização com ΔP medida a 18cm acima da placa distribuidor, para a experiência de combustão de Lamas (i) e de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (ii).	62
Figura 5-2 – Perfis de Temperatura e Pressão para as experiências de combustão de Lamas de ETAR (i), casca de arroz (ii) e mistura de casca de Eucalipto e <i>pellets</i> (iii).	67
Figura 5-3 – Perfil da concentração de CO ₂ , CO e O ₂ , durante a experiência de combustão: (i) lamas de ETAR; (ii) casca de arroz; (iii) mistura de casca de eucalipto com <i>pellets</i>	69
Figura 5-4 - Análise granulométrica dos leitos usados resultantes das experiências de combustão: (i) lamas de ETAR; (ii) casca de arroz; (iii) misturas de casca de eucalipto com <i>pellets</i>	71
Figura 5-5 - Aspecto macroscópico das classes granulométricas das partículas dos leitos usados: a) >2,800 mm; b) 1,000-2,800 mm; c) 0,355-1,000 mm; d) <0,355 mm, para as experiências de combustão: (i) lamas de ETAR; (ii) casca de arroz; (iii) mistura de casca de eucalipto com <i>pellets</i>	72

Figura 5-6 – Evolução do comportamento da condutividade e do pH durante a lixiviação das partículas do leito para a classe granulométrica dos 0,355-1,00mm, para diferentes durações de lixiviação (1, 2, 3 e 6 dias), dos leitos usados das experiências de combustão: (i) lamas de ETAR; (ii) casca de arroz; (iii) mistura de casca de eucalipto com <i>pellets</i>	74
Figura 5-7 – Representação gráfica da evolução da condutividade e do pH durante a lixiviação das amostras de partículas do leito relativas às diferentes classes granulométricas, com duração de um dia.	76
Figura 5-8 – Massa de cloretos removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida.	78
Figura 5-9 – Massa de fósforo removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida.	79
Figura 5-10 – Massa de potássio removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida	80
Figura 5-11 – Massa de sódio removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida.	81
Figura 5-12 – Massa de cálcio removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida	82
Figura 5-13 – Massa de magnésio removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida.	84
Figura 5-14 – Massa total de nutrientes (Cl ⁻ , P, K, Na, Ca e Mg) removidos por lixiviação com água por unidade de massa de leito, para a classe granulométrica de partículas entre 0,355 - 1,000 mm.....	85
Figura 5-15 – Massa total de nutrientes (Cl ⁻ , P, K, Na, Ca e Mg) removidos por lixiviação com água por unidade de massa de leito, para as diferentes classes granulométricas	86
Figura 5-16 – Massa de fósforo remanescente por unidade de massa leito lixiviado	88
Figura 5-17 – Massa de potássio remanescente por unidade de leito lixiviado	89
Figura 5-18 – Massa de sódio remanescente por unidade de massa leito lixiviado.....	91
Figura 5-19 – Massa de cálcio remanescente por unidade de massa leito lixiviado.	93
Figura 5-20 – Massa de magnésio remanescente por unidade de massa leito lixiviado.	94
Figura 5-21 – Contribuição de cada nutriente para a massa remanescente total nas amostras de leito usado tratado	96
Figura 5-22 – Contribuição de cada nutriente para a concentração total nas amostras de leito usado.	97

Índice de Tabelas

Tabela 1-1 - Potencial actual de utilização sustentável de biomassa para fins energéticos (Mtep/ano). (Fonte: Parikka, 2004 e Neves, 2007).....	5
Tabela 1-2 – Composição das cinzas de alguns tipos de biomassa (Adaptado de Jenkins <i>et al.</i> , 1998).	9
Tabela 1-3 – Composição elementar típica dos combustíveis derivados da biomassa	9
Tabela 1-4 – Correlações para o cálculo do PC para combustíveis lenhosos, (Adaptado de Demirbas, 2001).....	11
Tabela 3-1 - Características químicas das cinzas (expressas em percentagem mássica) de alguns tipos de biomassa (Fonte: Skrifvars <i>et al.</i> , 1999).....	33
Tabela 3-2 - Análise química (em % mássica) das cinzas dos combustíveis (adaptado de Fryda <i>et al.</i> , 2008).....	35
Tabela 3-3 – Análise química das cinzas dos combustíveis e das cinzas de fundo (%mássica) (adaptado de Shao <i>et al.</i> , 2007).....	36
Tabela 3-4 – Análise SEM/EDX da zona de ponte dos aglomerados formados (adaptado de Shao <i>et al.</i> , 2007).....	36
Tabela 3-5 – Composição elementar (%molar) de material do leito e de partículas de cinza de fundo individuais (adaptado de Boström <i>et al.</i> , 2009).....	37
Tabela 4-1 – Referências das experiências de combustão dos derivados de biomassa.	52
Tabela 4-2 – Caracterização química dos combustíveis utilizados nos ensaios de combustão.	53
Tabela 4-3 – Caracterização química através de análise por XRF do leito utilizado nas experiências de combustão.....	53
Tabela 4-4 – Métodos de detecção usados na determinação dos elementos nutrientes presentes nas amostras sólidas e nos eluatos.	55
Tabela 4-5 – Reações químicas que ocorrem entre os reagentes da digestão e o lantânio.....	56
Tabela 4-6 – Referências das amostras sólidas após o tratamento por lixiviação e das águas de lixiviação dos leitos das experiências de combustão dos derivados de biomassa.....	57
Tabela 5-1 – Características físicas das partículas do leito virgem.....	62
Tabela 5-2 – Parâmetros operacionais e determinação da densidade volúmica e viscosidade dinâmica do gás.	62
Tabela 5-3 – Valores determinados da velocidade mínima de fluidização.....	63
Tabela 5-4 – Valores obtidos para a altura do leito (H) e para a altura nas condições mínimas de fluidização (H_{mf}).....	63
Tabela 5-5 – Valores obtidos para o diâmetro de bolha.....	64
Tabela 5-6 – Valores estimados para a velocidade bolha (u_{bi}) e (u_b) para a altura z e meia altura.....	65
Tabela 5-7 – Representação dos valores obtidos para a velocidade terminal das partículas do leito com diâmetro de 0,355 e 1,00mm.	66

Tabela 5-8 – Distribuição granulométrica para os três leitos resultantes das experiências de combustão dos três tipos de biomassa.....	70
Tabela 5-15 – Concentração de fósforo existente nas águas de lixiviação dos leitos usados de combustão de biomassa.....	87
Tabela Anexo A2.1- 1 – Gama de padrões utilizados na determinação do fósforo.....	114
Tabela Anexo A2.2-1 – Gama de padrões utilizados na determinação dos metais Ca, Na, Mg e K.	116
Tabela Anexo A3-1 – Gama de padrões utilizados na determinação dos cloretos.	117
Tabela Anexo B-1 - Determinação da velocidade mínima de fluidização para o ensaio de combustão de casca de Eucalipto.....	121
Tabela Anexo B-2 - Determinação da velocidade mínima de fluidização para o ensaio de combustão de casca de eucalipto.	122
Tabela Anexo C-1 - Curvas de calibração para a análise de cloretos pelo método de eléctrodo selectivo, para os padrões.....	123
Tabela Anexo C-2 - Curvas de calibração para a análise do fósforo, cálcio e magnésio, para os padrões.....	124
Tabela Anexo C-3 - Curvas de calibração para a análise do potássio e sódio, para os padrões.	125
Tabela Anexo C-4 - Curvas de calibração para a análise do potássio e sódio, para os padrões.	126
Tabela Anexo C-5 - Curvas de calibração para a análise do fósforo, cálcio e magnésio, para os padrões.....	127
Tabela Anexo C-6 – Massa removida dos nutrientes nas amostras de água de lixiviação dos leitos usados.	128
Tabela Anexo C-7 – Massa remanescente dos nutrientes existentes nas amostras de leito usado após a lixiviação.	129

Lista de abreviaturas

EDS	- “Electronic Data Systems” – Sistema electrónico de aquisição de dados
ETAR	- Estação de Tratamento de Águas Residuais
EU-27	- 27 Estados-Membros da União Europeia
FER’s	- Fontes de Energia Renováveis
GEE	- Gases com Efeito de Estufa
LER	- Lista Europeia dos Resíduos
LF	- Leito Fluidizado
LFB	- Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	- Leito Fluidizado Circulante
PC	- Poder Calorífico
PCI	- Poder Calorífico Inferior
PCS	- Poder Calorífico Superior
SEM	- “Scanning electron microscope” – MEV- microscopia óptica de varrimento
TDH	- “ <i>Transport Disengaging heigh</i> ”
VLE	- Valor Limite de Emissão
XRF	- Fluorescência de raio-X

Símbolos e Compostos Químicos

Al	- Alumínio
Al ₂ O ₃	- Óxido de Alumínio
Al ₂ (SO ₄) ₃	- Sulfato de Alumínio
BF ₄ ⁻	- Tetrafluoroborato
Ca	- Cálcio
CaO	- Óxido de Cálcio
CH ₄	- Metano
Cl	- Cloro
Cl ⁻	- Cloretos
CO	- Monóxido de Carbono
CO ₂	- Dióxido de Carbono
F ⁻	- Anião Fluoreto
Fe	- Ferro
Fe ₂ O ₃	- Óxido de Ferro
Fe ₂ (SO ₄) ₃	- Sulfato de Ferro
HC	- Hidrocarbonetos
HCl	-Ácido Clorídrico
HF	- Ácido Fluorídrico

H ₂	- Hidrogénio
H ₃ BO ₃	- Ácido Bórico
H ₂ O	- Água
K	- Potássio
K ₂ O	- Óxido de Potássio
Mg	- Magnésio
MgO	- Óxido de Magnésio
Na	- Sódio
NaCl	- Cloreto de Sódio
Na ₂ O	- Óxido de Sódio
Na ₂ SiO ₃	- Silicato de Sódio
NO _x	- Óxidos de Azoto
N ₂ O	- Óxido nitroso
N ₂	- Azoto
O ₂	- Oxigénio
P	- Fósforo
P ₂ O ₅	- Pentóxido de Fósforo
S	- Enxofre
Si	- Silício
SiO ₂	- Dióxido de Silício
SO ₂	- Dióxido de Enxofre
SO _x	- Óxidos de Enxofre
TiO ₂	- Dióxido de Titânio
V ₅ O ₅	- Monóxido de Vanádio

Nomenclatura

Abs	- absorvância	[-]
a_p	- área superficial de uma partícula não esférica	[m ²]
A_t	- área da secção da base do reactor perpendicular ao escoamento	[m ²]
A_0	- área do distribuidor por orifício	[m ² .orifício ⁻¹]
bs	- componentes em base seca	
btq	- componentes em base tal e qual	
C	- concentração do nutriente	[ppm]
C_D	- coeficiente de descarga	[-]
d_b	- diâmetro da bolha	[m]
d_{b0}	- diâmetro de bolha formada no distribuidor	[m]
d_r	- diâmetro do reactor	[m]
d_{or}	- diâmetro do orifício do injector	[m]
d_p	- diâmetro de uma partícula; (Secção 3.2.1) comprimento do quadrado mínimo através do qual a partícula passa	[m]; [m]
d_{pk}	- diâmetro de partículas pertencente a uma classe granulométrica	[m]
d_s	- diâmetro de uma esfera com o mesma superfície que a partícula	[m]
d_{sv}	- diâmetro de uma esfera com a mesma relação (área superficial externa/volume) que a partícula	[m]
d_v	- diâmetro de uma esfera com o mesmo volume que a partícula	[m]
g	- aceleração da gravidade	[m.s ⁻²]
Ga	- número de Galileu	[-]
g_i	- frequência de ocorrência em massa	[-]
h	- posição do flutuador na escala do rotâmetro	[div]
H	- altura do leito expandido	[m]
H_{mf}	- altura do leito às condições mínimas de fluidização	[m]
Int	- Intensidade	[-]
m_b	- massa do leito	[kg]
N_{or}	- número de orifícios no distribuidor	[-]
P	- potencial	[mV]
P_{op}	- pressão do sistema, nas condições de operação	[Pa]
P_{PTN}	- pressão do sistema, nas condições de referência	[Pa]
\dot{Q}	- caudal mássico debitado pelo alimentador de biomassa	[kg.h ⁻¹]
$Q_{s,PTN}$	- caudal volumétrico de ar de combustão, nas condições de referência	[L.min ⁻¹]

Re_p	- número de Reynolds de uma partícula de tamanho d_p	[-]
$Re_{p,mf}$	- número de Reynolds de uma partícula às condições de mínima fluidização	[-]
S_v	- área superficial de uma partícula não esférica por unidade de volume	$[m^2.m^{-3}]$
TDH	- transport disengaging heigh	[m]
T_{leito}	- temperatura do leito	[K]
T_{op}	- temperatura de operação	[K]
T_{PTN}	- temperatura do sistema, nas condições de referência	[K]
u	- velocidade do gás	$[m.s^{-1}]$
u_b	- velocidade ascencional da bolha	$[m.s^{-1}]$
u_{bi}	- velocidade da bolha	$[m.s^{-1}]$
u_{mf}	- velocidade mínima de fluidização	$[m.s^{-1}]$
u_0	- velocidade superficial do gás	$[m.s^{-1}]$
u_t	- velocidade terminal de uma partícula	$[m.s^{-1}]$
V_p	- volume de uma partícula não esférica	$[m^3]$
z	- altura do leito acima do distribuidor	[m] ou [cm]

Símbolos Gregos

ε	- fração de vazios de um leito de partículas	[-]
ε_{mf}	- fração de vazios do leito nas condições de mínima fluidização	[-]
μ	- viscosidade dinâmica de um fluido	$[kg.m^{-1}s^{-1}]$
μ_G	- viscosidade dinâmica do gás	$[kg.m^{-1}s^{-1}]$
π	- pi ($\pi = 3,1415$)	[-]
ρ_b	- densidade a granel	$[kg.m^{-3}]$
ρ_p	- densidade de uma partícula	$[kg.m^{-3}]$
ρ_G	- massa volúmica de gás	$[kg.m^{-3}]$
ρ_s	- massa volúmica de sólidos	$[kg.m^{-3}]$
ϕ_s	- esfericidade das partículas do leito	[-]
ΔP	- diferença de pressão entre o interior do leito e a atmosfera	[Pa]

1 INTRODUÇÃO

A Humanidade, ao longo dos tempos, tem evoluído no sentido de uma melhor consciência ambiental. Inicialmente o ambiente era visto apenas como a natureza (vida selvagem, florestas), no entanto, hoje sabe-se que ambiente envolve muito mais do que esse simples conceito. Esta nova consciência é devido aos problemas que têm vindo a assolar a Humanidade, com maior cadência nos últimos anos, nomeadamente, as alterações climáticas, o degelo, um maior número de ocorrência de catástrofes naturais (furacões, sismos, erupções vulcânicas) e o aumento da temperatura média do planeta. Apesar de estes fenómenos serem naturais, são em grande parte originários de causas antropogénicas, como é o caso da emissão de gases com efeito de estufa (GEE), para a atmosfera (responsáveis pelo efeito de estufa). A nível internacional e nacional tem-se tentado encontrar soluções para estes problemas, com a criação de fóruns de debate, redacção e assinatura de protocolos por grande parte dos países do mundo e a implementação de estratégias políticas internacionais e nacionais, nomeadamente, o protocolo de Montreal (1987) sobre o ozono, a conferência do Rio de Janeiro (1992) sobre o desenvolvimento sustentável, a conferência de Berlim (1995), sobre o aumento do dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera e o Protocolo de Quioto (1997), com o objectivo da redução da emissão GEE.

Um dos sectores económicos de grande impacto no ambiente é o sector da conversão de energia. A energia é um bem utilizado em diversas actividades tecnológicas, podendo ter como fonte recursos energéticos não renováveis ou renováveis. Os recursos renováveis têm vindo a crescer em termos da sua utilização, numa tentativa de cumprir metas comunitárias, com o intuito de assegurar um desenvolvimento sustentável, podendo assim garantir as necessidades das pessoas, minimizando o impacto no ambiente.

No decorrer deste capítulo são apresentadas algumas generalidades dos recursos energéticos existentes, com maior relevo para o caso da biomassa sólida, apresentando as suas principais características e propriedades, finalizando com a descrição das principais tecnologias de conversão energética deste recurso e dos objectivos inerentes a este estudo.

1.1 TIPOLOGIAS DE RECURSOS ENERGÉTICOS DA TERRA

A Energia sempre foi um recurso utilizado pelo Homem, começando logo na pré-história com a utilização do fogo na preparação dos alimentos, aquecimento e na protecção. Hoje em dia, com o aperfeiçoamento das técnicas de conversão, a energia é utilizada em diversas actividades da sociedade: produção industrial, transportes e consumo. Define-se como a capacidade de produção de trabalho, existindo sobre diversas formas: energia cinética, potencial, mecânica, eléctrica, térmica, radiante, nuclear e química. As duas primeiras são as duas formas básicas de energia, associando-se ao movimento dos corpos e à posição de cada corpo num campo gravítico, eléctrico ou outro, respectivamente (Gil, 1974). A energia mecânica é igual à soma da energia cinética e da energia potencial. Na energia eléctrica ocorre uma diferença de potencial eléctrico entre dois pontos, estes permitem estabelecer uma corrente eléctrica entre ambos. A energia radiante manifesta-se quando existe uma diferença de temperatura entre dois corpos, manifestando-se sobre a forma de radiação e transmitindo-se através de ondas electromagnéticas, podendo propagar-se no vazio. A energia nuclear trata-se da energia libertada “U” produzida durante a fusão ou fissão do núcleo atómico. A energia química é a energia potencial das ligações químicas entre os átomos (Calado, 2008).

As fontes de Energia dividem-se em duas categorias: fósseis ou não renováveis e renováveis ou alternativas. As fontes não renováveis são assim designadas devido ao facto de existirem em quantidades limitadas na natureza, esgotando-se com a sua utilização, dentro desta categoria encontra-se o carvão, o petróleo, o gás natural e o urânio (Calado, 2008). Por outro lado, as fontes renováveis são fontes em que a taxa de utilização é inferior à sua taxa de renovação. As energias renováveis têm vindo a ser mais utilizadas, devido essencialmente aos preços elevados dos combustíveis fósseis, aos impactos gerados no ambiente pelo uso dos mesmos e a um forte incentivo governamental para o aumento do uso destas fontes alternativas (EIA, 2006). Segundo a Directiva 2001/77/CE estas fontes são: energia eólica, solar, das marés e das ondas, geotérmica e energia proveniente da biomassa.

A União Europeia tem ao longo dos últimos anos, investido em políticas e estratégias legislativas no sector energético, dando uma maior relevância às fontes de energia renováveis, tratando-se do seu principal objectivo. Devido à necessidade de uma economia de baixo carbono para evitar os custos consequentes das alterações climáticas e para minimizar as quantidades de GEE emitidos por sector produtivo, foram então adoptadas duas estratégias políticas ao nível da política energética: a produção de

energia a partir de fontes renováveis e a utilização de biocombustíveis. Assim em Setembro de 2001 aprovou-se a Directiva 2001/77/CE relativa à produção de electricidade a partir de fontes de energia renováveis (FER's) (EUROSTAT, 2009 e MADRP, 2005). Segundo dados do ano de 2007, a dependência da União Europeia, em combustíveis fósseis era cerca de 74 % para a produção de energia primária, sendo as fontes principais o carvão, o gás natural e a energia nuclear. A produção de energia primária a partir de fontes renováveis era de 16 %, sendo a fonte mais utilizada a energia proveniente da biomassa e resíduos, conforme se constata na Figura 1-1, existindo por isso ainda uma forte dependência dos combustíveis fósseis.

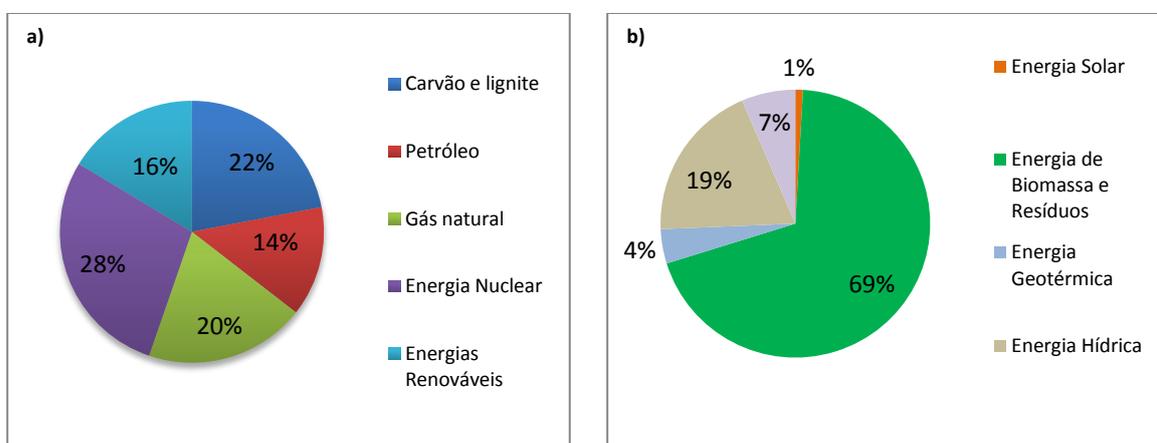


Figura 1-1 – Representação das fontes de conversão de energia (a) e das fontes renováveis de produção de energia (b) na EU-27, em 2007 (Fonte: EUROSTAT).

Portugal possui uma forte dependência energética do exterior, em 2005 a energia importada para o país representou 13,4 % das importações totais. Com o objectivo de se diminuir esta dependência, foi criada uma estratégia nacional baseada em três parâmetros fundamentais: garantia de segurança de abastecimento, adequação ambiental do processo energético e estímulo à concorrência, competitividade e eficiência das empresas. Apontando como meta, para o ano de 2010 (ano vigente), a conversão de energia a partir de fontes renováveis em 39 %, para isso foram tomadas algumas das seguintes medidas: a intensificação e diversificação do aproveitamento das fontes renováveis (principalmente energia eólica e hídrica); a clarificação e a agilização dos mecanismos de licenciamento; enquadramento legislativo de certificados verdes e a criação de uma plataforma para a sua negociação; valorização da biomassa florestal; entre outras (DGGE, 2006).

1.1.1 A BIOMASSA COMO RECURSO ENERGÉTICO

A biomassa é a maior fonte a nível mundial de alimento e forragens para animais e fibras e pode também ser convertida em formas úteis de energia através de um variado número de processos, sendo a única energia renovável que pode ser convertida em combustíveis gasosos, líquidos e sólidos (Bioenergia, 2004). A escolha do processo de conversão depende do tipo, propriedades e quantidades de biomassa disponível, dos padrões do ambiente, das condições económicas, dos factores específicos do projecto e dos requisitos finais da utilização da energia.

No decorrer do processo de fotossíntese, as plantas transformam a energia solar em energia química, podendo esta ser convertida em três tipos de produtos: energia eléctrica, calor e combustível (usado por exemplo pelo sector dos transportes) (Saxena *et al.*, 2009). A possibilidade de variadas utilizações, as vantagens de um armazenamento seguro e a possibilidade de integração de fornecedores locais (empresas agrícolas e florestais) permitem uma diversidade de aplicações de forma sustentável.

O recurso energético, biomassa, pode ser usado para reduzir a pegada ecológica das diversas nações, em termos de conversão energética. Poderá ser a solução mitigadora para os problemas de alterações climáticas e efeito de estufa, pois é um recurso considerado neutro, relativamente à emissão de CO₂ para a atmosfera. A biomassa é considerada neutra pois quando se converte termicamente a energia armazenada, a quantidade de GEE emitidos para a atmosfera, deveria ser a mesma que é consumida durante o processo de fotossíntese. A análise comparativa das emissões de CO₂ durante a conversão de energia a partir da combustão de biomassa ou carvão, mostra que as emissões deste gás para atmosfera são cerca de 93 % menos, quando usado a biomassa como combustível, (Bioenergia, 2004 e Khan *et al.*, 2008).

A bioenergia possui três tipos de fontes: biocombustíveis sólidas, líquidos e gasosos. No que diz respeito ao primeiro tipo, é uma fonte derivada dos produtos e dos subprodutos da floresta, dos resíduos da indústria da madeira, de culturas agrícolas, dos efluentes domésticos, de instalações agro-pecuárias e agro-alimentares e dos resíduos sólidos urbanos (Brás *et al.*, 2006). Os biocombustíveis líquidos são principalmente provenientes de plantas como a colza, a cana-de-açúcar, o trigo, o milho, a batata e o girassol, cujo óleo é usado na sua forma natural ou sob a forma de biodiesel ou bioetanol. Os biocombustíveis gasosos resultam da conversão da biomassa, quer por processos microbiológicos anaeróbios, dando origem ao biogás (resultante por exemplo em aterros), quer por processos de conversão termoquímica da biomassa sólida (gasificação), para

dar origem a misturas gasosas contendo componentes combustíveis, como por exemplo: o dióxido de carbono (CO), o hidrogénio (H₂) e o metano (CH₄) (Bioenergia, 2004).

Até 2005, os combustíveis derivados de biomassa representavam 14 % da utilização da energia primária mundial (Hall, 1997, Bilgen *et al.*, 2004, Parikka, 2004 e Dermibas, 2005). Parikka (2004) conclui que a utilização mundial de biomassa, no ano de 2004, correspondia a 40 % do potencial disponível. Os resultados obtidos permitiram-lhe concluir que a Ásia era o único continente onde o consumo de biomassa para conversão energética era insustentável, representando 60% do consumo mundial, conforme se pode constatar na Tabela 1-1:

Tabela 1-1 - Potencial actual de utilização sustentável de biomassa para fins energéticos (Mtep/ano). (Fonte: Parikka, 2004 e Neves, 2007).

Potencial sustentável	América do Norte	América do Sul e Central	Ásia	África	Europa	Médio Oriente	Ex-União Soviética	Mundo
Matérias lenhosas	305,6	140,9	183,9	128,9	95,5	9,6	128,9	993,3
Culturas energéticas	97,9	288,9	26,3	331,9	62,1	0	86,0	893,0
Outros	71,6	83,6	305,6	50,1	54,9	7,2	23,9	592,1
Total	475,1	513,4	515,8	510,9	212,5	16,8	238,8	2478,5
Utilização actual/potencial sustentável (%)	16	12	108	39	22	7	5	38

Heinimo e Junginger (2009) afirmam que, a nível global, os combustíveis de biomassa são responsáveis por aproximadamente 1 % da produção da electricidade e são usualmente usados na produção de energia e calor.

Observando a Figura 1-1, conclui-se que, na União Europeia, no ano 2007, o valor de energia eléctrica produzida a partir de energias renováveis era 16 %, ultrapassando fortemente a meta proposta na Directiva de 2001, sendo a biomassa, a fonte renovável mais utilizada na conversão energética (69 %).

Em relação à biomassa disponível, de origem florestal, desde sempre em Portugal, ocorreu o aproveitamento dos resíduos florestais, essencialmente para uso doméstico. Com o desenvolvimento de novas tecnologias estes começaram a ser utilizados para o abastecimento de unidades industriais como fontes de energia. A biomassa florestal existente é em grande abundância (38 % do território nacional é coberto por floresta), no entanto, a sua utilização para fins energéticos é de alguma dificuldade, nomeadamente por razões sociais, económicas e técnicas. Contudo, é um importante recurso endógeno, susceptível de interesse económico, acrescido à política de defesa da floresta contra os incêndios, existindo por isso um mercado para a biomassa florestal (MADRP, 2005). Em 2006, com o intuito de cumprir a meta proposta em 2001, de uma potência instalada com origem em biomassa florestal de 150 MW até 2010. Foram realizados quinze concursos para a atribuição de capacidade de injeção de potência na rede do Sistema Eléctrico de Serviço Público para energia eléctrica produzida em centrais termoeléctricas a biomassa florestal, que totalizou um valor de 100 MWe. A selecção dos locais para as centrais termoeléctricas tinha em conta os seguintes critérios: privilegiar zonas com elevada fitomassa; privilegiar zonas com elevado risco estrutural de incêndio; evitar zonas de sobreposição com grandes utilizadores da biomassa (centrais de cogeração e centrais térmicas que utilizam biomassa).

Actualmente, existem duas centrais termoeléctricas que utilizam a biomassa florestal como principal combustível, uma situa-se em Mortágua (central de 9 MW) e a outra em Vila Velha de Rodão (central de 3 MW), sendo por isso ainda uma miragem o cumprimento do objectivo da potência instalada de 150 MW com origem em biomassa florestal e o uso destes resíduos/recursos para a produção de energia de forma sustentada.

1.2 BIOCOMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

No Decreto-Lei nº178/2006 são considerados biomassa, os produtos que consistem em parte ou totalmente, numa matéria vegetal que é proveniente da agricultura ou da silvicultura e que pode ser utilizada como combustível, para a recuperação do seu teor energético.

A biomassa oferece algumas vantagens em comparação com os combustíveis fósseis: ser considerada uma energia renovável neutra em termos de CO₂, originar baixas emissões de SO_x, as suas cinzas alcalinas capturam algum SO₂ (dióxido de enxofre) produzido durante a combustão ou co-combustão, baixando assim as suas emissões

para o ambiente, e o conteúdo de azoto contido na biomassa, que é em muitas situações inferior ao carvão.

No entanto, existem alguns problemas associados à sua utilização, como é o caso das emissões de NO_x, N₂O (óxido nitroso) e poeiras, deposição de cinzas e corrosão dos reactores, problemas relacionados com os compostos alcalinos das cinzas libertadas, nomeadamente a aglomeração, problemas com os compostos que se formam devido à presença de cloro, nomeadamente ácido clorídrico e dioxinas e por fim a formação de pequenas partículas (Khan *et al.*, 2008).

1.2.1 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA

O processo de fotossíntese origina a produção de um vasto conjunto de compostos químicos necessários à alimentação, crescimento e reprodução das plantas. A biomassa inclui na sua composição os seguintes componentes: celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água e cinzas. A concentração de cada componente é variável, dependendo da espécie, do tipo de tecido da planta e do estado e condições de crescimento (Jenkins *et al.*, 1998, Khan, *et al.*, 2008, Speight, 2008).

A celulose é um polissacarídeo linear, constituído por monómeros de glicose, estruturados através de ligações β -1,4-glicosídicas, sendo a sua estrutura dificilmente quebrada por hidrólise. A hemicelulose é um polissacarídeo de composição variável, que se encontra associado à celulose (mas quimicamente diferente), amorfo e o seu peso molecular é inferior. A lignite é um polímero irregular constituído por unidades de fenilpropano (compostos aromáticos), sendo por isso dificilmente degradada. A sua função consiste em conferir rigidez, resistência e impermeabilidade à biomassa de forma a proteger dos ataques microbiológicos e mecânicos sofridos por parte dos tecidos (McKendry, 2002a, Jenkins *et al.*, 1998, Khan, *et al.*, 2008, e Speight, 2008). Os constituintes da biomassa influenciam as suas propriedades e possuem um significado relevante na escolha dos processos de conversão térmica.

1.2.2 PROPRIEDADES DA BIOMASSA COMO COMBUSTÍVEL

As propriedades da biomassa são determinantes na escolha dos processos de conversão termoquímica e nas dificuldades subsequentes que podem surgir durante a conversão deste tipo de combustíveis (Khan *et al.*, 2008, McKendry, 2002a, Quaak *et al.*, 1999), sendo as principais classificadas na análise imediata, análise elementar e na análise

elementar das cinzas (onde se encontra a análise da cinza e dos metais alcalinos). Na análise imediata caracteriza-se o teor de humidade, o teor de carbono fixo e voláteis e o conteúdo em cinzas. Por outro lado, na análise elementar é expressa a composição elementar da biomassa. Existem ainda outras propriedades importantes como o poder calorífico (PC) e a densidade volúmica a granel.

O teor de humidade é a quantidade de água livre existente no material e expressa-se como percentagem mássica do material, podendo variar na ordem dos 10 a 70 %, para a biomassa vegetal. É dependente do tipo de biomassa e do seu armazenamento. A quantidade de humidade na biomassa influencia o processo de conversão energética e o volume de gases combustíveis produzidos por unidade de energia. O teor de humidade é um factor limitante devido ao seu efeito no poder calorífico, porque o PC diminui com o aumento da humidade no combustível. No entanto, pode ser determinante na qualidade e quantidade dos produtos obtidos durante a conversão energética, pois influencia as condições operatórias do processo (Demirbas, 2004, Jenkins *et al.*, 1998, Loo & Koppejan, 2008, Quaak *et al.*, 1999 e Yang *et al.*, 2004).

O teor de carbono fixo é a fracção mássica que se mantém após a libertação dos voláteis, excluindo a cinza e o teor de humidade (McKendry, 2002a). O teore de voláteis ou material volátil é a fracção de biomassa libertada quando o combustível é aquecido a 900 °C em atmosfera inerte, durante este processo a biomassa decompõem-se em gases voláteis (incluindo humidade) e alcatrões. Tipicamente a biomassa tem um elevado teor de voláteis (mais de 80 %) em comparação com o carvão (menos de 20 %) (Quaak *et al.*, 1999, Loo & Koppejan, 2008 e McKendry, 2002a), isto indica que os materiais provenientes desta fonte são de fácil ignição e oxidação. Contudo, o processo termoquímico é expectável que seja mais rápido e de difícil controlo, pois o processo passa a ser dominado pela oxidação dos voláteis na fase gasosa e não pela oxidação do carbono na fase sólida (Werther, *et al.*, 2000). Experiências realizadas com lamas, mostraram que teores elevados de voláteis afectam significativamente os processos termoquímicos, nomeadamente a combustão (Ogada & Werther, 1996).

O conteúdo em cinza e a sua composição química afectam o comportamento, a elevadas temperaturas, dos processos de conversão energética, podendo provocar problemas operacionais como formação de escórias e aglomeração, afectando também o manuseamento e os custos do processo global. Os elementos maioritários da cinza de biomassa são Si (silício), Al (alumínio), Fe (ferro), Ca (cálcio), Mg (magnésio), Na (sódio), K (potássio), S (enxofre) e P (fósforo), sendo o seu conteúdo de cinzas variável de um

tipo de biomassa para outro, como se pode constatar na Tabela 1-2, (Jenkins, *et al.*, 1998 McKendry, 2002a e Quaak *et al.*, 1999).

Tabela 1-2 – Composição das cinzas de alguns tipos de biomassa (Adaptado de Jenkins *et al.*, 1998).

	Hastes de alfafa	Palha de Trigo	Casca de Arroz	Palha de Arroz	Gramma	Bagaço da cana do açúcar	Madeira de Salgueiro	Álamo híbrido
Composição elementar das cinzas (%)								
SiO ₂	5,79	55,32	91,42	74,67	65,18	46,61	2,35	5,90
Al ₂ O ₃	0,07	1,88	0,78	1,04	4,51	17,69	1,41	0,84
TiO ₂	0,02	0,08	0,02	0,09	0,24	2,63	0,05	0,30
Fe ₂ O ₃	0,30	0,73	0,14	0,85	2,03	14,14	0,73	1,40
CaO	18,32	6,14	3,21	3,01	5,60	4,47	41,20	49,92
MgO	10,38	1,06	<0,01	1,75	3,00	3,33	2,47	18,40
Na ₂ O	1,10	1,71	0,21	0,96	0,58	0,79	0,94	0,13
K ₂ O	28,10	25,60	3,71	12,30	11,60	0,15	15,00	9,64
SO ₃	1,93	4,40	0,72	1,24	0,44	2,08	1,83	2,04
P ₂ O ₅	7,64	1,26	0,43	1,41	4,50	2,72	7,40	1,34
CO ₂	14,80						18,24	8,18
Total	100,00	100,00	100,64	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Indeterminados	11,55	1,82	-0,64	2,68	2,32	1,39	8,38	1,91

A composição elementar da biomassa refere-se ao conteúdo ponderal em termos dos elementos químicos constituintes. A sua composição geral é a apresentada na Tabela 1-3 (Jenkins *et al.*, 1998, Khan, *et al.*, 2008 e Quaak *et al.*, 1999).

Tabela 1-3 – Composição elementar típica dos combustíveis derivados da biomassa

Elemento	Símbolo	Percentagem mássica (bs)
Carbono	C	30 - 60
Hidrogénio	H	5 - 6
Oxigénio	O	30 - 45
Azoto e Enxofre	N e S	<1

O azoto é um micronutriente para as plantas e crítico para o seu crescimento. Comparando com o carvão, a biomassa geralmente possui uma menor quantidade de carbono, alumínio, ferro e enxofre e uma maior quantidade de oxigénio, sílica, cloro, potássio e cálcio. Alguns tipos de biomassa contêm outras espécies, consideradas impurezas e com relevância na emissão de poluentes, dependendo da fonte de combustível, como por exemplo a presença de metais pesados nos resíduos de madeira pintada (Khan *et al.*, 2008). A composição elementar determina o poder calorífico e as necessidades de comburente, durante os processos termoquímicos.

As lamas de ETAR, apesar de serem um tipo de biomassa, apresentam uma composição diferente. Este tipo de materiais inclui uma quantidade significativa de microorganismos, fósforo, azoto, enxofre e metais pesados, quando comparadas com os outros tipos de biomassa (Niessen, 2002).

O poder calorífico é uma expressão do conteúdo em energia libertado durante a conversão energética. O PC é usualmente apresentado em termos do conteúdo de energia por unidade de massa [MJ/kg], podendo ser expresso de duas formas: poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior (PCI), (McKendry, 2002a). O PCS mede a alteração da entalpia de combustão com a água produzida no estado líquido, água condensada, (Demirbas, 2001, Friedl *et al.*, 2005, Jenkins, 1998, Quaak *et al.*, 1999, Sheng & Azevedo, 2005). Em termos práticos, o calor latente contido no vapor de água não costuma ser usado efectivamente e por isso, o PCI é o valor a usar para o cálculo da energia disponível, (McKendry, 2002a). Quando comparada com o carvão, a biomassa apresenta poderes caloríficos menores, porque o aumento do conteúdo em carbono e hidrogénio tendem a aumentar o PC, enquanto o oxigénio tende a diminuir, ou seja, a biomassa tem um PC mais baixo devido ao seu elevado grau de oxidação (Jenkins, *et al.*, 1998).

Ao longo dos tempos, realizaram-se estudos com intuito de perceber a relação existente entre o poder calorífico e a análise imediata ou a análise elementar, ou a composição química da biomassa, tendo sido desenvolvidas correlações que relacionem estes dois tipos de variáveis, como se pode observar em Raveendran & Ganesh (1996), Friedl *et al.* (2005) e Sheng & Azevedo (2005). Demirbas (2001) conclui a existência de uma boa relação entre o poder calorífico e o conteúdo em lenhina, sendo estimado pelas correlações matemáticas, que são descritas na Tabela 1-4:

Tabela 1-4 – Correlações para o cálculo do PC para combustíveis lenhosos, (Adaptado de Demirbas, 2001).

Tipo de combustível	Correlações do PC (kJ/g)	Coefficiente de correlação (r)
Combustíveis de madeira	$PC = 0,0893(Lenhina) + 16,9742$	0,9504
Combustíveis não de madeira	$PC = 0,0877(Lenhina) + 16,4951$	0,9658
Combustíveis lenhosos	$PC = 0,0889(Lenhina) + 16,8218$	0,9302

Uma característica importante dos materiais de biomassa é a sua densidade volúmica a granel, pois está relacionada com os custos de transporte e armazenamento (McKendry, 2002a). A densidade volúmica a granel e o poder calorífico determinam a densidade energética, que é a energia máxima disponível por unidade de volume da biomassa (Quaak *et al.*, 1999). Um aspecto importante nas propriedades do combustível é a densificação que é usada para diferentes materiais (palhas, grama e serradura) que têm uma densidade volúmica a granel muito baixa (usualmente menos de 150 kg.m^{-3}), aumentando assim significativamente a densidade (mais de 600 kg.m^{-3}), o que é essencial para a biomassa competir com outras fontes de energia (Ryu *et al.*, 2006). No entanto acarreta custos elevadas na preparação destes materiais. Alguns exemplos de densidades volúmicas a granel encontram-se representados em McKendry, 2002a.

1.3 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO ENERGÉTICA DA BIOMASSA

As principais tecnologias de conversão energética da biomassa são: a pirólise, a gasificação e a combustão. Estes processos ocorrem a elevadas temperaturas e convertem um combustível sólido ou líquido em produtos em estado gasoso, líquido ou sólido.

A pirólise da biomassa é definida como a degradação térmica na ausência de uma fonte externa de oxigénio. Os produtos da pirólise são na sua maioria alcatrões, carbonizado e gases com baixo peso molecular. Gases como o monóxido de carbono e dióxido de carbono podem-se formar em quantidades consideráveis, especialmente quando utilizados combustíveis ricos em oxigénio, como é o caso da biomassa. A quantidade de produtos formados e as suas propriedades são afectadas pela temperatura, pressão, poder calorífico e o tempo de reacção (Loo & Koppejan, 2008).

A gasificação de biomassa pode ser definida como a degradação térmica do sólido na presença de um agente de gasificação (que pode ser ar, oxigénio, vapor ou dióxido de carbono). Enquanto, a pirólise é usualmente otimizada para o máximo de alcatrões e carbonizados, a gasificação é otimizada para a produção máxima de gases. O gás contém na sua maioria CO, CO₂, H₂O, H₂ e CH₄ (metano) e outros hidrocarbonetos. A partir da síntese, o combustível gasoso pode ser convertido em combustíveis secundários para produção de água quente ou vapor, que pode ser usado numa turbina a gás para produção eléctrica (Loo & Koppejan, 2008).

A combustão é um caso particular da gasificação, em que o agente de gasificação é o oxigénio. No entanto pode ser, idealmente, definida como a completa oxidação de um combustível, dando origem a gases simples (CO₂ e H₂O), cinzas e libertando energia. Os gases de combustão podem ser usados para propósitos de aquecimento, de forma directa, em unidades de pequenas dimensões, para aquecimento de água, produção de vapor, ou para fornecer energia a outros processos termoquímicos (gasificação do CO₂ ou H₂O e pirólise), para a geração de electricidade ou como fontes de calor (Loo & Koppejan, 2008).

1.4 OBJECTIVOS DO PRESENTE TRABALHO

O presente trabalho tem como objectivos principais estudar os leitos usados resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado, nomeadamente realizar a sua caracterização e o seu tratamento. Para se perceber se seria possível recuperar estes leitos, utilizando-os novamente no processo de combustão, sendo assim possível minimizar os gastos em matéria-prima e a sua em aterro.

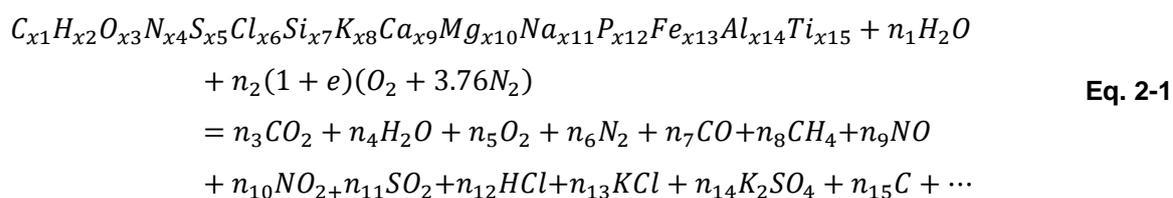
Para concretização deste objectivo geral optou-se por um conjunto de objectivos específicos:

- Caracterização físico-química de leitos novos e leitos usados resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado;
- Tratamento dum leito usado com recurso a lixiviação com água, sendo este o método utilizado na tentativa de recuperação dos leitos usados;
- Caracterização físico-química do material sólido e líquido, resultantes do tratamento de lixiviação do leito usado;

Os objectivos do trabalho estão fundamentados numa revisão dos trabalhos realizados e publicados sobre a gestão e caracterização de cinzas durante a combustão e gasificação de biomassa em leito fluidizado.

2 COMBUSTÃO DE BIOMASSA

A combustão é um fenómeno de alguma complexidade que envolve sucessivas reacções homogéneas e heterogéneas. Ao longo dos anos, têm sido realizados estudos com o intuito de apresentar modelos matemáticos que expressem a combustão de biomassa (Khan *et al.*, 2008). Jenkins, *et al.* (1998) apresentam a Eq. 2-1, como uma possibilidade de reacção global da combustão de biomassa simplificada, usando como comburente o ar.



No entanto esta trata-se de uma fórmula incompleta, pois não tem em conta alguns factores, nomeadamente a composição da biomassa poder conter muitos mais elementos, para além dos apresentados, como é o caso dos metais pesados que influenciam de forma significativa a gestão das cinzas, no que diz respeito ao seu destino final. Por outro lado, o segundo reagente expressa o teor de humidade do combustível, este pode ser bastante variável, podendo mesmo limitar o processo de combustão. Se este teor for muito elevado o combustível pode não reagir espontaneamente, sendo necessário a adição de outro combustível. O terceiro termo representa o comburente, o ar, mas na sua forma mais simplificada, ou seja, numa razão de O₂ e N₂ de 21 e 79 %, não tendo em conta que o ar é constituído por muitos outros elementos.

Em relação aos produtos de combustão apresentados, estes são algo complexos, sendo os principais os apresentados em primeiro lugar. No entanto outros devem ser considerados, pois são vários os poluentes atmosféricos emitidos durante a combustão, como é o caso dos hidrocarbonetos (HC) e do óxido nitroso. Assim como são várias as reacções que ocorrem entre espécies inorgânicas que conduzem à formação de escórias e aglomerados (cloretos, sulfatos, carbonatos e silicatos).

A combustão de biomassa em ar é usada com o intuito de obter calor e trabalho mecânico, a partir da conversão da energia química armazenada, usando diversos equipamentos (McKendry, 2002b).

2.1.1 FASES DE COMBUSTÃO DE BIOMASSA

A combustão de um sólido ocorre através de uma sequência de fases em paralelo ou de forma sequencial incluindo, essencialmente, o aquecimento e secagem, a desvolatilização (ocorre na ausência de O_2), a combustão dos voláteis e do carbonizado, a fragmentação e a abrasão (Khan *et al.*, 2008 e Tarelho, 2008).

A partícula de biocombustível, ao entrar no sistema de combustão, aquece até atingir uma temperatura próxima da temperatura da câmara de combustão. Ao longo deste aquecimento, a partícula vai secando, devido à evaporação da água existente sob a forma de humidade localizada na superfície externa e nos poros. O processo de secagem decorre a baixas temperaturas (inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$), devido ao facto de na vaporização da água existente no combustível existir o consumo de energia. Este facto, revela a importância do teor de humidade na biomassa, uma vez que, se o teor for muito elevado, o processo de combustão não consegue ocorrer de forma sustentada, assim em certas situações efectua-se a secagem da biomassa antes da sua utilização no processo de combustão (Basu 2006, Loo & Koppejan, 2008, Tarelho, 2008).

Na fase de desvolatilização, ocorre a degradação térmica da partícula carbonácea. A composição e a quantidade dos voláteis libertados, nesta fase, são influenciadas pela taxa de aquecimento da partícula, pela temperatura final, composição do combustível (sendo importante a razão C/H), tamanho da partícula e a pressão (Bridgwater, 2003, Loo & Koppejan, 2008, Tarelho, 2008). Os principais componentes gasosos nos voláteis são o H_2O , CO , H_2 , CO_2 , CH_4 e os alcatrões, contudo, com o aumento da temperatura de desvolatilização, o CO_2 e a H_2O diminuem e o CO e H_2 aumentam. A temperaturas mais elevadas os produtos de desvolatilização CO , H_2 e CH_4 representam mais de 70-80 % das espécies libertadas (Werther *et al.*, 2000).

O fenómeno de fragmentação das partículas, ocorre paralelamente ao fenómeno de decomposição térmica das partículas de biomassa, surge em resultado do choque térmico e também em resultado da secagem e da libertação de matéria volátil. A fragmentação das partículas é importante pois está relacionada com a oxidação da partícula, esta oxidação pode ser total ou parcial seguida de arrastamento de partículas para fora do sistema de combustão, diminuindo a eficiência térmica e a conversão do carbono e ocorrendo perda de energia, ou seja, emissão de partículas para o ambiente. Por outro lado, a abrasão resulta da colisão das partículas entre si e com as paredes dos equipamentos de combustão (Moreira, 2007 e Tarelho, 2008)

A combustão dos voláteis envolve a oxidação das espécies libertadas na fase de desvolatilização, ocorrendo em fase homogénea. Compreende também a oxidação das espécies gasosas como o CO formado em resultado da gasificação do carbonizado (quer pelo O_2 , quer pelo CO_2) (Basu, 2006, Tarelho, 2008).

O carbonizado é a matriz sólida, resultante do processo de decomposição térmica da partícula carbonácea, com uma estrutura e composição que são função do tipo de material original e do processo de pirólise. O processo de oxidação do carbonizado ocorre em fase heterogénea, podendo ocorrer através de três mecanismos básicos, distintos (Tarelho, 2008).

- i. Mecanismo 1: A partícula é oxidada somente na superfície externa, a sua densidade aparente mantém-se, diminuindo o seu tamanho, designado por “Shrinking Particle Model”;
- ii. Mecanismo 2: Nas partículas muito porosas, a oxidação ocorre nos seus poros, mantendo-se constante o tamanho original e diminuindo a densidade aparente, designado por “Constant size”;
- iii. Mecanismo 3: A partícula é oxidada mantendo o seu diâmetro original, por outro lado, o carbono oxida do exterior para o interior, formando uma camada de cinza em redor da zona oxidada, assim a densidade mantém-se constante num núcleo reactivo que se vai contraindo, “Shrinking Core Model”.

A Figura 2-1 representa as fases do processo de combustão de uma partícula de biomassa, ao longo do tempo.

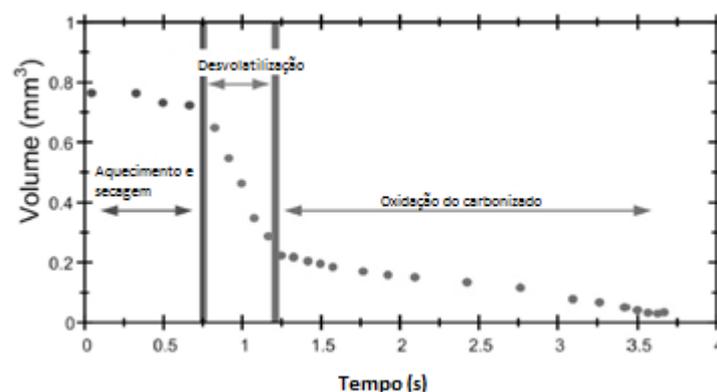


Figura 2-1 – Representação das fases de combustão de uma partícula de biomassa. (Fonte: Loo & Koppejan, 2008).

2.1.2 TECNOLOGIAS DE COMBUSTÃO DE BIOMASSA

As tecnologias mais recentemente usadas na combustão de biomassa incluem a queima em grelhas e em leito fluidizado (LF). Em qualquer caso, a biomassa pode ser usada directamente ou em co-combustão com carvão.

2.1.2.1 COMBUSTÃO EM GRELHA

As grelhas foram o primeiro sistema de combustão usado para combustíveis sólidos. Actualmente, são principalmente usadas na combustão de biomassa, resíduos urbanos, e em algumas pequenas fornalhas de carvão, podendo utilizar combustíveis sólidos de um amplo conjunto de dimensões. Os equipamentos de combustão com grelha possuem uma capacidade na ordem dos 4 a 300 MW_e, mas a maioria apresenta uma ordem dos 20-50 MW_e, na combustão de biomassa num processo de produção combinada de calor e energia. O calor libertado por área de grelha pode ser até cerca de 4 MW_{th}.m⁻², resultando este valor do elevado teor de voláteis e baixa quantidade de cinza dos combustíveis típicos de biomassa (Yin *et al.*, 2008).

O sistema apresenta quatro componentes: o alimentador de combustível, a grelha, o alimentador de ar primário e secundário e o descarregador de cinzas, como se pode observar pela Figura 2-2. A alimentação da biomassa é realizada por alimentadores mecânicos automáticos. As grelhas encontram-se na parte inferior da câmara de combustão e possuem duas funções: transporte longitudinal do combustível e distribuição do ar primário (entrada de ar pela parte inferior da grelha). As grelhas são classificadas em grelhas estacionárias ou mecânicas, estas últimas podem ser recíprocas (com movimento descendente ou ascendente das barras ou alternativas), de balanço, vibratórias ou oscilante, móvel ou de tambor. Yin *et al.* (2008) apresenta as principais características de cada tipo.

O ar de combustão, para sistemas tipo grelha, incluem duas componentes: ar através da grelha ou ar primário, ar acima da grelha ou ar secundário. O ar primário tem como função principal garantir uma distribuição adequada do ar ao longo do leito de combustão. O ar secundário promove a mistura com os gases provenientes do leito de combustão. Uma descrição deste sistema encontra-se na Figura 2-2.

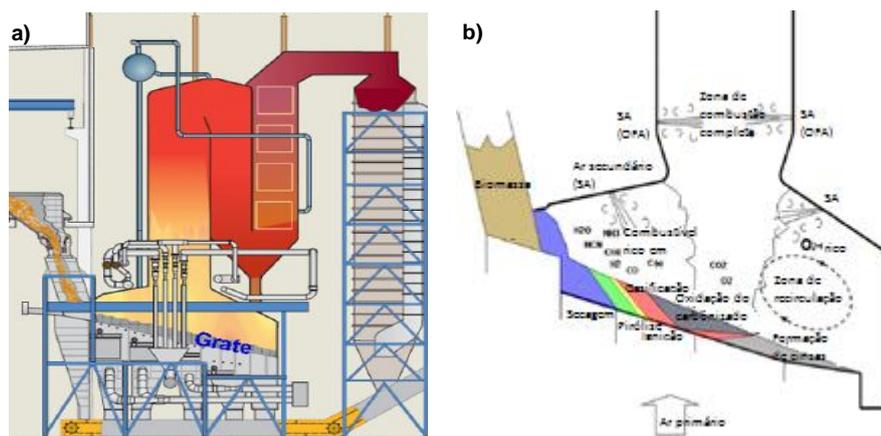


Figura 2-2 – Representação de um exemplo de um reactor grelha (a) e representação esquemática do fornecimento de ar e das diversas zonas de combustão de biomassa (b) (Fonte: Adaptado de Yin e tal., 2008).

2.1.2.2 COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

O reactor de leito fluidizado é constituído por duas regiões distintas, a primeira onde a concentração de sólidos é elevada, denominada de leito, e uma segunda região onde a concentração de sólidos é bastante inferior, denominada por espaço livre acima do leito (*freeboard*), como se pode observar pela Figura 2-3.

O LF resume-se, então, a um volume de partículas (leito), de variada natureza (biomassa, cinza, areia), que é suportado por uma placa de distribuição de gás. As partículas são sustentadas em movimento vigoroso através do ar que se escoia em sentido ascendente ao leito. Para baixas velocidades do ar de fluidização, este percola pelo leito sem perturbar as partículas, assim o leito permanece fixo. À medida que a velocidade do gás aumenta, o leito expande-se ligeiramente, quando a força ascendente do ar é equivalente ao peso do leito atinge-se uma situação denominada de velocidade mínima fluidização. Se a velocidade do ar aumentar ainda mais (superior à mínima fluidização), o leito expande-se um pouco mais e começa a ser atravessado por bolhas de gás (Leito Fluidizado borbulhante ou LFB), (Figura 2-3) (Grupta & Sathiyamoorthy, 1999, Matos, 1988 e Tarelho, 2001). O regime de fluidização conhecido como LFB faz uso de uma velocidade superficial de gás da ordem de algumas vezes o valor mínimo (tipicamente 3 vezes). Em alternativa, quando a velocidade do gás ultrapassa a velocidade terminal das partículas, as partículas são arrastadas para fora do reactor. Estas são separadas dos gases de combustão, por um ciclone, e recirculadas para o leito do reactor. Este regime de fluidização é conhecido como Leito Fluidizado Circulante (LFC) (Tarelho, 2001).

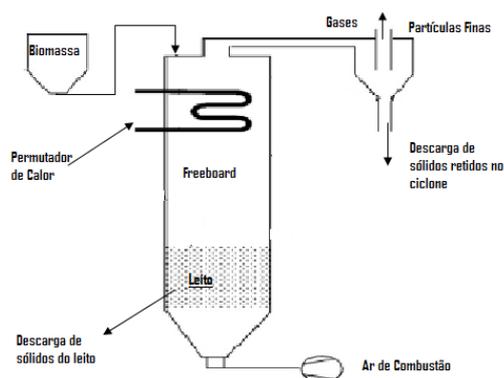


Figura 2-3 – Representação esquemática de um Leito Fluidizado borbulhante de combustão. (Fonte: Adaptado de Khan *et al.*, 2008)

Na combustão de biomassa, em leito fluidizado, é necessário realizar um pré-aquecimento do reator, antes de se iniciar o processo de combustão, usualmente com gás, até aos 400-500 °C, que depende das propriedades do tipo de biomassa. Após este aquecimento a temperatura do leito é aumentada, com a introdução do combustível sólido, até se atingir a temperatura de operação de 850 °C, mas podendo variar na gama dos 800-900 °C (Tarelho, 2001).

O processo de combustão de biomassa em LF apresenta algumas vantagens:

- Baixas temperaturas de combustão (800-900 °C) que previnem a formação de NO-térmico e reduz as possibilidades de fusão e colmatação dos permutadores por cinzas fundidas e os problemas associados às escórias e às incrustações (slagging e fouling);
- Elevadas taxas de transferência de calor entre o leito e as superfícies permutadoras de calor;
- Distribuição da temperatura no leito uniforme;
- Elevada eficiência e baixa emissão de poluentes;
- Operação simples;
- Possibilidade de queimar diversos tipos de biomassa, ou seja flexibilidade de combustíveis.

Apresenta contudo um conjunto de desvantagens:

- Exigência de uma potência de ventilação apreciável para vencer as perdas de carga do distribuidor e do leito;

- Aumento da erosão de todos os componentes que suportam a elevada carga de sólidos;
- Produção de finos através de fenómenos de atrito e elutriação;
- Necessidade de equipamento de elevada eficiência de separação de sólidos (ciclones, filtros de mangas ou precipitadores electrostáticos);
- Problemas de aglomeração e desfluidização do leito (Bartels *et al.*, 2008, Howard, 1989, Khan *et al.*, 2008, Matos, 1995, Tarelho, 2001, Vamvuka *et al.*, 2008).

3 COMBUSTÃO DE BIOMASSA EM LEITO FLUIDIZADO

Nesta secção serão apresentadas algumas noções da hidrodinâmica do reactor de leito, fluidizado borbulhante, nomeadamente o fenómeno de fluidização, algumas propriedades das partículas, pois será este o reactor alvo de estudo. Seguindo-se o estudo da caracterização das cinzas de combustão de biomassa e o fenómeno de aglomeração.

3.1 FENÓMENO DE FLUIDIZAÇÃO

A Fluidização é definida como a operação em que os sólidos finos em contacto com um gás ascendente que circula nos interstícios se passam a comportar como um líquido (Basu, 2006). O fluido gasoso ao passar a velocidades baixas, em sentido ascendente ao leito de partículas finas, percola entre as partículas estacionárias, através dos espaços vazios existentes, designando-se assim de leito fixo. Ao aumentar-se a velocidade do gás é atingindo um ponto onde todas as partículas se encontram suspensas no fluido em ascensão, neste ponto a força de arrasto do fluido sobre as partículas contrabalançam o peso destas, assim a componente vertical da força de compressão entre partículas adjacentes desaparece e a perda de carga através de qualquer secção do leito iguala, praticamente, a massa do fluido e das partículas dessa secção. Nesta fase, o leito é considerado estar fluidizado à mínima fluidização ou em fluidização incipiente. Com o aumento do caudal gasoso acima desta fluidização, surgem grandes instabilidades no leito e este passa a comportar-se no regime borbulhante (Kunii & Levenspiel, 1991 e Tarelho, 2001).

Um parâmetro de relevo na fluidização é a sua qualidade, ou seja, a facilidade com que cada partícula fluidiza. A qualidade de fluidização pode variar distintamente entre os sistemas gás-sólido e está dependente de diversos factores, tais como: tamanho das partículas, razão de densidade fluido/sólido, geometria do reactor, do tipo de sólidos usados e a susceptibilidade de aglomeração dos sólidos do leito (Kunii & Levenspiel, 1991).

3.1.1 VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

Para partículas pequenas Kunii & Levenspiel (1991) apresentam uma correlação, Eq. 3-1, para o cálculo da velocidade mínima de fluidização:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 * (\rho_s - \rho_G) * g}{150 * \mu_G} * \frac{\varepsilon_{mf}^3 * \phi_s^2}{1 - \varepsilon_{mf}}, \quad Re_{p,mf} < 20 \quad \text{Eq. 3-1}$$

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p * \rho_G * u_{mf}}{\mu_G} \quad \text{Eq. 3-2}$$

sendo que o número de Reynolds se refere às partículas de leito com diâmetro d_p , nas condições de mínima fluidização. As variáveis fração de vazios (ε_{mf}) e esfericidade (ϕ_s) estão desenvolvidas na secção 3.2.1 e na 3.2.2. As propriedades do gás, nomeadamente a massa volúmica (ρ_G) é determinada pela equação dos gases perfeitos (pois considera-se que o fluido gasoso se comporta como um gás perfeito) e a viscosidade (μ_G) pode ser determinada por exemplo por polinómios interpoladores.

3.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DAS PARTÍCULAS SÓLIDAS

A caracterização das propriedades físicas das partículas é de extrema importância no processo de fluidização. Na medida em que, nem todos os tipos de partículas podem ser fluidizados satisfatoriamente e a operação de leitos constituídos por diferentes partículas (diferentes tamanhos) podem comportar-se de formas distintas durante a fluidização (Howard, 1989 e Tarelho, 2001). Nos processos industriais, usualmente, são utilizadas partículas com formas irregulares e opera-se geralmente com uma gama de tamanhos de partículas em vez de uma gama de tamanho fixo. Esta situação pode conduzir a dois problemas, especificamente como caracterizar a forma das partículas e por outro lado, como atribuir um valor adequado para se poder caracterizar o tamanho médio das partículas, quando se utiliza uma mistura de diferentes tamanhos de sólidos (Howard, 1989 e Tarelho, 2001).

Na tentativa de minimizar os problemas operacionais é essencial a existência de um sistema que classifique o comportamento das partículas durante a fluidização. Neste caso, Geldart (1972) argumenta que o tamanho médio da partícula definido com base na razão área/volume e a sua massa volúmica são os parâmetros de maior relevância para permitir a determinação da qualidade de fluidização. Em 1973, Geldart apresenta uma classificação baseada em quatro tipos de comportamentos das partículas (A, B, C e D), conseguida através da observação da fluidização, dos diversos tamanhos e tipos de sólidos. A discussão desta classificação será descrita por ordem decrescente de dificuldade de fluidização, ou seja, C, A, B e D (Basu, 2006, Howard, 1989 e Kunii & Levenspiel, 1991):

- Grupo C: Característico por partículas coesas ou pó muito fino (geralmente tamanhos médios $<30\ \mu\text{m}$). A normal fluidização é extremamente difícil para este grupo, devido à grande influência das forças de coesão, resultantes da acção do fluxo gasoso. Neste caso são necessárias técnicas específicas para a fluidização.
- Grupo A: As partículas têm geralmente tamanhos dentro da classe dos $20\text{-}100\ \mu\text{m}$ e possuem massas volúmicas inferiores a $1400\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Neste grupo, o leito fluidiza bem, todavia expandem consideravelmente depois de se exceder a velocidade mínima de fluidização e antes da formação de bolhas.
- Grupo B: As partículas encontram-se principalmente na gama dos $40\text{-}500\ \mu\text{m}$ e numa classe de massa volúmica de $1400\text{-}4000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Os leitos constituídos por estas partículas exibem uma expansão menos estável do que leitos pertencentes ao grupo A, apesar disso, consegue-se obter uma boa fluidização e as bolhas aparecem logo que é excedida a velocidade mínima de fluidização.
- Grupo D: Neste grupo as partículas possuem um diâmetro médio maior que $600\ \mu\text{m}$ e/ou elevadas massas volúmicas, relativamente aos restantes grupos. Necessita-se de grandes velocidades para fluidizar estes leitos.

As características físicas que importam perceber, devido à sua influência na hidrodinâmica do reactor, são o diâmetro, a esfericidade, fracção de vazios e velocidade terminal.

3.2.1 DIÂMETRO E ESFERICIDADE

O diâmetro da partícula (d_p) refere-se a um diâmetro médio representativo de uma distribuição granulométrica de tamanhos. Geldart (1986) afirmou que na caracterização de partículas não esféricas existe uma variedade de formas de definir o seu tamanho, todavia considera que no caso dos leitos fluidizados, apenas quatro definições são relevantes:

- d_p , comprimento do quadrado mínimo através do qual a partícula passa;
- d_v , diâmetro de uma esfera com o mesmo volume que a partícula;
- d_s , diâmetro de uma esfera com a mesma superfície que a partícula;
- d_{sv} , diâmetro de uma esfera com a mesma relação (área superficial externa/volume) que a partícula.

A esfericidade (ϕ_s) é um parâmetro que toma em consideração a extensão do desvio da partícula da forma esférica ou o grau de esfericidade. Este parâmetro é definido como a

razão entre a superfície de uma esfera que possui o mesmo volume da partícula e a superfície da partícula, como se observa na Eq. 3-3, em que para partículas esféricas a $\phi_s=1$ e para as restantes partículas $0<\phi_s<1$ (Grupta & Sathiyamoorthy, 1999, Howard, 1989, Kunii & Levenspiel, 1991 e Tarelho, 2001):

$$\phi_s = \frac{\text{Superfície duma esfera com o mesmo volume do que a partícula}}{\text{Superfície da partícula}} \quad \text{Eq. 3-3}$$

É importante salientar que a esfericidade é uma quantidade adimensional e não é igual a superfície por unidade de volume, S_v . Assim sendo, o volume da partícula não esférica é dado pela equação seguinte:

$$v_p = \frac{\pi d_p^3}{6} \quad \text{Eq. 3-4}$$

Por outro lado, a área superficial da partícula, a_p , é dada pela Eq. 3-5:

$$a_p = \frac{\pi d_p^2}{6} \quad \text{Eq. 3-5}$$

Assim a esfericidade, segundo Howard (1989) é dada pela Eq. 3-6.

$$\phi_s = \frac{6}{d_p S_v} \quad \text{Eq. 3-6}$$

A medição da esfericidade não é um processo fácil devido à disparidade de formas das partículas, todavia existem valores publicados para os casos de partículas mais comuns, nomeadamente para a areia como se pode observar em Howard (1989) e Kunii & Levenspiel (1991).

3.2.2 FRACÇÃO DE VAZIOS

A fracção de vazios (ε) de um leito de partícula é a fracção do volume do leito que é ocupado através de espaços entre as partículas sólidas. Este valor é determinado por diversos parâmetros: tamanho, forma, distribuição por tamanhos, rugosidade da partícula, e a razão do diâmetro das partículas com o diâmetro do reactor. Na prática a determinação da fracção de vazios é realizada experimentalmente, pela comparação da densidade a granel, ρ_b , com a densidade das partículas, ρ_p , (Grupta & Sathiyamoorthy, 1999 e Howard, 1989). A fracção de vazios da emulsão de leito fluidizado é simultaneamente constante e independente da velocidade de fluidização.

3.2.3 VELOCIDADE TERMINAL DA PARTÍCULA

Quando uma partícula de tamanho d_p cai através de um fluido, a sua velocidade terminal de queda livre pode ser estimada a partir da mecânica dos fluidos pela Eq. 3-7, onde C_D é o coeficiente de descarga determinado experimentalmente (Eq. 3-8), com o Número de Reynolds dado pela Eq. 3-9 (Haider & Levenspiel, 1989 e Kunii & Levenspiel, 1991).

$$u_t = \sqrt{\frac{4d_p(\rho_s - \rho_G)g}{3\rho_G C_D}} \quad \text{Eq. 3-7}$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} * [1 + (8.1716 * e^{-4.0655*\phi_s}) * Re_p^{0.0964+0.5565*\phi_s}] + \frac{73.69 * e^{-5.0748*\phi_s} * Re_p}{Re_p + 5.378 * e^{6.2122*\phi_s}} \quad \text{Eq. 3-8}$$

$$Re_p = \frac{d_p * \rho_G * u_t}{\mu} \quad \text{Eq. 3-9}$$

3.3 FASE DE EMULSÃO E FASE DE BOLHA

Na fase de emulsão, a velocidade superficial do fluxo gasoso é igual à velocidade mínima de fluidização (Basu, 2006). Esta fase contém a maioria dos sólidos, nos interstícios dos quais o gás flui a velocidade constante. Um parâmetro de grande influência é o enchimento do leito, pois o comportamento da fase de emulsão depende das dimensões e densidades das partículas e também das forças de natureza electrostática que se verifica entre as partículas.

A fase de bolha diz respeito ao gás que se movimenta na emulsão, sobre a forma de bolhas. Sabe-se que num leito fluidizado, devido às especificidades hidrodinâmicas, as bolhas não apresentam uma forma esférica, mas sim uma forma achatada ou côncava. A região mesmo abaixo da bolha é denominada de cauda, esta parece formar-se devido ao facto da pressão na retaguarda da bolha ser inferior à fase de emulsão que a envolve. No entanto, com o intuito de se simplificar os cálculos, pode-se considerar que a bolha possui uma forma esférica e assim o diâmetro da bolha (d_b) é definido como o diâmetro de uma esfera com igual volume. O diâmetro da bolha é descrito por diversas correlações, sendo apresentado por Darton (1979), pela Eq. 3-10, onde A_0 é a área de um distribuidor por orifício:

$$d_{b0} = \frac{1,6327(u_0 - u_{mf})^{0,4} A_0^{0,4}}{g^{0,2}} \quad \text{Eq. 3-10}$$

O modelo apresentado baseia-se no fenómeno de coalescência que ocorre no reactor de leito fluidizado, ou seja, as bolhas formadas ao nível do distribuidor, ascendem no leito e crescem. O diâmetro destas bolhas em função da sua altura no reactor (z) e da geometria do distribuidor (A_0) é dado pela Eq. 3-11 (Darton, 1979).

$$d_b = \frac{0,54(u_0 - u_{mf})^{0,4} (z + 4\sqrt{A_0})^{0,8}}{g^{0,2}} \quad \text{Eq. 3-11}$$

Um outro parâmetro de grande importância é a velocidade de deslocação das bolhas, pois desta é dependente a transferência de massa entre a fase de bolha e emulsão. Segundo Davidson (1995) a velocidade de uma bolha isolada cujo diâmetro é muito inferior ao do leito ($d_b < 0,4d_r$) pode ser estimado pela equação seguinte:

$$u_b = 0,711\sqrt{gd_b} \quad \text{Eq. 3-12}$$

Para diâmetros da bolha que sejam muito elevados ($d_b > 0,6d_r$), em que ocorre a formação de *slug*, o seu deslocamento torna-se dominado pela acção das paredes do reactor e a sua velocidade pode ser dada pela Eq. 3-13,

$$u_b = 0,35\sqrt{gd_b} \quad \text{Eq. 3-13}$$

Todavia, se um conjunto de bolhas for continuamente formado mediante fluidização, com uma velocidade superficial excessivamente acima da velocidade mínima de fluidização, a velocidade das bolhas é superior ao determinado pelas equações anteriores, sendo assim dever-se-á determinar esta velocidade através da equação seguinte, onde u_{bi} é dado por uma das equações anteriores:

$$u_b = u_0 - u_{mf} + u_{bi} \quad \text{Eq. 3-14}$$

3.3.1 EXPANSÃO DO LEITO

A hidrodinâmica do leito é condicionada pela sua expansão. Para os casos onde a determinação da altura não pode ser efectuada localmente, nas condições mínimas de fluidização, esta pode ser aferida através da correlação de Darton (1979), Eq. 3-15:

$$H_{mf} = \frac{m_b}{\rho_s A_t (1 - \varepsilon_{mf})} \quad \text{Eq. 3-15}$$

A altura do leito (H) pode ser estimada recorrendo a um processo iterativo, dado pela equação Eq. 3-16, com A_0 , a área de distribuidor por orifício (Eq. 3-17).

$$H = H_{mf} \left[1 + 2 \left(\frac{(u_0 - u_{mf})^{0,8}}{(gH_{mf})^{0,4}} \right) \left(\left(\frac{4A_0^{0,5} + H}{H_{mf}} \right)^{0,6} - \left(\frac{4A_0^{0,5}}{H_{mf}} \right)^{0,6} \right) \right] \quad \text{Eq. 3-16}$$

$$A_0 = \frac{A_t - \left(N_{or} \pi \frac{d_{or}^2}{4} \right)}{N_{or}} \quad \text{Eq. 3-17}$$

Em que A_t é a área da secção da base do reactor de leito fluidizado perpendicular ao escoamento.

3.4 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS NO REACTOR

A distribuição de tamanhos das partículas do leito é um aspecto relativamente importante, na medida em que, limita os processos relativos ao comportamento hidrodinâmico do reactor, o arrastamento e descarga das partículas, assim como a corrosão das superfícies (Tarelho, 2001).

No decorrer do processo de combustão, as partículas (particularmente as de carbonizado) estão sujeitas a diversas modificações, normalmente traduzidas numa diminuição do seu tamanho. Esta diminuição é resultado da combustão e de um conjunto de processos, designados por Chirone *et al.*, (1991) de “comminution”, que compreende a fragmentação primária, secundária, a fragmentação por percolação e a abrasão.

A fragmentação primária e secundária origina partículas de tamanhos inferiores em relação à partícula inicial, todavia continuam a ser relativamente grandes para poderem sair do reactor, ou seja, não ocorre arrastamento destas partículas. No entanto, no caso da fragmentação por percolação ocorre a formação de partículas extremamente finas.

Na abrasão ocorre a diminuição de tamanhos de uma partícula carbonizada ou cinza, originando partículas extremamente finas (<200 μm) a partir da superfície da partícula inicial, sendo resultado do desgaste contra os sólidos do leito e paredes do reactor ou superfícies imersas. O fenómeno de abrasão conduz na diminuição da eficiência do processo, na medida em que, com a formação de partículas muito finas estas são facilmente elutriadas (Tarelho, 2001).

No reactor de leito fluidizado, o gás que abandona o leito transporta partículas suspensas para o *freeboard*, fenómeno denominado de elutriação. As partículas de maiores dimensões regressam ao leito (provenientes da fragmentação), pois possuem uma velocidade terminal superior à velocidade superficial do gás, contudo para pequenas alturas de *freeboard* estas partículas são arrastadas para fora do reactor. Por outro lado, as partículas mais finas são arrastadas para fora do reactor, pois a sua velocidade terminal é inferior à velocidade superficial do gás.

A distribuição de tamanhos de partículas na zona do *freeboard* varia com a altura, sendo esta zona considerada como uma zona de separação de partículas, processo denominado de elutriação, que ocorre independentemente da altura do reactor (Milioli & Foster, 1995 e Tarelho, 2001). Devido a este fenómeno a concentração de sólidos no *freeboard* diminui com a altura, sugerindo que um aumento na sua altura levaria a uma diminuição da quantidade de sólidos arrastados para fora do reactor. Contudo, existe uma altura, designada por “*Transport Disengaging Height - TDH*”, acima do qual o arrastamento não varia de forma significativa com a altura, mediante determinadas condições de operação.

Na literatura existem diversas correlações para determinar o TDH apresentadas mais ao pormenor em Tarelho (2001), contudo este autor considerou a seguinte fórmula, determinada por Amitin *et al.*, (1968) para o cálculo deste valor:

$$TDH = 0.429 u_0^{1.2} (11.43 - 1.2 \ln u_0) \quad \text{Eq. 3-18}$$

Concluindo que abaixo de TDH ocorre um decaimento exponencial do arrastamento com a altura acima do leito e que acima deste valor a concentração de partículas é apreciavelmente constante, ou seja, considera-se que é atingida a saturação da capacidade de arrastamento do escoamento gasoso. Contudo, é usualmente reconhecido que as partículas projectadas acima de TDH constituem apenas uma pequena fracção das partículas arrastadas para o *freeboard*, e apenas aquelas cuja velocidade terminal é inferior à velocidade do escoamento.

Na aplicação das diversas correlações para a determinação de TDH é preciso ter em conta diversos factores, que podem tornar o seu uso inadequado, nomeadamente, as que empregam dados no seu estabelecimento que são provenientes de experiências realizadas com ar à temperatura ambiente, sendo que a sua aplicação em diferentes circunstâncias deve ser efectuada com prudência. Para além disso, existem correlações que se baseiam em resultados obtidos num leito, que apresenta partículas de diferentes tamanhos, mas do mesmo material, o que implica que em leitos que apresentem diversos materiais

(cinza, areia, carbonizado) pode não ser possível aferir conclusões semelhantes. É de salientar, a existência de outras variáveis operatórias, para além da hidrodinâmica do leito, que podem afectar a elutriação das partículas e a validade de algumas correlações, particularmente o diâmetro do reactor, a existência de equipamentos internos, a velocidade do gás, o tamanho e densidade das partículas e a injeção de ar secundário (Tarelho, 2001).

3.5 EFEITO DA PRESSÃO E TEMPERATURA NO REACTOR

A pressão é um parâmetro que influencia de forma significativa o comportamento dos leitos do reactor de leito fluidizado. Rong & Horio (2001) afirmam que a expansão do leito encontra-se directamente relacionada com a pressão, na medida em que o aumento da pressão provoca um aumento na expansão do leito.

A literatura apresenta desacordo em relação à influência da pressão nas bolhas de tamanhos pertencentes a materiais de grupos diferentes (classificação de Geldart). Alguns estudos mostram que o efeito da pressão no tamanho da bolha diminui com o aumento do tamanho das partículas e que a pressão não afecta o tamanho da bolha significativamente para os grupos B e D. No entanto outros estudos afirmam que nestes grupos de partículas o tamanho das bolhas diminui, o que permite sugerir que o tamanho das partículas não é função da pressão. (Cao *et al.*, 2008 e Rong & Horio, 2001).

Nas partículas pertencentes ao grupo B, o efeito da pressão nas bolhas é mais complexo: o tamanho da bolha aumenta inicialmente com o aumento da pressão de 1 para 16bar, seguindo-se de uma diminuição que ocorre com o aumento da pressão (Cao *et al.*, 2008 e). Por outro lado, em leitos do grupo A, sabe-se que o fluxo de bolhas usualmente torna-se mais pequeno, a pressões elevadas. Este facto pode dever-se à grande proporção de gás que passa através da fase de emulsão na sequência do aumento da porosidade da fase de emulsão ou a uma diminuição na estabilidade das bolhas conduzindo ao seu desmembramento em pequenos vazios. (Yates, 1996)

A pressão tem um efeito nos regimes de transição, sabe-se que pressões elevadas geram fluxos gás-sólido mais homogéneos, reduzem a velocidade de fluidização incipiente e reduzem o tamanho das bolhas no regime de formação de bolhas

A pressão influencia também as interacções entre as partículas e o fluido ou apenas entre partículas. Em relação ao efeito na interacção das partículas entre si e das partículas com o fluido constata-se que a pressões elevadas a intensidade das colisões

entre as partículas é moderada sendo muito maior quando se opera em condições de pressão atmosférica. O aumento da pressão conduz ao aumento da densidade do gás, e assim, a interacção da partícula com o gás (força de arrasto) aumenta. Assim ocorre um aumento no espaço para as partículas se moverem, reduzindo as oportunidades de colisão e a ocorrência de atrito (Li & Kuipers, 2002).

A temperatura é um factor de extrema importância porque fornece a informação acerca do estado da reacção dentro do reactor. É sabido que um movimento vigoroso das partículas sólidas dentro do LF equilibra a sua temperatura. A condição isotérmica dentro do reactor é muitas vezes considerada como uma das mais importantes propriedades. Por outro lado, sabe-se que a temperatura influencia a composição dos gases de combustão, por exemplo uma temperatura de operação na gama dos 730-850 °C, diminui a concentração de CO e hidrocarbonetos.

A temperatura influencia de forma significativa a velocidade mínima de fluidização. Para o caso, de leitos constituídos por partículas com tamanhos elevados, a diminuição da temperatura causa uma diminuição da viscosidade e assim u_{mf} aumenta. Para leitos com partículas pequenas, a temperatura provoca a diminuição da velocidade mínima de fluidização (Yang, 1999).

A medição do perfil temperatura ao longo de todo o reactor permite perceber através das alterações do perfil o que se passa dentro do reactor. Tomando por exemplo, a observação de um aumento significativo na temperatura dentro do reactor, este pode dever-se a uma diminuição na mistura dos sólidos, que por sua vez, pode ser causado por uma inesperada aglomeração das partículas do leito. Contudo, como as medições da temperatura são medidas indirectas das características de fluidização e também necessitam de muito conhecimento sobre o respectivo processo, a sua interpretação correcta é complexa. (Werther *et al.*, 2000).

A monitorização da pressão e da temperatura é importante no decorrer da operação pois estes dois parâmetros permitem perceber alterações no estudo de fluidização, nomeadamente no que diz respeito ao tamanho das partículas induzido pela aglomeração, o que permite a detecção deste problema na sua fase inicial e assim evitar a desfluidização do reactor.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS DE BIOMASSA PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE BIOMASSA

As cinzas são a fracção inorgânica que resulta após a combustão, contendo a maior parte da fracção dos minerais da biomassa original, numa variedade de formas, tais como catiões ligados a compostos orgânicos, sais inorgânicos e minerais (Khan *et al.*, 2008).

A maioria dos componentes encontrados nas cinzas de biomassa são Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, P, Cl na forma de óxidos, hidróxidos, cloretos e sulfatos e carbonatos. A Tabela 3-1 apresenta alguns exemplos de composições típicas de cinzas de alguns tipos de biomassa.

Tabela 3-1 - Características químicas das cinzas (expressas em percentagem mássica) de alguns tipos de biomassa (Fonte: Skrifvars *et al.*, 1999).

	Palha de trigo	Materiais de Oliveira	Saqueo de Casca-de-espinaçate	Refugo de cana	Resíduos de floresta
SiO ₂	30.6	36.2	28.2	48.8	44.1
Al ₂ O ₃	0.5	3.6	4.3	6.4	5.1
Fe ₂ O ₃	0.4	4.2	24.0	1.9	2.3
CaO	7.9	18.2	19.2	3.9	6.7
MgO	2.4	12.4	0.7	5.5	3.6
P ₂ O ₅	4.7	4.0	2.3	3.0	2.1
Na ₂ O	0.7	1.7	0.2	0.8	0.3
K ₂ O	25.3	18.2	1.1	18.9	16.0
SO ₂	4.0	3.5	9.0	3.5	5.2
S	2.9	1.4	7.4		
Cl	3.7	1.5	0.2	0.9	0.0
CO ₂	5.1	n.a.	3.0	3.1	1.9

A caracterização e a recuperação das cinzas são processos importantes de estudo, visto as cinzas de biomassa serem ricas em espécies de baixo ponto de fusão, que podem condensar nas paredes e nos diversos equipamentos do reactor, causar formação de escórias e problemas de aglomeração, que consequentemente conduzem à desfluidização do reactor de leito fluidizado.

3.6.1 CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS DE COMBUSTÃO

Na combustão de biomassa, em leito fluidizado, resultam dois tipos de cinzas, as cinzas de fundo e as cinzas volantes, que por sua vez podem ser cinzas de ciclone e cinzas de filtros de mangas. As emissões de partículas podem ser classificadas em duas classes: partículas de combustão incompleta (partículas orgânicas condensadas ou alcatrões e fuligem (carbono) ou uma mistura das duas) e partículas de material inorgânico proveniente das cinzas do combustível. A primeira categoria não é a muito importante

visto ser facilmente controlada através de parâmetros operacionais. As partículas inorgânicas são produzidas essencialmente por dois tipos de mecanismos: as partículas grandes são produzidas por acumulação de elementos de cinzas não voláteis e as partículas finas são produzidas por nucleação e condensação de elementos de cinzas volantes. As partículas sobremicrométricas geralmente contêm espécies refractárias como cálcio, magnésio, silício, fósforo e alumínio, sendo essencialmente a representação da composição mineral do combustível, enquanto as partículas submicrométricas são compostas por sais alcalinos como o potássio na forma de sulfatos e cloretos (Khan et al., 2008).

Na combustão, a altas temperaturas, em leito fluidizado, sabe-se que os conteúdos inorgânicos das cinzas de combustão de biomassa podem reduzir o ponto de fusão das cinzas, formando compostos de baixo ponto de fusão e camadas líquidas e viscosas nos leitos, através da interacção destes compostos com o material do leito ou através de reacções químicas entre ambos. Isto pode causar graves problemas operacionais durante a combustão, como a formação de depósitos e formação de escórias.

A formação destes compostos está intimamente relacionada com a temperatura, pois assim que a temperatura do leito atinge o ponto de fusão das cinzas pode ocorrer o aumento do tamanho das partículas no leito e a formação de aglomerados, e como consequência a ocorrência de desfluidização do leito (Arvelakis *et al.*, 2005, Fryda *et al.*, 2008, Öhman & Nordin, 1998). Fryda *et al.* (2008) afirmam que com o aumento da temperatura, a viscosidade das fases “melts” de cinza aumenta conduzindo a uma rápida desfluidização. Por outro lado, para a mesma velocidade de gás e temperatura de combustão, um aumento no tamanho das partículas conduz a uma rápida desfluidização, devido à baixa área superficial, resultado das camadas finas de cinza no leito, sendo por isso, importante o estudo das características químicas das cinzas do combustível e das cinzas de fundo e dos compostos fundidos resultantes durante o processo de conversão da biomassa.

O estudo das características das cinzas de biomassa, assim como da cinza de fusão (compostos formados no leito do reactor no decorrer do processo de combustão) tem sido desenvolvido ao longo do tempo por diversos autores. Fryda *et al.* (2008) realizaram experiências de gasificação num reactor de LF (8,9 cm de diâmetro interno e 1,3 m de altura), com uma temperatura média de operação de 800 °C, com o intuito de estudar o problema operacional da desfluidização. Para isso, realizaram experiências com três combustíveis de biomassa distintos com um leito de areia. As análises imediatas, elementares

e das cinzas dos combustíveis permitiu concluir que cerca de 90 % das cinzas eram constituídas por óxidos de Ca, K e Si, como se pode constatar na Tabela 3-2. Por outro lado, foram recolhidas amostras dos compostos fundidos, presentes no leito, e caracterizadas através de uma análise SEM combinando com uma análise EDS, concluiu-se que a sua composição era essencialmente areia (material do leito) coberta por uma camada de cinza rica em K e Si e em menor extensão Ca, Fe e Al, sendo que todos estes componentes eram derivados das cinzas de biomassa.

Tabela 3-2 - Análise química (em % mássica) das cinzas dos combustíveis (adaptado de Fryda *et al.*, 2008).

Componentes	“Arundo Dunax”	Bagaço de sogro sacarino	Bagaço de azeitona
SiO ₂	44,2	31,6	26,4
Al ₂ O ₃	1,8	1,9	4,8
Fe ₂ O ₃	0,9	0,4	7,3
CaO	1,8	10,9	27,1
MgO	2,8	6,3	4,7
TiO ₂	0,1	-	0,3
Na ₂ O	0,5	0,2	-
K ₂ O	30,0	31,6	25,8
P ₂ O ₅	3,2	3,8	2,6
Cl	-	5,1	-

Shao *et al.*, (2007) estudaram a química das cinzas geradas durante a combustão de lamas num reator de leito fluidizado (diâmetro interno de 50mm e altura de 410mm, com material do leito constituído por areia), a uma temperatura média de combustão de 900 °C. Realizaram-se análises à composição química e à estrutura das cinzas de biomassa e dos compostos fundidos que se formaram após a combustão. A composição química das amostras de cinza mostrou que estas eram constituídas por óxidos de Si, Al, Ca, Fe, P e S, enquanto os compostos principais das cinzas de fundo eram o Si, Al, Ca, Fe e P. As amostras de cinza das lamas eram ricas em metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, enxofre, ferro e fósforo (Tabela 3-3).

Tabela 3-3 – Análise química das cinzas dos combustíveis e das cinzas de fundo (%mássica) (adaptado de Shao *et al.*, 2007)

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
Cinzas de biomassa	12,69	17,17	10,79	4,20	2,32	6,48	16,47	0,49	9,12
Cinzas de fundo	37,63	18,04	9,66	3,68	2,23	3,05	17,04	0,49	8,10

A análise microestrutural dos aglomerados, mostrou que estes eram constituídos por três zonas distintas (uma zona mais escura, uma zona mais clara e uma ponte entre elas): a zona escura e a zona clara eram ricas em Fe₂O₃ e SiO₂, a ponte era rica em compostos de Fe, Si, Al, P, Ca, Mg, Na e K (Tabela 3-4).

Tabela 3-4 – Análise SEM/EDX da zona de ponte dos aglomerados formados (adaptado de Shao *et al.*, 2007).

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
Ponte	25,26	14,74	3,66	4,04	3,42	5,47	26,42	0,67	16,32

Vamvuka *et al.*, (2009) realizaram testes de combustão de resíduos de agricultura características do mediterrâneo, num reactor de LF com 7cm de diâmetro e 150cm de altura, a uma temperatura média do leito de 900°C; utilizando como material do leito 0,5kg de Na-feldspato. Recolheram-se amostras de cinzas de fundo e volantes de ciclone, realizando-se análises de SEM e XRF. As conclusões retiradas foram que as cinzas volantes são dominadas por compostos de cálcio (em minerais sobre a forma de calcite, lenhite, dolomite, sendo a calcite o composto principal), quartzo e hematite. Verificou-se ainda elevadas concentrações de K, Na, P e Mg associadas com a presença de sulfatos/fosfatos e dolomite, respectivamente. A análise dos elementos inorgânicos mostrou que os elementos em maior quantidade eram o Si, Al, Fe e Ca, e em menor quantidade o K, Na, P e Mg. Por outro lado, as cinzas de fundo eram constituídas por grandes quantidades de Si, Al, Ca e Mg com algum K, Fe e Na.

Boström *et al.* (2009) estudaram as características das cinzas de dois tipos de biomassa (resíduos de agricultura e casca) e as características das cinzas da sua co-combustão num reactor de leito fluidizado de 5 kW. A análise das cinzas permite concluir que no

caso dos resíduos de agricultura, os elementos principais são o Ca, K, Mg e o P. No caso da casca os dois elementos principais são o cálcio e o silício. A análise às cinzas de fundo e aos aglomerados formados, permitiu perceber que os materiais formados no leito eram ricos em Si, Ca, P, K e Mg. A Tabela 3-5 apresenta os resultados obtidos na análise de material do leito e de partículas de cinza, após a combustão.

Tabela 3-5 – Composição elementar (%molar) de material do leito e de partículas de cinza de fundo individuais (adaptado de Boström *et al.*, 2009).

Elementos	Material do leito	Partícula de cinza de fundo
Mg	9	16
Si	48	20
P	16	28
K	7	26
Ca	19	9

Em suma, a partir da literatura percebe-se que os principais componentes da cinza de combustão são Si, Al, Fe, Ca, Na, P, Mg e o K. Por outro lado, os compostos fundidos que se formam durante a combustão de biomassa são constituídos essencialmente por partículas do material do leito e por compostos inorgânicos provenientes das cinzas de biomassa. Kuo *et al.* (2008), refere que os compostos de baixo ponto de fusão promotores dos problemas de deposição de material e aglomeração do leito são: $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SiO_3 e V_5O_5 , apresentando uma resumo com os principais elementos que induzem a aglomeração no leito, que está representado de na Figura 3-1.

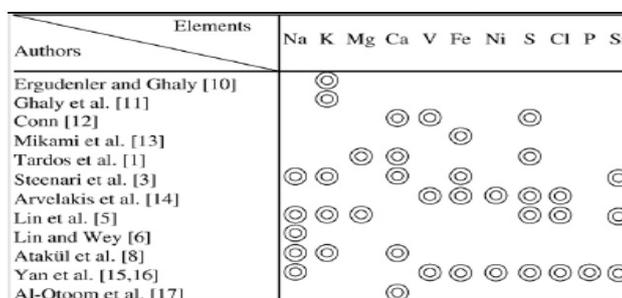


Figura 3-1- Estudos sobre elementos químicos das cinzas responsáveis pela aglomeração (Kuo *et al.*, 2008).

Neste ponto foram apresentados alguns estudos de caracterizações de cinzas de fundo e dos compostos fundidos, no entanto existem muitos outros, que se podem encontrar em Arvelakis & Frandsen (2007), Eriksson *et al.* (2009), Liao *et al.* (2007), Llorente *et al.* (2006), Masiá *et al.* (2007), Ryabov *et al.* (2003), Scala & Chirone (2008), Thy *et al.* (2009) e Zhang *et al.* (2009).

3.7 MECANISMOS DE FUSÃO E AGLOMERAÇÃO DE CINZAS NUM LEITO FLUIDIZADO

Na combustão de biomassa, em leito fluidizado, as cinzas resultantes, devido às suas características específicas, causam diferentes efeitos negativos nos equipamentos: a fusão, com a formação de depósitos de escórias; vaporização e condensação associada às incrustações dos sistemas da fornalha, interacções corrosivas com os componentes internos da caldeira; abrasão por partículas minerais; aglomeração, sendo este último um dos principais problemas operacionais (Shao *et al.*, 2007).

A formação de aglomerados de cinzas podem causar obstruções no contacto ar-biomassa que conseqüentemente, pode causar a inibição da fluidização nos equipamentos. A formação destes depósitos, nos permutadores de calor, conduz à redução da capacidade de troca de calor, dificultando a sua operação, sendo que em determinadas situações conduz à sua corrosão (Llorente *et al.*, 2005).

A aglomeração depende da geometria, química e interacções da cinza, das condições do processo, do material do leito e do combustível, (Shao *et al.*, 2007). A existência de combustíveis com elevados teores alcalinos é promotora de graves problemas de aglomeração, tais como: silício, cálcio, potássio e alumínio, (Khan *et al.*, 2008). O silício é dispersado, primeiramente, em forma de grãos hidratados de sílica, por outro lado, o potássio e o sódio são fontes de constituição de aglomerados devido à formação de silicatos de baixo ponto de fusão com a sílica presente na areia do leito, (Bartels *et al.*, 2008).

A aglomeração pode ser estudada segundo três pontos: a influência na hidrodinâmica do reactor, a ocorrência de reacções químicas e a interacção das cinzas de combustão com o material do leito. Actualmente sabe-se que a aglomeração e a hidrodinâmica do leito encontram-se intimamente relacionadas, a altas temperaturas, sendo que nestas condições, o comportamento das partículas de uma determinada classe pode alterar-se, assemelhando-se ao de partículas de outras classes, levando ao fenómeno de desfluidização. A consequência iminente da perda de fluidização, é o aumento da

viscosidade do leito, com a perda de capacidade de mistura, causando uma distribuição irregular da temperatura no reactor, (Bartels et al., 2008, Fryda *et al.*, 2008 e Öhman *et al.*, 2005).

Por outro lado, a formação de compostos aglomerados encontra-se associada, na sua maioria, a mecanismos envolvendo reacções químicas, dependendo das características das cinzas de biomassa, nomeadamente, reacções entre fases: sólida-sólida, sólida-gasosa e gasosa-gasosa. As reacções sólido-sólido são possibilitadas pela formação de silicatos contendo compostos alcalinos, devido à mobilidade destes materiais. Bartels et al. (2008) constataram no decorrer do seu trabalho, que o potássio é a fonte dominante de compostos alcalinos na maioria dos combustíveis e observaram que na combustão de biomassa de origem herbácea, a maioria dos compostos aglomerados que se formaram eram constituídos por silício e potássio e por uma pequena quantidade de cálcio. A temperatura de fusão dos compostos formados é menor que 700 °C, inferior à temperatura normal de combustão num leito fluidizado (800-850 °C). Por outro lado, se no combustível existir alumínio, as reacções podem promover a formação de silicatos de alumínio, a que corresponde uma maior temperatura de fusão, do que a típica de combustão de biomassa, (Bartels et al., 2008).

No que diz respeito às reacções gás-sólido, estas favorecem a alteração da composição das cinzas, promovendo a formação de partículas submicrométricas.

A literatura reporta que a influência das partículas ricas em ferro no material do leito tem como resultado a formação de uma severa aglomeração. Análises realizadas à química das cinzas resultantes confirmaram a formação de uma larga camada de alumino-silicatos de ferro, que explica a formação posterior de componentes de baixo ponto de fusão e consequentemente, a aglomeração. Assim percebe-se que a relação entre a aglomeração do leito e a química das cinzas (do combustível) é um fenómeno muito complexo, (Shao *et al.*, 2007).

A deposição de cinzas, ricas em compostos alcalinos, pode levar à interacção com o material do leito formando uma camada superficial viscosa, que actua como um adesivo dos aglomerados formados. A potencial consequência da formação destes composto é a dependência da aglomeração da camada viscosa e dos processos físicos, originando processos de abrasão, atrito e fragmentação no reactor, (Zevenhoven-Onderwater, 2001).

No decorrer do processo de combustão a temperatura das partículas de cinza é maior que a do material do leito, assim decorre que, as substâncias inorgânicas presentes nas

cinzas de biomassa fundem e misturam-se no leito. O material particulado das cinzas torna-se significativamente adesivo, colidindo, formando aglomerados e agregando a areia (material do leito). A combustão ao completar-se promove a aproximação da temperatura inicial das cinzas à do leito, formando-se assim uma camada viscosa (Lin *et al.*, 2003).

A aglomeração pode então, formar-se por dois processos, “melt-induced” (indução da fusão) e “coating-induced” (indução de camada). No primeiro processo o material do leito é fixado por uma fase de material fundido, que possui aproximadamente a composição química da cinza e é produzido às normais temperaturas de operação. No segundo processo uma camada uniforme é formada na superfície do material do leito, esta é constituída por componentes de baixo ponto de fusão, em condições críticas pode dar origem à formação de aglomerados tipo “necks”, compostos constituídos por duas ou quatro partículas (constituição com duas partículas é o mais usual), que se assemelham a um “neck” (pescoço), e por isso assim designados, com características extremamente especiais. A indução da fusão requer um certo tempo de residência para se desenvolver, sendo dependente das propriedades físicas do material do leito e das reacções químicas entre as cinzas e o material do leito. (Fryda *et al.*, 2008). Durante a colisão das partículas da camada, inicia-se a aglomeração, propriamente dita, e na pior situação pode conduzir a desfluidização, (Visser, 2004; Öhman *et al.*, 2005). Na Figura 3-2 encontram-se representados os dois tipos de mecanismos.

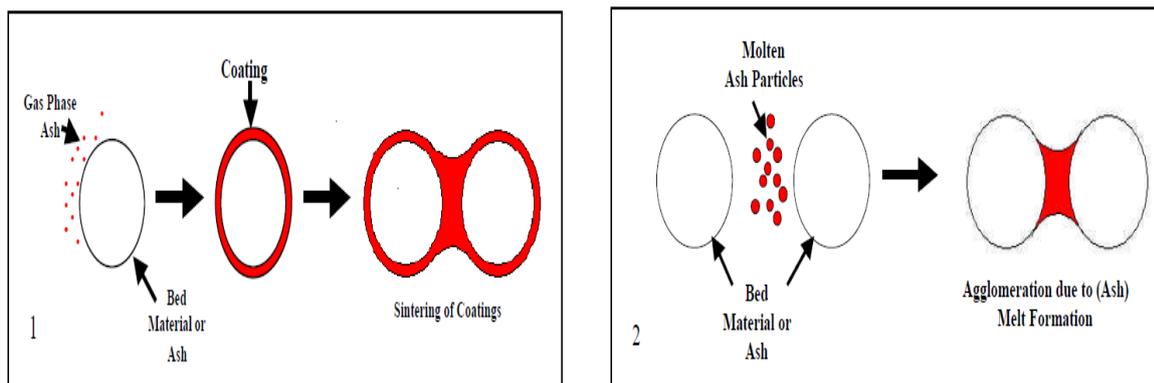


Figura 3-2 – Aglomeração do material do leito através do mecanismo de “coating-induced” (1) e “melt-induced” (2) dos componentes das cinzas (Visser, 2004).

3.7.1 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DE AGLOMERAÇÃO

A aglomeração tratando-se de um problema operacional de grande relevo, ao longo do tempo tem-se vindo a desenvolver métodos de determinação deste mecanismo. Os diferentes métodos encontram-se divididos em dois grupos: os métodos de caracterização de cinza no combustível e os métodos baseados no controlo do processo de combustão.

3.7.1.1 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE CINZA NO COMBUSTÍVEL

A interacção entre as cinzas do combustível e o material do leito é um mecanismo de formação de aglomeração, sendo por isso uma possibilidade de método de análise das cinzas. Os métodos de caracterização de cinzas envolvem: análises térmicas, mecânicas, teste de compressão de *pellets*, medição da condutividade eléctrica e avaliações e previsões teóricas do seu comportamento ao longo da combustão. Estes métodos encontram-se desenvolvidos em Bartels *et al.* (2008), Fryda *et al.* (2008), Llorente, *et al.* (2005), Öhman *et al.* (2005), Shao *et al.* (2007), Vamvuka *et al.* (2008 e 2009) e Zevenhoven-Onderwater *et al.* (2001).

3.7.1.2 MÉTODOS DE ANÁLISE BASEADOS NO CONTROLO DO PROCESSO

Os métodos de análise baseados em medições no processo consistem na medição de um ou mais parâmetros do processo no decorrer da operação do LF, podendo em princípio ser aplicados como detecção on-line de aglomeração.

Os métodos aplicados baseiam-se em diferentes tipos de medidas, no caso de reactores industriais a temperatura e a pressão são as opções mais apropriados. No entanto existem outros, como é o caso da detecção de componentes alcalinas na fase gasosa.

A medição da pressão absoluta e diferencial é muito frequentemente realizada nos leitões fluidizados. A pressão é considerada uma fonte adequada de monitorização do leito, na medida em que esta reflecte a hidrodinâmica do reactor. Os métodos de análise deste parâmetro podem ser distinguidos como lineares, como é o caso da medição da perda de carga, do desvio padrão e variância da pressão, ou não lineares, método baseado na comparação de atractores, método baseado na transformação de Fourier, entre outros (Bartels, 2008, Diks *et al.*, 1996 e Scala & Chirone, 2006).

Por outro lado, a temperatura fornece a informação sobre o grau de mistura do leito, durante a conversão dos combustíveis sólidos em leito fluidizado. Por esta razão é relevante realizar a sua medição em termos de detecção da aglomeração, apesar disso comparando a medição da temperatura com a medição da pressão, esta é medida em locais mais específicos e possui uma menor resolução em termos temporais. A literatura apresenta vários métodos, baseados neste parâmetro, que tentam detectar a aglomeração na sua fase inicial ou detectar o fenómeno de desfluidização, nomeadamente o método da análise das diferenças nas flutuações da temperatura do leito, a variância da temperatura absoluta e diferença vertical de temperatura, (Bartels, 2008, Lau & Whalley, 1981 e Scala & Chirone, 2006).

A detecção dos componentes alcalinos na fase gasosa é uma estratégia para detectar problemas relacionados com a aglomeração nos reactores de leito fluidizado. Apesar da presença de espécies alcalinas, no fluxo gasoso, não permitir ainda retirar grandes informações sobre a formação de aglomerados no leito, durante o processo de combustão, indica potenciais problemas e apresenta algum interesse na identificação dos mecanismos responsáveis pela aglomeração através da determinação das espécies gasosas (Bartels et al., 2008).

3.7.2 MÉTODOS MITIGADORES DO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO

Os métodos analisados em seguida adoptam estratégias para mitigar o problema da aglomeração que ocorre na combustão de biomassa em leito fluidizado. Existem diferentes técnicas que podem ser utilizadas, como é o caso do pré-tratamento da biomassa (Lixiviação), lixiviação de cinzas, utilização de aditivos na alimentação, alteração dos materiais do leito e adopção de melhorias no dimensionamento do reactor.

3.7.2.1 LIXIVIAÇÃO

O processo de lixiviação consiste num mecanismo complexo, no qual os variados constituintes minerais que existem numa amostra sólida e que apresentam solubilidades diversas, por contacto com um solvente se libertam para a fase aquosa. Esta emissão para a fase aquosa depende principalmente da solubilidade do composto. A dissolução dos compostos a partir de um sólido depende das ligações existentes entre eles, podendo estas serem metálicas, iónicas, covalente, entre outras (Oliveira, 2009).

O uso da lixiviação como tratamento da biomassa tem como intuito a recuperação de nutrientes e a melhoria das características da biomassa como combustível.

A literatura apresenta muitos estudos sobre o tratamento da biomassa e das cinzas de biomassa por lixiviação com água, de onde se conclui que esta técnica permite a remoção de metais alcalinos e alcalino-terrosos e a redução significativa da quantidade de cinza formada, evitando a formação de aglomerados. No entanto, é de salientar que esta remoção e redução dependem do tipo de combustível. Os pormenores desta técnica e os seus efeitos encontram-se descritos em Arvelakis *et al.* (2001), Bakker *et al.* (2002), Davidsson *et al.* (2002), Davidsson *et al.* (2008), Jenkins *et al.* (1996), Jenkins *et al.* (2003), Kargbo *et al.* (2009), Steenari *et al.* (1999) e Vamvuka *et al.* (2008).

A lixiviação com recurso a uma solução ácida também é usada como técnica de tratamento da biomassa, sabe-se que a redução na quantidade de cinza libertada durante a combustão é muito maior do que com água, cerca de 70 a 90 %. Em relação aos compostos alcalinos, uma lixiviação ácida permite uma maior libertação dos elementos da fase sólida para o soluto (Bartels *et al.*, 2008). A utilização de uma solução ácida, à partida apresenta mais vantagens do que a lixiviação com água, no entanto, o custo dos reagentes são mais elevados e o tratamento do efluente líquido gerado apresenta também uma maior dificuldade.

3.7.2.2 ADITIVOS, MATERIAL ALTERNATIVO DE LEITO E DIMENSIONAMENTO DO REACTOR

O uso de aditivos é uma estratégia para mitigar os problemas de aglomeração, através da captura dos elementos alcalinos ou obstruindo a formação de compostos de elevado ponto de fusão, sendo por isso alvo de diversos estudos e ensaios laboratoriais. A análise desses estudos pode ser encontrada em Bartels *et al.* (2008), Khan *et al.* (2008), Vamvuka *et al.* (2008) e Vamvuka *et al.* (2009).

Por outro lado, o material do leito pode interagir com a cinza libertada durante a combustão de biomassa provocando a formação de aglomerados e a desfluidização do leito. A areia (sílica), material mais usado, é parte crucial na aglomeração por via da formação de silicatos de baixo ponto de fusão com os sais alcalinos da cinza do combustível, assim sendo, uma forma de prevenir este fenómeno é a utilização de materiais alternativos, como por exemplo: a areia de alumina, óxido de magnésio, pedra de cal, espuma do mar (magnesite), feldspatos, entre outros. No entanto há que ter em conta, a possibilidade de problemas como o atrito e a estabilidade química em certos

casos (Bartels *et al.*, 2008, Khan *et al.*, 2008, Llorente *et al.* (2006) e van Ommen *et al.*, 2001).

A literatura apresenta diversas patentes de dimensionamento do reactor para prevenir os problemas operacionais relacionados com a aglomeração. Algumas patentes estão relacionadas com o *design* de placas de fundo capazes de remover os aglomerados durante a operação do reactor, outras propõem o dimensionamento de reactores capazes de destruir os aglomerados que se vão formando ao longo do processo. Apesar de, parecerem promissoras, não é ainda claro em que extensão estes reactores estão implementados a nível industrial, qual o seu comportamento na prática e se a sua utilização será economicamente e operacionalmente atractiva. Um resumo destas patentes encontra-se descrito em Bartels *et al.* (2008).

4 TRABALHO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentada a descrição da infra-estrutura experimental, numa primeira secção. Numa segunda secção serão apresentadas as condições de experiência e por fim a caracterização dos materiais e reagentes.

4.1 INFRA-ESTRUTURA EXPERIMENTAL

O reactor piloto de leito fluidizado foi projectado especificamente para a realização de estudos de combustão de carvão envolvendo uma potência nominal de 20 kW térmicos. A instalação experimental é constituída por três sistemas: reactivo, de amostragem e análise de gases, e controlo e aquisição de dados. O sistema reactivo é constituído por um reactor de leito fluidizado com 0,25 m de diâmetro interno e 3 m de altura.

Actualmente a instalação é utilizada para a realização de ensaios de combustão de diferentes tipos de biomassa. Nas Figura 4-1 e Figura 4-2 é apresentado o aspecto da instalação e a representação esquemática da instalação, respectivamente.



Figura 4-1 – Sistema Experimental de combustão

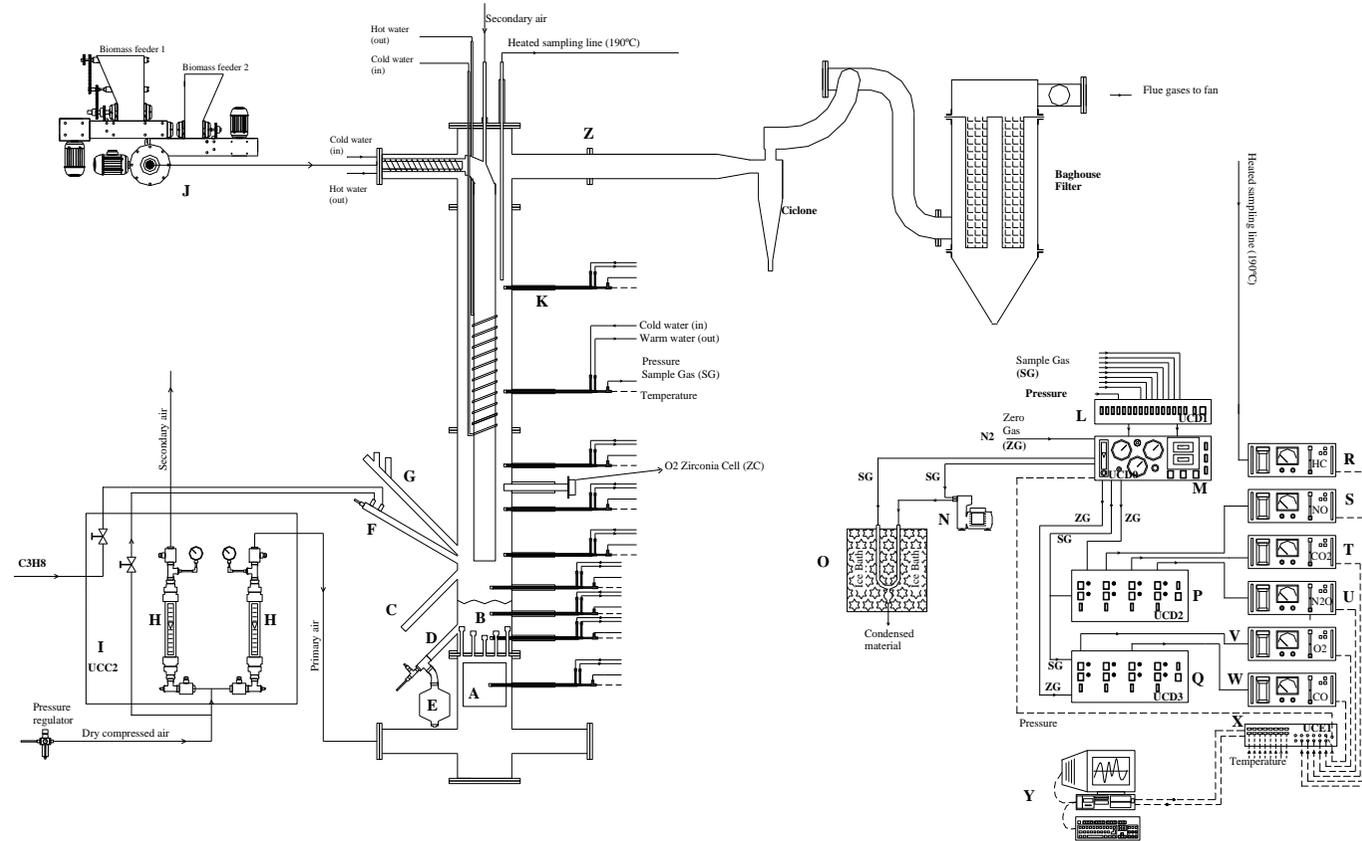


Figura 4-2 – Representação esquemática do sistema experimental piloto. Legenda: Linha Tracejada – Circuito eléctrico, Linha Contínua – Circuito Pneumático, A – Sistema de aquecimento do ar primário, B - Leito de areia, C – Nível de controlo dos sólidos do leito, D – Local de descarga dos sólidos do leito, E – Silo de descarga dos sólidos do leito, F – Queimador do gás propano, G – Pórtico para a visualização da superfície do leito, H – Medidor de fluxo de ar (primário e secundário), I – Unidade de Controlo e Comando (UCC2), J – Alimentadores de Biomassa, K – Sonda de amostragem de gás arrefecida com água, L, M, P, Q – Unidades de comando e distribuição de gás (UCD0, UCD1, UCD2, UCD3), N – Bomba de amostragem gasosa, O – Unidade de condensação do gás para a remoção da humidade, R, S, T, U, V, W – Analisadores automáticos de gás, X – Unidade de comando electrónica (UCE1), Y – Computador de aquisição data e sistema de controlo e Z – Canal de exaustão para o ciclone

4.1.1 SISTEMA REACTIVO

O sistema reactivo é constituído pelo reactor de leito fluidizado, e por um conjunto de equipamentos acessórios, que têm como finalidade permitir a operação do reactor. O conjunto de equipamentos acessórios inclui: unidade de controlo e comando (UCC2) responsável pelo suporte do circuito eléctrico de comando da operação do reactor (inclui o controlo do sistema de aquecimento eléctrico e do sistema de pré-aquecimento com gás propano e respectivo queimador) e o circuito pneumático de gases (inclui o ar primário e ar secundário e o gás propano para o pré-aquecimento do reactor), as unidades de alimentação de biomassa e a unidade de arrefecimento de água.

O reactor de leito fluidizado possui uma placa de distribuição constituída por dezanove injectores, orientados perpendicularmente ao escoamento gasoso, para a introdução de ar primário. O ar secundário é adicionado 20 cm acima da superfície do leito fixo (Figura 4-2). O reactor possui uma série de portos que suportam um queimador de gás propano, a adição de sólidos e um conjunto de sondas para adição de gás combustível, arrefecimento e amostragem.

4.1.1.1 ALIMENTAÇÃO DA BIOMASSA

O sistema de alimentação de biomassa encontra-se localizado na parte superior do reactor, possui dois reservatórios de biomassa, e um sistema de doseamento por sem-fim que permite a adição independente e simultânea dois combustíveis (Figura 4-2 e Figura 4-3).



Figura 4-3 - Sistema de alimentação da biomassa.

Os combustíveis de biomassa apresentam composições físico-químicas diferentes e conseqüentemente as exigências de caudais durante a operação de combustão são distintas. Assim, para que exista um controlo dos caudais de combustível foi utilizado um variador de corrente eléctrica (Dinverter), que tem como função permitir a variação da velocidade de rotação do motor e assim possibilitar a regulação do caudal mássico da alimentação.

Foi realizada a calibração dos alimentadores de combustível. As curvas de calibração apresentam a forma da Eq. 4-1, e encontram-se representadas na Figura 4-4, para casca de arroz e lamas de ETAR.

$$\dot{Q} \left[\frac{kg}{h} \right] = a_0 + a_1 \times indicador \quad \text{Eq. 4-1}$$

Na figura e na equação, a variável indicador representa o output digital do controlador de velocidade.

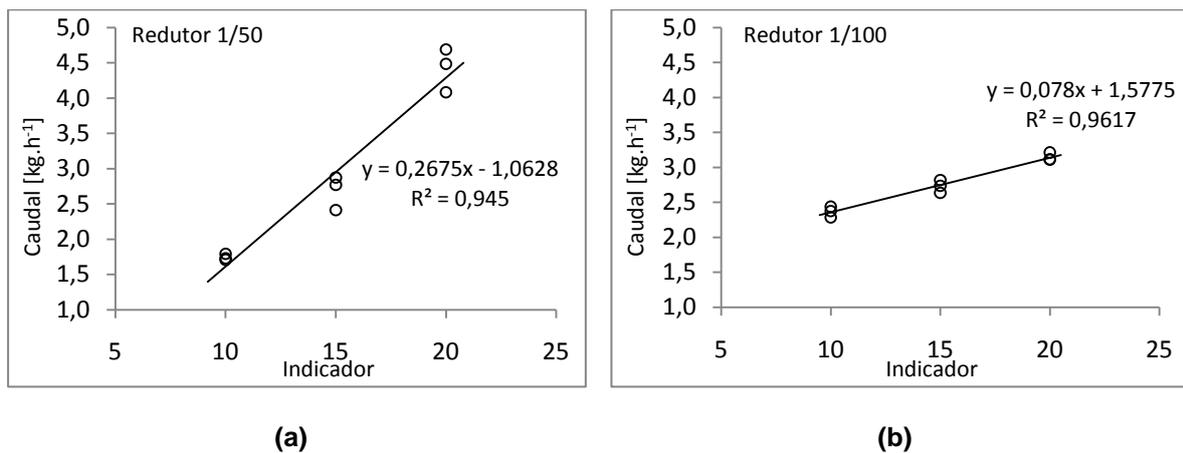


Figura 4-4- Curvas de calibração dos alimentadores de casca de arroz (a) e Lamas de ETAR (b), referentes à Eq. 4-1.

No caso do combustível de *pellets* utilizou-se a curva de calibração dada pela Eq. 4-2, determinada por Ideias (2008), com redutor 1/100. E no caso da casca de eucalipto, o caudal médio de alimentação foi de 1,8 kg·h⁻¹.

$$\dot{Q} \left[\frac{kg}{h} \right] = 0,0646 \times Indicador + 0,0178 \quad \text{Eq. 4-2}$$

4.1.1.2 ALIMENTAÇÃO DE AR

A alimentação do ar de combustão é realizada por um compressor de parafuso (“A”, Figura 4-2). A instalação experimental permite adicionar o ar a dois níveis: no leito (ar primário) e no *freeboard* (ar secundário). O caudal de ar a fornecer ao reactor é regulado e medido na UCC2 através de dois rotâmetros. As curvas de calibração são dadas pela Eq. 4-3, onde h é a posição do flutuador na escala do rotâmetro e Q_s o caudal volumétrico definido nas condições de referência (P_{PTN} e T_{PTN}) (Tarelho, 2001).

$$Q_s(L\ PTN/min) = a_0 + a_1 \times h \quad \text{Eq. 4-3}$$

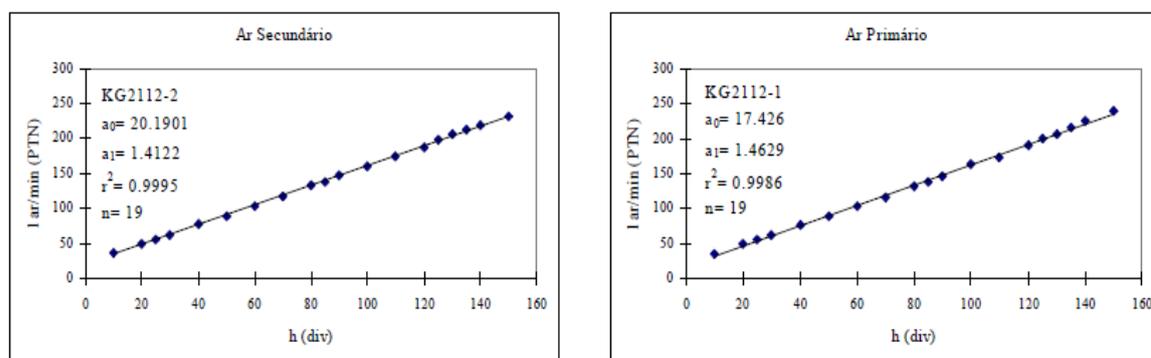


Figura 4-5 - Curvas de calibração dos rotâmetros para a medição do ar primário e secundário, instalados na UCC2. (Tarelho, 2001).

4.1.1.3 UNIDADE DE ARREFECIMENTO

O reactor de leito fluidizado, como qualquer outro sistema de combustão, liberta uma quantidade significativa de energia sob a forma de calor. Normalmente é necessário que o reactor opere em condições de temperatura controlada, para que não ocorram problemas de fusão das cinzas no leito e se possa arrefecer as sondas de amostragem de modo a promover o congelamento imediato das reacções gasosas (“*quenching*”). Para o efeito a instalação possui um sistema de extracção desse calor (Figura 4-2).

4.1.2 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA

O sistema de amostragem e análise gasosa utilizado é constituído por um conjunto de analisadores automáticos de gás, catorze termopares, um sensor de pressão, um conjunto de unidades de controlo e distribuição de gás e por oito sondas de amostragem

de gás de combustão localizadas ao longo do reactor (Figura 4-6). O conjunto de analisadores de gás utilizados neste trabalho inclui um para O₂, um para CO₂, e um para CO e uma sonda de zircónio para análise de oxigénio.

A amostragem do gás de combustão pode ser realizada a partir de oito sondas arrefecidas com água, que se localizam em diferentes alturas no reactor, duas na zona do leito e seis no *freeboard*. As sondas de amostragem possuem um filtro de lã cerâmica localizada na ponta para a filtragem de partículas e um filtro de partículas arrefecido em gelo na parte posterior, para além disso, possuem ainda inserido um termopar que permite a leitura da temperatura. Neste trabalho foi somente realizado a amostragem de gás de combustão a uma altura de 168 cm acima da placa distribuidora.

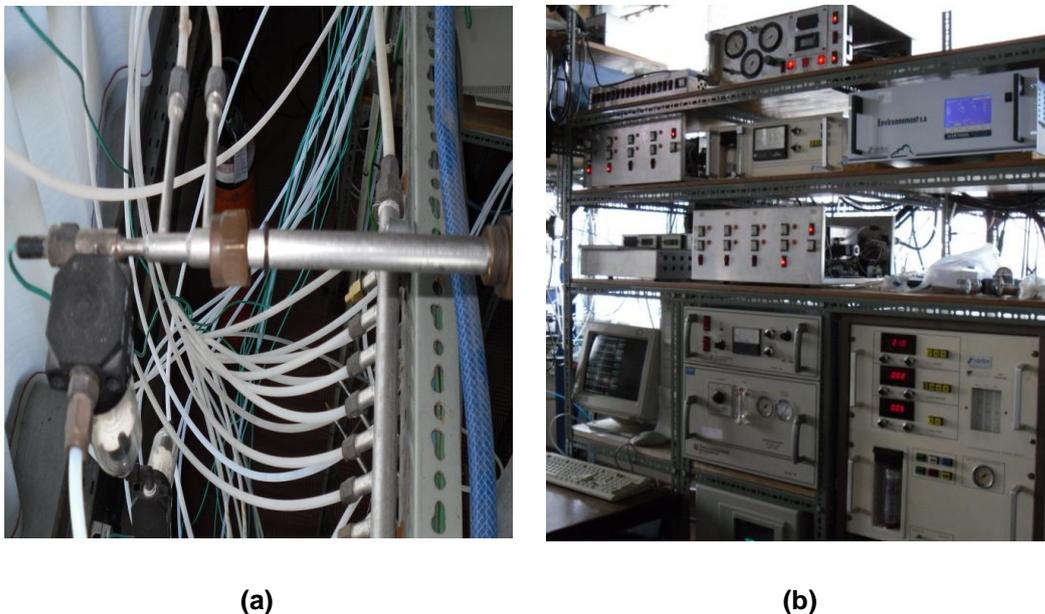


Figura 4-6 – Sistema de amostragem e análise gasosa (a) pormenor da parte anterior duma sonda de amostragem (b) sistema de amostragem e análise gasosa.

4.1.3 OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO

Na operação do reactor, durante a combustão de biomassa distinguem-se duas fases: a fase de pré-aquecimento até ser atingida uma temperatura de 500 °C e a condição de fluidização, e uma segunda fase com a combustão da biomassa, onde se faz variar a temperatura na gama 700-900 °C, para se efectuarem as experiências.

Na fase de pré-aquecimento ocorre a combustão de gás propano para elevar a temperatura do reactor, e realiza-se o aquecimento do ar de fluidização através de um

forno eléctrico. A combustão de propano é realizada num queimador piloto e além disso é introduzida uma mistura de gás propano-ar no interior do leito, por parte de um conjunto de sondas localizadas em quatro portos específicos. O queimador piloto possibilita manter uma chama estável e independente do funcionamento do ar fluidização, sendo por isso uma fonte de ignição da mistura. A chama do queimador é controlada auditivamente e visualmente (por visores existentes no reactor), ao mesmo tempo que a temperatura do leito é monitorizada de forma continua. Assim que se atinge uma temperatura de 500 °C no leito, inicia-se a adição do combustível sólido. Quando a temperatura do leito atinge perto dos 750 °C os sistemas de aquecimento auxiliares (gás e forno eléctrico) são desligados e o reactor passa a operar apenas com a adição de combustível sólido.

4.2 CONDIÇÕES DE EXPERIÊNCIA

Neste estudo utilizaram-se três tipos de combustíveis sólidos derivados de biomassa (lamas de ETAR, casca de arroz e uma mistura de casca de eucalipto com *pellets* de resíduos florestais). O reactor operou numa gama de temperaturas do leito de 750-900 °C, com um excesso de ar que variou entre 25 a 100 %. O ar de combustão foi repartido em dois estágios, o ar primário e ar secundário. O caudal de ar primário, ou de fluidização, foi mantido igual a 230 L(PTN)·min⁻¹, e o caudal de ar secundário igual a 50 L(PTN)·min⁻¹, ou seja, o ar secundário representou cerca de 18% do ar total de combustão.

Durante a operação do reactor a temperatura e a pressão foi monitorizada, através das oitos sondas de amostragens, localizadas a diferentes alturas do reactor (Figura 4-2). Amostragem de gases de combustão foi realizada através da sonda arrefecida localizada a 168cm acima da placa distribuidora, foi analisada a composição dos gases de combustão em termos de O₂, CO₂ e CO. Para facilitar a análise da informação apresentada no capítulo 5, foram estabelecidas as referências para as experiências de combustão dos derivados de biomassa, que se encontram apresentadas na Tabela 4-1

Tabela 4-1 – Referências das experiências de combustão dos derivados de biomassa.

Referência	Descrição
L_i	Caudal de alimentação de lamas de ETAR: $1,8 \text{ kg.h}^{-1}$ (início do ensaio de combustão)
L_f	Caudal de alimentação de lamas de ETAR: $1,8 \text{ kg.h}^{-1}$ (fim do ensaio de combustão)
CA	Caudal de alimentação de casca de arroz: $3,0 \text{ kg.h}^{-1}$
CEP _a	Caudal de alimentação casca de eucalipto: $1,8 \text{ kg.h}^{-1}$ Caudal de alimentação <i>pellets</i> : $0,66 \text{ kg.h}^{-1}$
CEP _b	Caudal de alimentação casca de eucalipto: $1,8 \text{ kg.h}^{-1}$ Caudal de alimentação <i>pellets</i> : $0,99 \text{ kg.h}^{-1}$
CEP _c	Caudal de alimentação casca de eucalipto: $1,8 \text{ kg.h}^{-1}$ Caudal de alimentação <i>pellets</i> : $1,96 \text{ kg.h}^{-1}$
CEP _d	Caudal de alimentação casca de eucalipto: $1,8 \text{ kg.h}^{-1}$ Caudal de alimentação <i>pellets</i> : $2,28 \text{ kg.h}^{-1}$

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES

Nesta secção será apresentada a caracterização dos combustíveis de biomassa utilizados, através da sua análise imediata e elementar e do poder calorífico. Numa segunda etapa será apresentada a caracterização química e granulométrica do material do leito.

4.3.1 BIOMASSA

Neste estudo foram utilizados três tipos de combustíveis de biomassa, sendo que dois deles foram utilizados em co-combustão: i) lamas de ETAR, ii) casca de arroz, iii) mistura de casca de eucalipto e *pellets* de resíduos florestais. Algumas características dos combustíveis encontram-se representadas na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 – Caracterização química dos combustíveis utilizados nos ensaios de combustão.

	Lamas de ETAR	Casca de Arroz	Casca de Eucalipto	Resíduos Florestais (pelletes)
<u>Análise imediata (%btq)</u>				
Humidade	9,7	10,0	3,0	9,0
<u>Análise elementar (%bs)</u>				
Cinzas	16,1	20,0	3,39	2,5
C	41,1	39,0	48,6	49,8
H	5,7	5,0	6,7	6,7
N	4,0	0,4	0,5	3,0
S	1,2	0,2	≤100 (ppm)	*
O**	31,9	36,0	40,8	38,0
<u>Poder calorífico (MJ.kg⁻¹ bs)</u>				
PCI ***	15,2	12,3	17,8	18,2
PCS***	16,5	13,4	19,2	19,7

(*) parâmetro não determinado;

(**) parâmetro determinado por diferença;

(***) parâmetro determinado pela equação de Dulong.

4.3.2 LEITO DO REACTOR

O leito do reactor era constituído por areia proveniente de um rio, que é essencialmente composta por sílica, como se pode observar pela Tabela 4-3. Este leito é semelhante ao utilizado em instalações industriais em Portugal.

Tabela 4-3 – Caracterização química através de análise por XRF do leito utilizado nas experiências de combustão

<u>Análise Química</u>	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
<u>(%bs)</u>	85,41	7,89	0,86	0,02	0,08	0,22	0,39	4,27	0,12

O material do leito foi classificado através de uma análise granulométrica, por crivagem.. A composição granulométrica traduzida em termos de frequências de ocorrência ponderal (g_i) de um conjunto de classes granulométricas é apresentada na Figura 4-7. A classe granulométrica utilizada como leito do reactor encontrava-se na gama dos 0,355-1,000 mm.

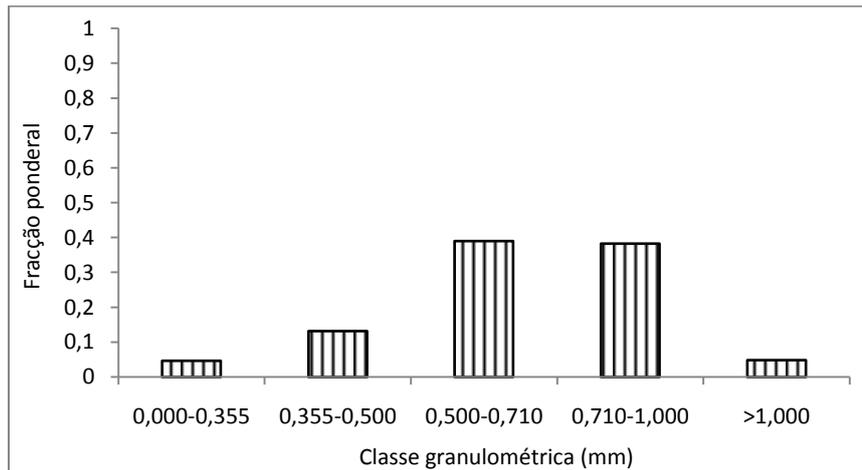


Figura 4-7- Análise granulométrica do material do leito

4.3.3 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS LEITOS USADOS

Os leitos usados resultantes das experiências de combustão dos três derivados de biomassa, foram descarregados do reactor e realizou-se a sua caracterização granulométrica, com recurso de separação manual através de peneiros.

Seguidamente foi aplicado um procedimento de lixiviação com água, adaptado da norma DIN 38414 (Realização de lixiviação com água para lamas e sedimentos), que se encontra descrito no Anexo A1. A metodologia apresentada nesta norma é para a lixiviação em aterros, tendo como objectivo o estudo da toxicidade dos lixiviados. No entanto neste trabalho adoptou-se uma adaptação desta metodologia para a remoção de nutrientes nos leitos usados. Para cada um dos três leitos usados e para as partículas correspondentes à classe granulométrica 0,355 a 1,000 mm realizaram-se quatro ensaios de lixiviação, com duração diferente (1, 2, 3 e 6 dias). Para as restantes classes granulométricas, e sempre que existia amostra para o efeito, realizou-se um ensaio de lixiviação com duração de 1 dia.

No decorrer do tratamento por lixiviação com água, os parâmetros monitorizados nas águas de lixiviação foram a condutividade e o pH. Realizou-se a sua recolha para a análise dos seguintes nutrientes: Cl⁻, P, Ca, Mg, Na e K. Nas amostras sólidas após o tratamento por lixiviação com água, foi realizada a caracterização química dos mesmos nutrientes que nas águas de lixiviação, com a excepção dos cloretos.

A análise do fósforo, cálcio, sódio, magnésio e potássio foi realizada segundo um procedimento adaptado da norma CEN/TS 15290 e está apresentado no Anexo A2. As amostras sólidas e as águas de lixiviação foram submetidas a procedimento de digestão ácida distintos, que permite a solubilização dos nutrientes.

No caso das águas de lixiviação, as amostras sofreram uma digestão ácida, as amostras foram colocadas em recipientes de vidro e adicionaram-se os reagentes. A mistura foi a digerir, num banho de areia, em hotte, com os recipientes abertos à atmosfera, a 100 °C durante 2 a 4 horas.

Por outro lado, amostras dos leitos lixiviadas resultantes das experiências de combustão, sofreram um procedimento de digestão mais elaborado, que garantisse a digestão completa incluindo a fracção orgânica e inorgânica, em particular a sílica. O procedimento adoptado é resultante da avaliação do resultado da aplicação de diferentes métodos laboratoriais (Cook *et al.* (1997), Gonçalves (1996), Trimm *et al.* (1998) e na norma CEN/TS 15290) utilizados para a digestão de materiais com sílica.

Os diferentes elementos foram determinados nas amostras após o tratamento e nas águas de lixiviação, pelos métodos de análise descritos na Tabela 4-4:

Tabela 4-4 – Métodos de detecção usados na determinação dos elementos nutrientes presentes nas amostras sólidas e nos eluatos.

Parâmetro	Método de detecção	Descrito no:
Ca, Mg,	Espectroscopia de absorção atómica	Anexo A2.2
Na, K	Espectroscopia de emissão atómica	Anexo A2.2
P	Método do fósforo total	Anexo A2.1
Cl	Método do eléctrodo do ião cloreto	Anexo A3

O cálcio e o magnésio, das amostras e padrões, foram analisados por espectrofotometria de absorção atómica. Para se poder realizar esta análise é necessário a junção de

lantânio (10 % em relação à quantidade de amostra ou padrão), antes da leitura, às amostras e padrões. No caso das amostras de leito usado após tratamento, onde se procedeu à digestão com ácido fluorídrico (HF) e ácido bórico (H_3BO_3), a quando da adição do lantânio observou-se a formação de um precipitado branco.

Um estudo de precipitados deste tipo encontra-se descrito em Maqueda & Morillo (1990), onde se afirma que o ácido tetrafluobórico, obtido através da reacção química entre o ácido bórico adicionado e o ácido fluorídrico presente nas amostras e padrões digeridos, é em parte dissociado em solução, libertando o elemento fluoreto (F^-) por hidrólise do BF_4^- , que reage com o lantânio formando o precipitado branco, F_3La , estas reacções encontram-se descritas na Tabela 4-5:

Tabela 4-5 – Reacções químicas que ocorrem entre os reagentes da digestão e o lantânio

Reacções	
$H_3BO_3 + 3HF \leftrightarrow HBF_3OH + 2H_2O$	Eq. 4-4
$HBF_3OH + HF \leftrightarrow HBF_4 + H_2O$	Eq. 4-5
$BF_4^- + 3H_2O \leftrightarrow BO_3H_3 + 4F^- + 3H^+$	Eq. 4-6
$6F^- + 6H^+ + La_2O_3 \leftrightarrow 2F_3La (s) + 3H_2O$	Eq. 4-7

Como na espectrofotometria com chama de ar/acetileno não se podem analisar amostras com partículas sólidas, Maqueda & Morillo (1990) apresentam como solução para este problema, a adição de HCl antes da adição do lantânio, em quantidades semelhantes para os dois reagentes. Neste trabalho adoptou-se esta medida e os resultados foram positivos, na medida em que, não se observou a formação de precipitados e foi possível realizar-se a análise destes nutrientes.

Com o objectivo de facilitar a análise da informação apresentada no capítulo 5, foram estabelecidas as referências das amostras das águas de lixiviação e das amostras de leito após o tratamento (Tabela 4-6).

Tabela 4-6 – Referências das amostras sólidas após o tratamento por lixiviação e das águas de lixiviação dos leitos das experiências de combustão dos derivados de biomassa.

Referência	Descrição
L ₁	Amostra sólida de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 1 dia
L _{1.1}	Amostra de água de lixiviação, de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 1 dia
L ₂	Amostra sólida de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 2 dias
L _{2.1}	Amostra de água de lixiviação, de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 2 dias
L ₃	Amostra sólida de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 3 dias
L _{3.1}	Amostra de água de lixiviação, de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 3 dias
L ₄	Amostra sólida de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 6 dias
L _{4.1}	Amostra de água de lixiviação, de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 6 dias
L ₅	Amostra sólida de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 1,00-2,80 mm), duração da lixiviação 1 dia
L _{5.1}	Amostra de água de lixiviação de leito de Lamas de ETAR (tamanho: 1,00-2,80 mm), duração da lixiviação 1 dia
L ₆	Amostra sólida de leito de Lamas de ETAR (tamanho: <0,355 mm), duração da lixiviação 1 dia
L _{6.1}	Amostra de água de lixiviação leito de Lamas de ETAR (tamanho: <0,355 mm), duração da lixiviação 1 dia
CA ₁	Amostra sólida de leito de casca de arroz (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 1 dia.
CA _{1.1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de arroz (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 1 dia.

Tabela 4-6 - Referências das amostras sólidas após o tratamento por lixiviação e das águas de lixiviação dos leitos das experiências de combustão dos derivados de biomassa. (Continuação)

Referência	Descrição
CA ₂	Amostra sólida de leito de casca de arroz (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 2 dias.
CA _{2,1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de arroz (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 2 dias.
CA ₃	Amostra sólida de leito de casca de arroz (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 3 dias.
CA _{3,1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de arroz (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 3 dias
CA ₄	Amostra sólida de leito de casca de arroz (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 6 dias.
CA _{4,1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de arroz (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 6 dias
CA ₆	Amostra sólida de leito de casca de arroz (tamanho: <0,355 mm), duração da lixiviação 1 dia.
CA _{6,1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de arroz (tamanho: <0,355 mm), duração da lixiviação 1 dia
CEP ₁	Amostra sólida de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 1 dia.
CEP _{1,1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 1 dia.
CEP ₂	Amostra sólida de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 2 dias.
CEP _{2,1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 2 dias.
CEP ₃	Amostra sólida de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 3 dias.

**Tabela 4-6 - Referências das amostras sólidas após o tratamento por lixiviação e das águas de lixiviação dos leitos das experiências de combustão dos derivados de biomassa.
(Continuação)**

Referência	Descrição
CEP _{3.1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 3 dias.
CEP ₄	Amostra sólida de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 6 dias.
CEP _{4.1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 0,355-1,00 mm), duração da lixiviação 6 dias
CEP ₅	Amostra sólida de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 1,00-2,80 mm), duração da lixiviação 1 dia.
CEP _{5.1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: 1,00-2,80 mm), duração da lixiviação 1 dia.
CEP ₆	Amostra sólida de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: <0,355 mm), duração da lixiviação 1 dia.
CEP _{6.1}	Amostra de água de lixiviação de leito de casca de eucalipto com <i>pellets</i> (tamanho: <0,355 mm), duração da lixiviação 1 dia.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no decurso do trabalho realizado. Numa primeira secção será realizado um estudo sobre as características hidrodinâmicas do leito. Numa segunda secção serão analisados os resultados relativos às condições operatórias do reactor, nomeadamente temperatura, pressão e composição dos gases de combustão. Na terceira secção serão analisados os resultados relativos à caracterização e tratamento dos leitos usados.

5.1 CARACTERÍSTICAS HIDRODINÂMICAS DO LEITO

Nesta secção é apresentado a determinação de algumas características hidrodinâmicas do reactor, pois foi a primeira vez, que este tipo de granulometria foi utilizado neste reactor. Os parâmetros hidrodinâmicos determinados foram: a velocidade mínima de fluidização, a expansão do leito, o diâmetro de bolha, a velocidade terminal das partículas e o TDH.

5.1.1 VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

Foram realizadas experiências de combustão, com o objectivo de determinar a velocidade mínima de fluidização (u_{mf}) experimental (em cada combustível). A determinação desta velocidade mínima de fluidização pode ser realizada representando graficamente a diferença de pressão entre o interior do leito e a atmosfera (ΔP) em função da velocidade superficial (Kunii & Levenspiel, 1991).

Para o efeito foram realizadas medições de pressão no interior do leito relativamente à atmosfera, ou seja, determinação do valor ΔP , em função da velocidade superficial, sendo os resultados apresentados na Figura 5-1. No Anexo B1 está apresentado o procedimento de cálculo das velocidades superficiais.

A velocidade mínima de fluidização, à temperatura de 1074,6 K para o caso do ensaio de combustão de lamas de ETAR, e 898,3 K para o ensaio de combustão de casca de eucalipto com *pellets*, obtida foi $0,15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

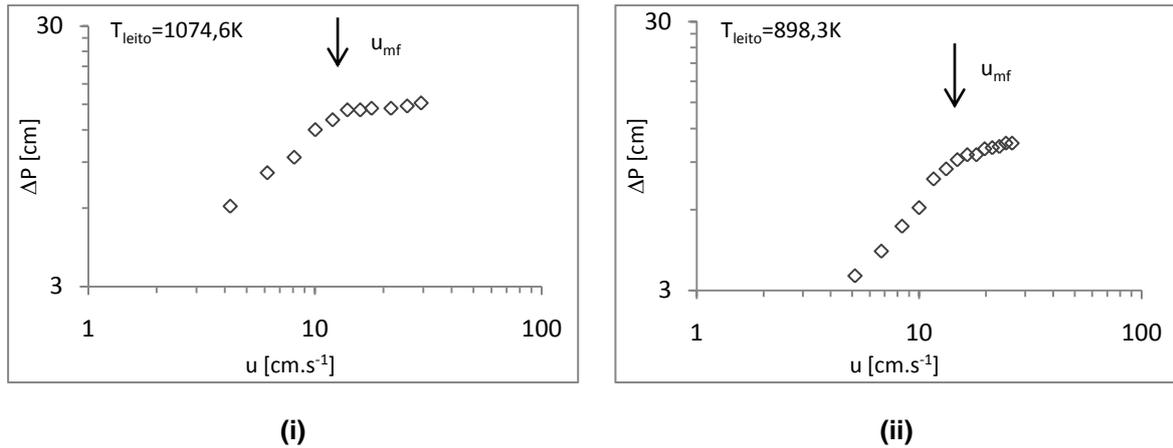


Figura 5-1 – Ensaio de fluidização com ΔP medida a 18cm acima da placa distribuidor, para a experiência de combustão de Lamas (i) e de casca de eucalipto com *pellets* (ii).

Foi determinada também por cálculo, com base na Eq. 3-1, a velocidade mínima de fluidização, para o leito utilizado. O diâmetro médio das partículas utilizado para o cálculo da velocidade mínima de fluidização foi 0,670 mm. Os parâmetros característicos das partículas do leito utilizadas no cálculo são apresentados na Tabela 5-1 e as características do gás são apresentadas na Tabela 5-2.

Os valores calculados de velocidade mínima de fluidização são 0,135 e 0,151 $m \cdot s^{-1}$, respectivamente, para o ensaio de combustão de lamas e mistura de casca de eucalipto com *pellets* (Tabela 5-3).

Tabela 5-1 – Características físicas das partículas do leito virgem.

Classe granulométrica [mm]	Classificação de Geldart	ϕ_s [-]	ϵ [-]	ρ_p [kg/m^3]	m_b [kg]
0,355-1,00	Grupo B e D	0,86	0,40	2600	18; 16*

*- Massa de leito do ensaio de combustão de Lamas e CEP, respectivamente

Tabela 5-2 – Parâmetros operacionais e determinação da densidade volúmica e viscosidade dinâmica do gás.

Ensaio de combustão de lamas				Ensaio de combustão mistura de casca de eucalipto / <i>pellets</i>			
T_{op} [K]	P_{op} [Pa]	ρ_G [$kg \cdot m^{-3}$]*	μ_G [$kg/m \cdot s$]*	T_{op} [K]	P_{op} [Pa]	ρ_G [$kg \cdot m^{-3}$]*	μ_G [$kg/m \cdot s$]*
1074,6	102500	0,331	4,46E-05	898,3	102476	0,396	3,98E-05

* - Determinado através da equação dos gases perfeitos

* - Determinado através de polinómio interpolador

Tabela 5-3 – Valores determinados da velocidade mínima de fluidização.

	u_{mf} [m/s]	$Re_{p,mf}$
Leito (lamas ETAR)	0,135	0,675
Leito (mistura c. eucalipto / <i>pellets</i>)	0,151	1,007

A partir dos valores determinados pode-se verificar que a velocidade mínima de fluidização teórica é ligeiramente inferior à obtida experimentalmente, para o caso da experiência de combustão de lamias de ETAR.

Tendo por base o valor experimental de velocidade mínima de fluidização, e os caudais de ar primário utilizados (constante e igual a 230 L(PTN) \cdot min⁻¹), verifica-se que às condições de operação, a velocidade de fluidização representa duas vezes a velocidade mínima de fluidização, ou seja, um leito de bolhas de baixa velocidade.

5.1.2 EXPANSÃO DO LEITO

A expansão do leito condiciona a hidrodinâmica do reactor, sendo por isso um importante parâmetro a determinar. Neste trabalho determinou-se a expansão do leito nas condições mínimas de fluidização (Eq. 3-15) e a altura de expansão do leito (H) nas condições de operação (Eq. 3-16). Os valores obtidos para os dois parâmetros encontram-se apresentados na Tabela 5-4

A determinação da altura H é feita recorrendo a um processo iterativo, com as seguintes etapas: (a) Arbitrar um H; (b) Calcular H a partir da Eq. 3-16; (c) Verificar se o valor anterior é idêntico ao valor arbitrado em a); em caso afirmativo então H está determinado, ou em caso contrário voltar ao ponto a) adoptando o valor de H recalculado em b). A área de distribuidor por orifício foi determinada a partir da Eq. 3-17.

Tabela 5-4 – Valores obtidos para a altura do leito (H) e para a altura nas condições mínimas de fluidização (H_{mf}).

	A_0 [m ²]	H_{mf} [m]	H [m]
Leito (lamas de ETAR)	8,58E-04	0,14	0,18
Leito (mistura c. eucalipto / <i>pellets</i>)		0,13	0,15

Pela observação da Tabela 5-4, o valor da altura de expansão do leito para o caso da experiência de combustão de lamias de ETAR foi de 0,18 m e para o caso da combustão de casca de eucalipto com *pellets* foi de 0,15 m.

5.1.3 DIÂMETRO DE BOLHA

O diâmetro de bolha é descrito por diversas correlações, no entanto neste trabalho utilizou-se a correlação dada por Darton (1979), apresentada na Eq. 3-10. Como a velocidade mínima de fluidização no caso do ensaio de combustão de lamas era 0,135 m/s e no ensaio de combustão de casca de eucalipto com pellets era de 0,151 m/s, o diâmetro inicial de bolha (d_{b0} , Eq 3-10) é 0,030 e 0,025 m, respectivamente.

O diâmetro das bolhas em função da altura no reactor e da geometria do distribuidor foi calculado a partir da Eq. 3-11, neste caso considerou-se duas alturas, uma correspondente à altura de expansão do leito e outra correspondente à meia altura de expansão do leito. Os valores obtidos para o diâmetro de bolha encontram-se descritos na Tabela 5-5, onde se verifica que para uma altura igual à altura de expansão do leito o diâmetro de bolha varia entre 0,05 e 0,06 m, enquanto para a meia altura, o diâmetro de bolha varia entre 0,04 e 0,05 m.

Tabela 5-5 – Valores obtidos para o diâmetro de bolha.

	d_b [m]
Leito (lamas de ETAR) $Z=18\text{cm}$	0,06
Leito (lamas de ETAR) $Z=9\text{cm}$	0,05
Leito (mistura c. eucalipto/ <i>pellets</i>) $Z=15\text{cm}$	0,05
Leito (mistura c. eucalipto/ <i>pellets</i>) $Z=7\text{cm}$	0,04

5.1.4 VELOCIDADE DE DESLOCAÇÃO DAS BOLHAS

A velocidade de deslocação das bolhas foi dada pela Eq. 3-14. Como os diâmetros de bolha eram inferiores ao diâmetro do leito, para calcular esta velocidade foi necessário a determinação da velocidade de uma bolha isolada (u_{bi} , Eq. 3-12).

A Tabela 5-6 apresenta os valores obtidos para a velocidade de deslocação da bolha, observando-se que, quanto maior o diâmetro de bolha maior a sua velocidade de deslocação.

Tabela 5-6 – Valores estimados para a velocidade bolha (u_{bi}) e (u_b) para a altura z e meia altura.

	d_b [m]	u_{bi} [m/s]	u_b [m/s]
Leito (lamas de ETAR) $z=18\text{cm}$	0,06	0,56	0,72
Leito (lamas de ETAR) $z=9\text{cm}$	0,05	0,48	0,65
Leito (mistura c. eucalipto/ <i>pellets</i>) $z=15\text{cm}$	0,05	0,52	0,63
Leito (mistura c. eucalipto/ <i>pellets</i>) $z=7\text{cm}$	0,04	0,46	0,56

5.1.5 VELOCIDADE TERMINAL DA PARTÍCULA (U_t)

A velocidade terminal das partículas do leito foi determinada através da Eq. 3-7, para o tamanho inferior e para o tamanho superior da classe granulométrica do leito original, onde o coeficiente de descarga é dado pela Eq. 3-8.

Como o C_D é também função da u_t , logo o cálculo da velocidade terminal das partículas em função do seu tamanho, não é directo, ou seja, não é simples explicitar $u_t = f(d_p)$.

Existem vários processos para calcular a u_t , como o método gráfico, numérico iterativo e o analítico a partir de fórmulas explícitas. Neste trabalho utilizou-se o método numérico iterativo com as seguintes fases: (a) Calcular o número de Galileu (dado pela Eq. 5-1); (b) Arbitrar um Re_p ; (c) Calcular C_D a partir da Eq. 3-8; (d) Recalcular o Re_p pela Eq. 5-2; (e) Verificar se o valor anterior é idêntico ao valor arbitrado em b); em caso afirmativo calcular u_t pela Eq. 3-7, ou em caso contrário voltar ao ponto c) adoptando o valor de Re_p recalculado em d). É de salientar que este método é rapidamente convergente. Os valores obtidos para a velocidade terminal das partículas do leito encontram-se descritos na Tabela 5-7, verificando-se são semelhantes para os dois ensaios, o que era espectável pois o material do leito utilizado era o mesmo.

$$Ga = \frac{4}{3} g \frac{\rho_p - \rho_g}{\mu_g^2} \rho_g d_p^3 \quad \text{Eq. 5-1}$$

$$Re_p = \sqrt{\frac{Ga}{C_D}} \quad \text{Eq. 5-2}$$

Tabela 5-7 – Representação dos valores obtidos para a velocidade terminal das partículas do leito com diâmetro de 0,355 e 1,00mm.

	u_t [m/s]	C_D [-]	Re_p [-]
Leito _{0,355mm} (lamas de ETAR)	2,0	9,2	4,1
Leito _{1,00mm} (lamas de ETAR)	7,6	1,8	43,6
Leito _{0,355mm} (mistura c. eucalipto/ <i>pellets</i>)	2,1	6,9	5,8
Leito _{1,00mm} (mistura c. eucalipto/ <i>pellets</i>)	7,6	1,5	59,1

5.1.6 TDH

A distribuição de tamanhos de partículas na zona do *freeboard* varia com a altura. No entanto a partir da altura TDH, o arrastamento não varia de forma significativa com altura, sendo por isso a sua determinação relevante. A altura TDH foi determinada pela correlação apresentada pela Eq. 3-18, obtendo-se como resultado uma gama de valores entre 1,01 e 1,30 m.

5.2 TEMPERATURA, PRESSÃO E COMPOSIÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO

A análise do comportamento da temperatura, da pressão e da concentração de gases, nomeadamente do CO, CO₂ e O₂, foi realizada durante experiências de combustão de biomassa.

A temperatura e a pressão são duas variáveis de grande importância durante a combustão da biomassa. O conhecimento do seu comportamento, ao longo do reactor, é importante para analisar e compreender o comportamento das diferentes espécies gasosas e a interacção entre as cinzas da biomassa e a areia do leito.

Na combustão dos diferentes tipos de biomassa, o perfil de temperatura e de pressão, permite distinguir duas zonas: o leito e o *freeboard*. O leito caracteriza-se por uma elevada concentração de sólidos (inertes, carbonizado, cinzas) que não sofre grandes flutuações ao longo do tempo. O *freeboard* é a região acima do leito que mantém uma baixa concentração de sólidos, verificando-se que a temperatura atinge os valores mais elevados na região imediatamente acima do leito, e diminui gradualmente com a altura (Figura 5-2). O perfil da pressão no reactor atinge os valores mais elevados na base do leito, diminuindo progressivamente até atingir a região do *freeboard* onde se mantém aproximadamente uniforme.

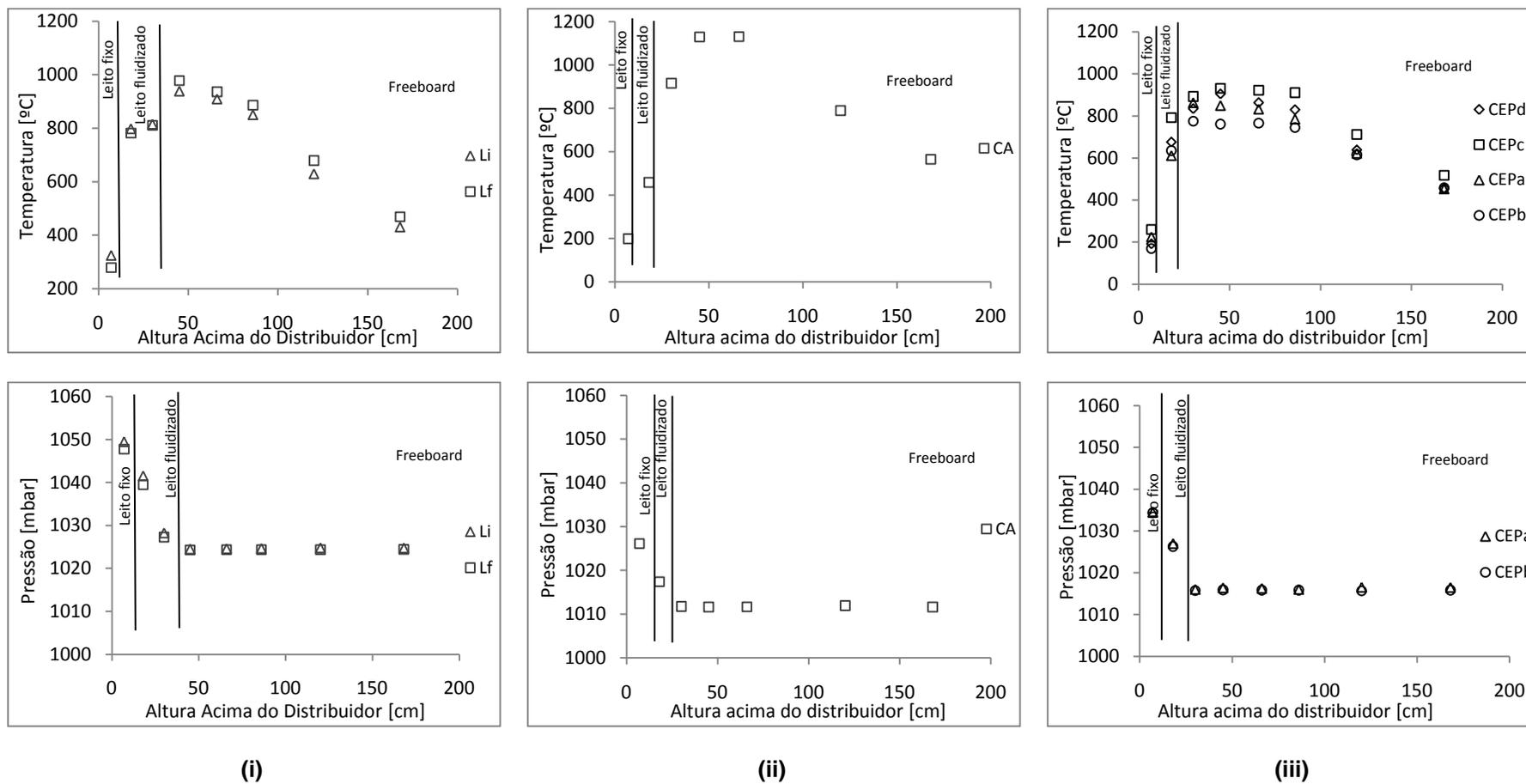


Figura 5-2 – Perfis de Temperatura e Pressão para as experiências de combustão de Lamas de ETAR (i), casca de arroz (ii) e mistura de casca de Eucalipto e pellets (iii) (Legenda de acordo com a Tabela 4-6).

Na Figura 5-2 verifica-se que o comportamento do perfil de temperatura é semelhante em todas as experiências de combustão de biomassa. A temperatura aumentou desde do leito até à zona próxima do local de alimentação e injeção de ar secundário (no *freeboard*), onde atinge um máximo, e depois diminui, na parte superior do reactor. O pico de temperatura atingido, entre o interior do leito e a sua superfície, está relacionado com os gases combustíveis resultantes da desvolatilização da biomassa. De facto, é reconhecido o elevado conteúdo de matéria volátil da biomassa (Quaak *et al.*, 1999), e que uma parte significativa desses voláteis é libertada e consumida na superfície do leito, local onde é descarregada a alimentação da biomassa no reactor. Este comportamento é típico da combustão de sólidos com elevado teor de voláteis, como no caso da biomassa.

A temperatura do leito fluidizado variou na gama dos 450 e 800 °C (Figura 5-2). Na experiência de combustão de casca de arroz verificou-se que a temperatura do leito fluidizado era mais baixa, o que está associado ao combustível ser queimado na parte superior do leito, onde se formou camadas de cinza que impedia as partículas de casca de penetrarem no leito. Este mesmo resultado justifica o facto de se observar temperaturas localizadas entre a superfície do leito e o *freeboard*, relativamente mais elevadas do que nas outras experiências de combustão. Em relação à experiência de combustão de casca de eucalipto com *pellets*, o comportamento geral da temperatura ao longo do reactor, caracteriza-se por temperaturas mais elevadas com a diminuição da estequiometria de *pellets* (Figura 5-2).

O perfil da pressão é caracterizado por valores que diminuem progressivamente até atingir a região do *freeboard*, onde se mantém aproximadamente constantes e aproximando-se da pressão atmosférica. Na Figura 5-2 observa-se uma perda de carga na gama dos 0 a 4 kPa.

A composição dos gases de exaustão (amostras recolhidas a 168 cm acima da placa distribuidora) para as experiências realizadas é apresentada na Figura 5-3. No caso da combustão de lamas de ETAR e casca de arroz, a composição dos gases não exhibe em termos de CO₂, O₂ e CO grandes variações ao longo do tempo, o que reflecte a regularidade da alimentação de combustível. No caso da combustão de casca de eucalipto com *pellets* verifica-se grandes variações da composição gasosa, o que está relacionado com a dificuldade de manter uma regularidade na alimentação da casca, apesar da alimentação de *pellets* ser regular. A combustão de lamas de ETAR foi a que apresentou os menores valores de CO enquanto a combustão da mistura de casca de eucalipto com *pellets* apresentou valores consideráveis de CO (Figura 5-3).

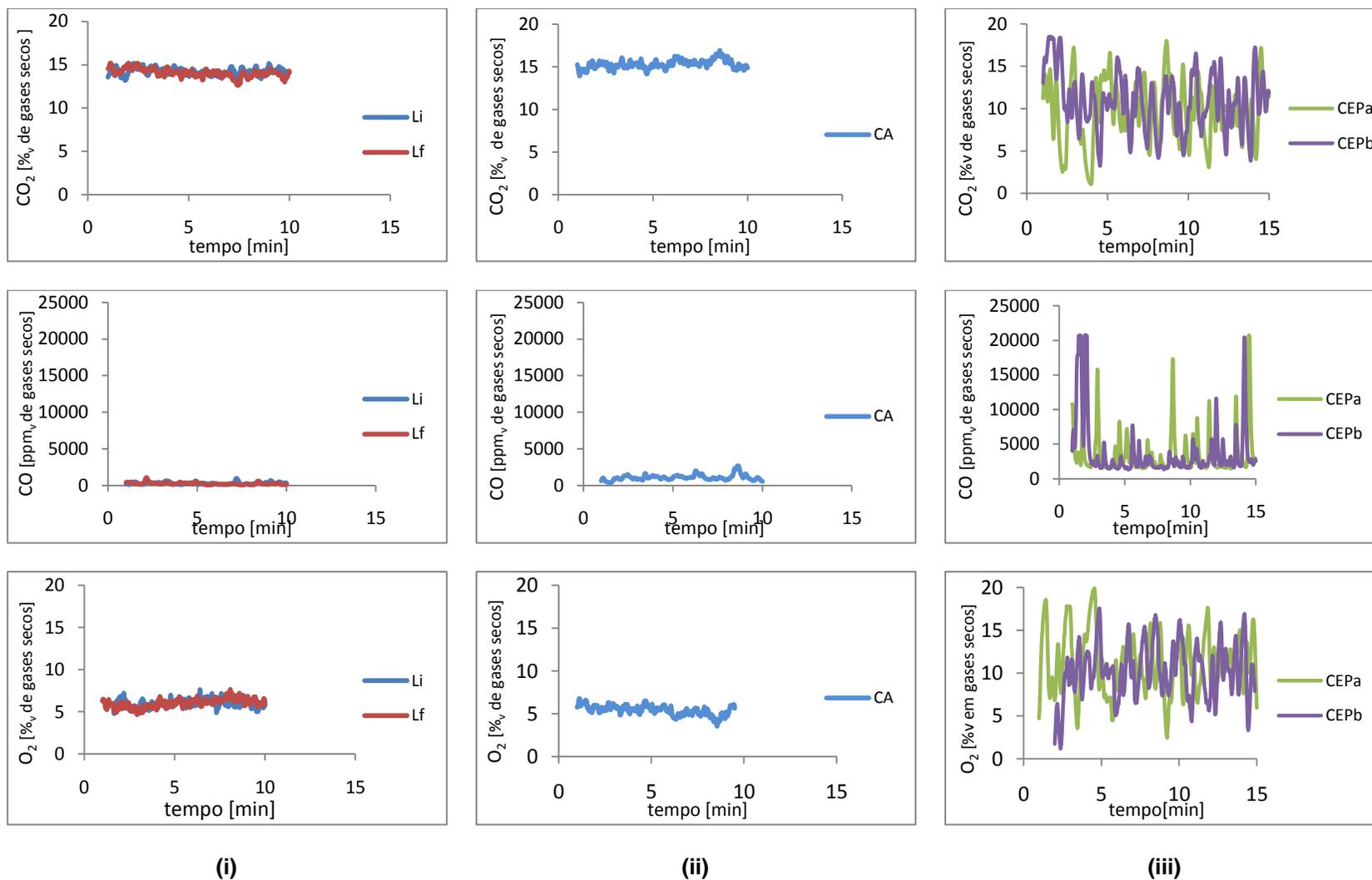


Figura 5-3 – Perfil da concentração de CO₂, CO e O₂, durante a experiência de combustão: (i) lamas de ETAR; (ii) casca de arroz; (iii) mistura de casca de eucalipto com *pellets* (Legenda de acordo com Tabela 4-6).

5.3 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS LEITOS USADOS

Nesta secção será apresentada, numa primeira fase, a caracterização granulométrica dos leitos usados resultantes das experiências de combustão. Numa segunda fase serão apresentados e analisados os parâmetros monitorizados durante o tratamento por lixiviação com água. E por fim, numa terceira fase, encontra-se a apresentação e discussão dos valores para os nutrientes em análise nas águas de lixiviação (Cl^- , P, K, Na, Ca e Mg) e nas amostras de leito usado tratado (P, K, Na, Ca e Mg).

5.3.1 DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DOS LEITOS USADOS

No início de cada experiência de combustão de biomassa, foi colocado no reactor um leito constituído apenas por areia com a distribuição granulométrica entre 0,355-1,000 mm. Em resultado da combustão de cada tipo de biomassa, o leito ficou constituído por uma mistura de cinza com material original, ficando as próprias partículas de areia contaminadas com cinzas.

Com o objectivo de perceber as diferenças ocorridas nas características físico-químicas no leito do reactor realizaram-se recolhas de amostras. Numa primeira fase procedeu-se à classificação da distribuição granulométrica dessas amostras, apresentada na Tabela 5-8 e pela Figura 5-4.

Tabela 5-8 – Distribuição granulométrica para os três leitos resultantes das experiências de combustão dos três tipos de biomassa.

Classes granulométricas (dp_k , mm)	Distribuição granulométrica (g_i)		
	Lamas ETAR	Casca de arroz	Casca de Eucalipto com <i>pellets</i>
$dp > 2,80$	0,0046	0,0021	0,0026
$2,80 > dp > 1,00$	0,0120	0,0044	0,0087
$1,00 > dp > 0,355$	0,9566	0,9695	0,9638
$dp < 0,355$	0,0268	0,0240	0,0250

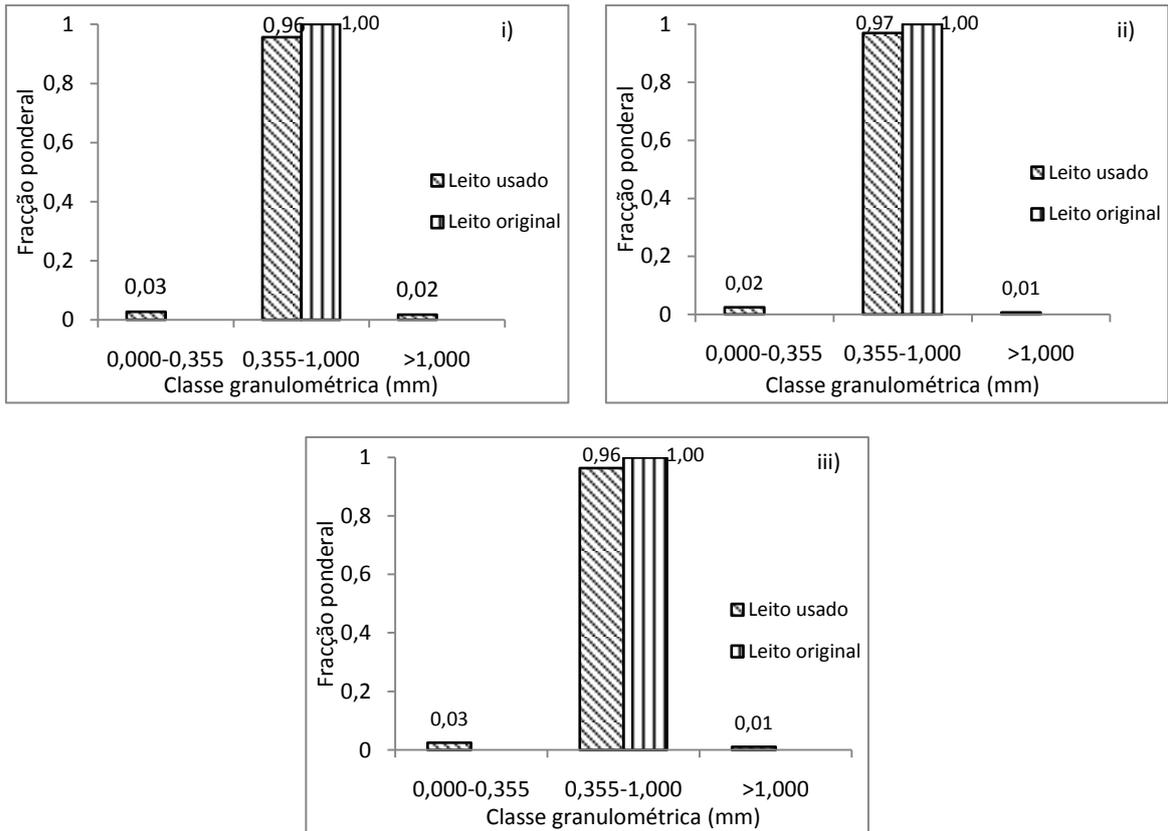


Figura 5-4 - Análise granulométrica dos leitos usados resultantes das experiências de combustão: (i) lamas de ETAR; (ii) casca de arroz; (iii) misturas de casca de eucalipto com pellets.

Da observação Tabela 5-8 e da Figura 5-4 verifica-se que ocorreu a formação de sólidos com tamanhos superiores ao das partículas do leito original, isto é, tamanhos maiores do que 1,000 mm, sendo estes aglomerados de partículas constituídos de cinza, mistura de cinza com sílica e fundidos de sílica. Por outro lado, verifica-se a formação de partículas muito finas (<0,355 mm), sendo possivelmente a sua maioria cinzas finas. No entanto, em todas as experiências a grande fração de partículas continua a estar na gama do leito virgem (0,355-1,000 mm); pela observação macroscópica destas partículas verifica-se que na sua maioria são constituídas por areia (leito original), mas também por alguns aglomerados de cinza com partículas de areia (Figura 5-5).

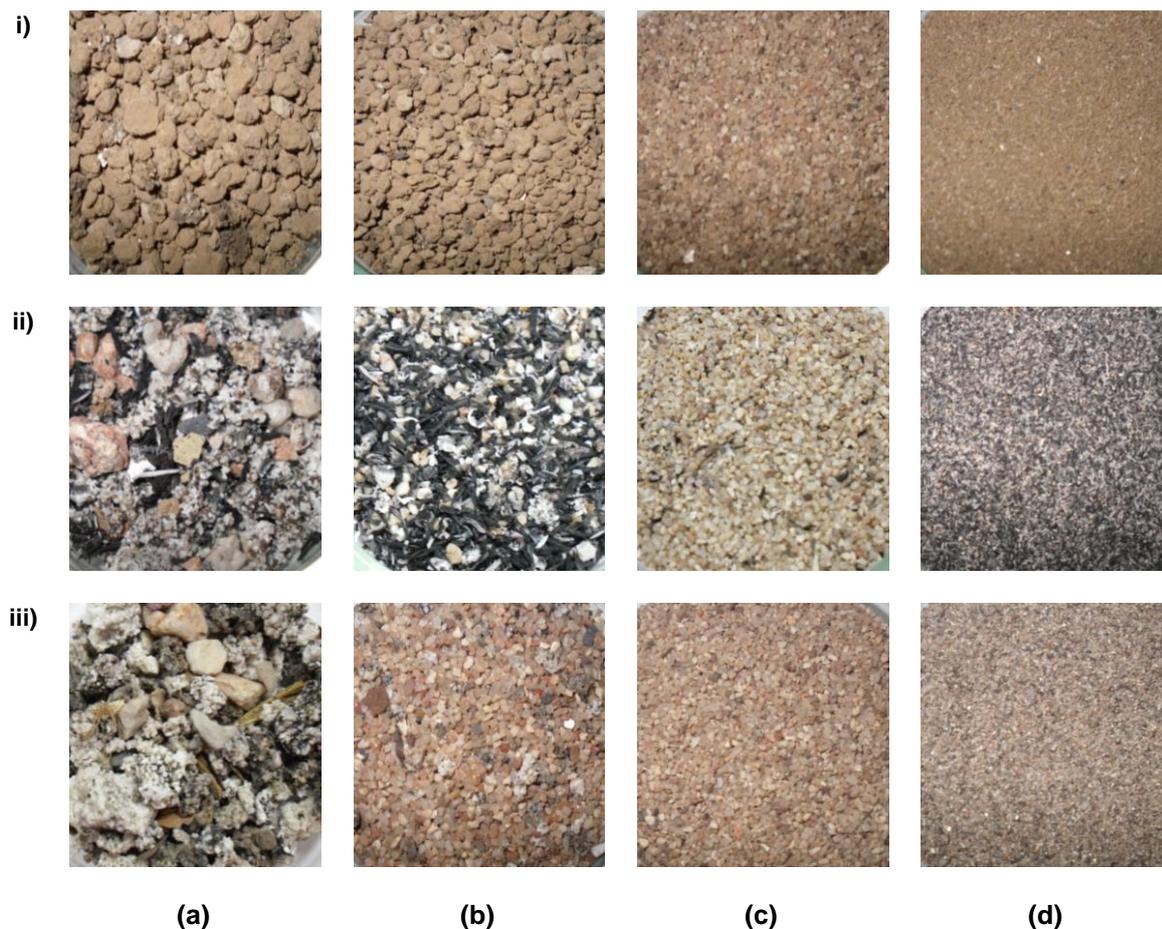


Figura 5-5 - Aspecto macroscópico das classes granulométricas das partículas dos leitos usados: a) >2,800 mm; b) 1,000-2,800 mm; c) 0,355-1,000 mm; d) <0,355 mm, para as experiências de combustão: (i) lamas de ETAR; (ii) casca de arroz; (iii) mistura de casca de eucalipto com *pellets*

5.3.2 TRATAMENTO DOS LEITOS USADOS

Actualmente as areias de fundo dos leitos fluidizados dedicados à combustão de biomassa são classificadas como resíduo (Código LER: Resíduos de processos térmicos - 10 01 24, Portaria nº209/2004) e a sua gestão ambiental é um problema para as indústrias que os produzem. Com o objectivo de analisar as possibilidades de reutilização destes leitos, foi estudado o seu tratamento por lixiviação com água, pois este processo permite a remoção de alguns nutrientes dos leitos usados que se depositam durante o processo de combustão.

A aplicação de lixiviação com água é um método que permite a remoção de constituintes orgânicos e inorgânicos solúveis normalmente associados a problemas de aglomeração e desfluidização. No tratamento por lixiviação com água foram monitorizados alguns

parâmetros nas águas de lixiviação (condutividade e pH) e realizada a caracterização química destas águas e das amostras de cinza de fundo resultantes das experiências de combustão, após o tratamento.

5.3.2.1 CONDUTIVIDADE E PH

A condutividade e o pH permitem ter uma percepção da quantidade de sais alcalinos que são extraídos da amostra sólida para o líquido. Na Figura 5-6 é apresentada a evolução da condutividade e do pH durante a lixiviação das partículas do leito para a classe granulométrica dos 0,355-1,000 mm, para diferentes durações de lixiviação (1, 2, 3 e 6 dias).

Na classe granulométrica que inclui as partículas com tamanhos entre 0,355 a 1,000 mm, verifica-se que a condutividade da água de lixiviação diminui ao longo do tempo, para qualquer uma das amostras de leito usado. A condutividade observada variou entre um valor máximo (513 μS para a amostra de água de lixiviação do leito da combustão de lamas de ETAR) atingido no caso de água de lixiviação de um dia, e um valor mínimo (8,7 μS no caso da amostra de água de lixiviação do leito de combustão de casca de arroz), para o caso de água de lixiviação de 6 dias.

Observa-se que, no caso da amostra de lamas de ETAR ocorre uma diminuição acentuada no valor de condutividade nas amostras com duração de 1 dia e 2 dias, o que não se verifica nas outras amostras de água de lixiviação (Figura 5-6). Após o segundo dia verifica-se que a evolução da condutividade das águas de lixiviação vai diminuindo, possivelmente, porque a quantidade de iões do material sólidos também vai diminuindo.

No caso do pH verifica-se que os valores obtidos variaram numa gama entre 7,5-10,5, sendo os valores mais elevados observados nas águas de lixiviação obtidas no primeiro dia. Observa-se também, que todas as águas de lixiviação apresentam um carácter alcalino, devido à presença de hidróxidos associados a iões alcalinos. De forma análoga ao que aconteceu para a condutividade, o pH também diminui com o aumento do tempo de lixiviação.

Realizando uma análise comparativa, a amostra de água de lixiviação do leito da combustão da casca de arroz apresenta uma condutividade menor em todos os ensaios. Sendo que a amostra correspondente ao leito da combustão de lamas de ETAR, apresenta inicialmente, a maior condutividade, assemelhando-se à combustão da mistura de casca de eucalipto com *pellets* a partir do segundo dia de lixiviação.

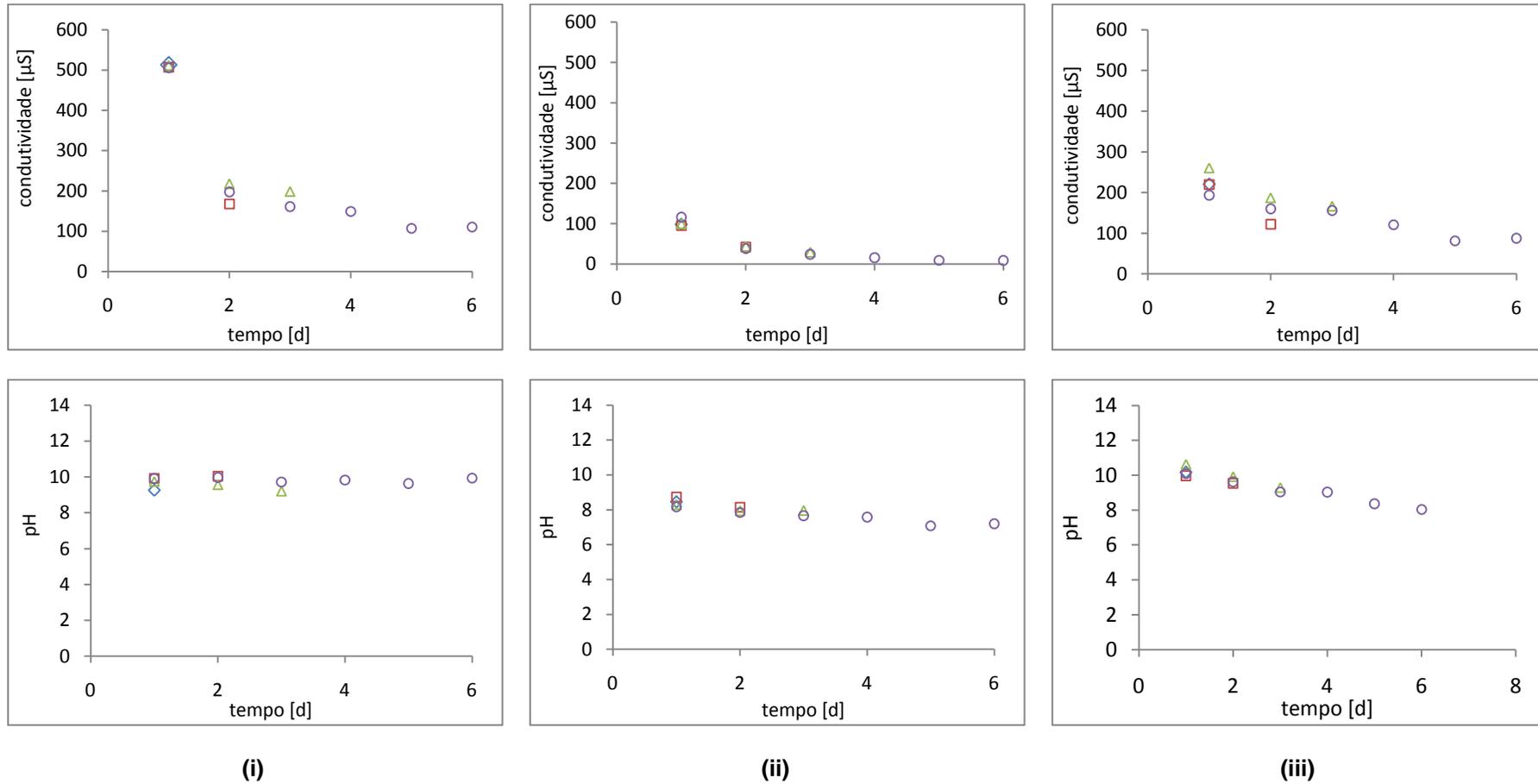


Figura 5-6 – Evolução do comportamento da condutividade e do pH durante a lixiviação das partículas do leito para a classe granulométrica dos 0,355-1,00mm, para diferentes durações de lixiviação (1, 2, 3 e 6 dias), dos leitos usados das experiências de combustão: (i) lamas de ETAR; (ii) casca de arroz; (iii) mistura de casca de eucalipto com pellets.

Na Figura 5-7 é apresentado a evolução da condutividade e do pH durante a lixiviação das amostras de partículas do leito relativas às diferentes classes granulométricas utilizadas (Referências - Tabela 4-6) com duração de 1 dia.

No caso dos valores de condutividade de uma forma geral, o menor valor observado foi para as amostras de água de lixiviação de leito que contêm as partículas com diâmetro original.

No caso do leito correspondente à combustão de lamas de ETAR, os maiores valores de condutividade são observados para a gama de partículas de 1,000 a 2,800 mm. O que se pode justificar, pelo facto desta fracção de partículas ser constituída essencialmente por aglomerados de cinzas; é reconhecido, que a cinza de biomassa é caracterizada pela presença de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos, tais como: o K, o Na, o Mg e o Ca que são solúveis em água (Chang, 1994), pelo que neste caso deverão ter sido lixiviados.

Quando se compara os valores de condutividade da água de lixiviação para classe granulométrica com partículas de dimensões inferior a 0,355 mm, constituída na sua maioria por cinza fina, o valor mais elevado verifica-se na amostra de água de lixiviação do leito usado da combustão de lamas de ETAR, enquanto o valor mais baixo observa-se para a casca de arroz.

Por outro lado, quando se compara as águas de lixiviação da classe granulométrica de maiores dimensões (1,000-2,800 mm), verifica-se que os maiores valores de condutividade encontram-se na amostra de água de lixiviação de cinzas provenientes da combustão de lamas de ETAR. Neste caso, para essa classe granulométrica, na amostra de água de lixiviação de cinza de combustão de casca de eucalipto com *pellets* o valor de condutividade é relativamente baixo, o que se pode explicar pelo facto desta amostra ser constituída por uma pequena fracção de cinza e por inertes (areias) que foram adicionados com a biomassa.

Em relação ao parâmetro pH quando comparámos as águas de lixiviação, para as três classes granulométricas de partículas de cada um dos leitos, verifica-se que estas apresentam valores na gama dos 8 a 12, sendo os maiores valores registados na água de lixiviação das lamas de ETAR. Observando-se assim que estas amostras são mais alcalinas, o que pode significar uma maior concentração de compostos alcalinos; Segundo Chang (1994) os metais alcalinos (Na e K) e os metais alcalino-terrosos (Ca e Mg), quando na forma de óxidos, como é o caso das cinzas de biomassa, são bastante solúveis em água.

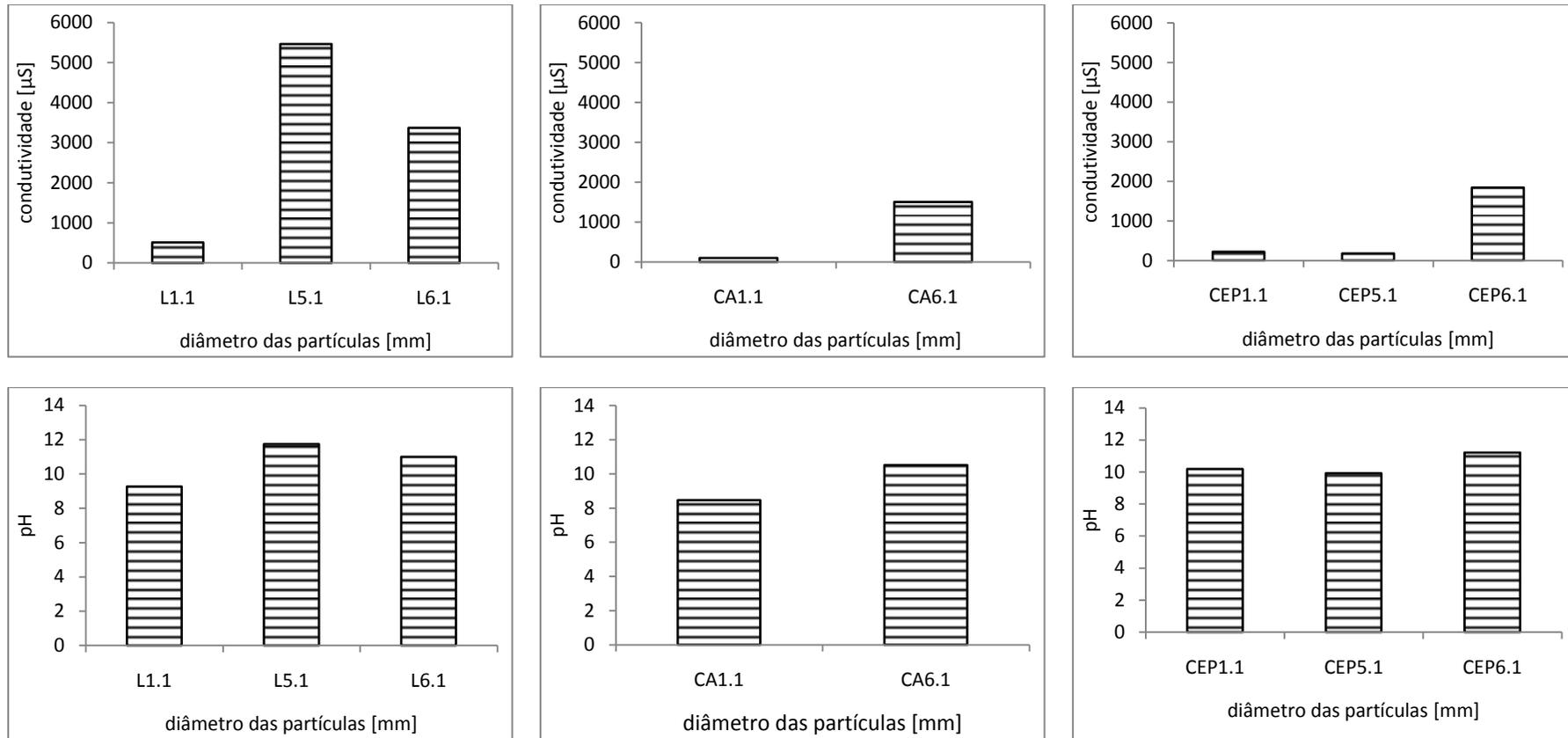


Figura 5-7 – Representação gráfica da evolução da condutividade e do pH durante a lixiviação das amostras de partículas do leito relativas às diferentes classes granulométricas (Título das abcissas de acordo com Tabela 4-6), com duração de um dia.

Na Figura 5-7, observa-se que, para as amostras de combustão de lamas de ETAR, o menor valor de pH obtido, encontra-se na classe de partículas com tamanhos na gama do leito original, sendo o maior observado na classe de maiores dimensões (1,000-2,800 mm), o que está de acordo com o comportamento observado para a condutividade.

Nas amostras de águas de lixiviação das cinzas de combustão de casca de eucalipto com *pellets*, o menor valor de pH é observado na classe granulométrica de maiores dimensões, o que está de acordo com o comportamento da condutividade, pois está relacionado com esta classe conter partículas de inertes adicionados com a biomassa na alimentação. Por sua vez, o maior valor de pH observado encontra-se na classe granulométrica de menores dimensões (<0,355 mm).

Nas amostras de águas de lixiviação das cinzas de combustão de casca de arroz, o menor valor de pH, também, é observado na classe granulométrica de partículas inferiores à do leito original.

5.3.3 NUTRIENTES

Neste trabalho foram analisados os cloretos (Cl⁻), fósforo (P), potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca), e o magnésio (Mg), sendo a sua análise realizada às amostras dos leitos das experiências de combustão após o tratamento de lixiviação e ao efluente líquido (água de lixiviação) resultante. Os cloretos apenas foram analisados nas águas de lixiviação.

5.3.3.1 NUTRIENTES NA ÁGUA DE LIXIVIAÇÃO

Neste ponto será analisada a massa removida dos nutrientes (Cl⁻, P, K, Na, Ca e Mg), na água de lixiviação das amostras de leito usado resultante das experiências de combustão da biomassa. Os valores de massa de nutrientes estão expressos por unidade de massa de leito usado. Estes valores foram determinados através da preparação de curvas de calibração, que se encontram descritas no Anexo C1.

a) Cloretos (Cl⁻)

A massa removida de cloretos nas amostras foi determinada através do método de eléctrodo selectivo. Na Figura 5-8 são apresentados os resultados obtidos para a massa removida de cloretos na água de lixiviação das diferentes amostras. Na Tabela Anexo C-6 encontram-se os respectivos valores numéricos.

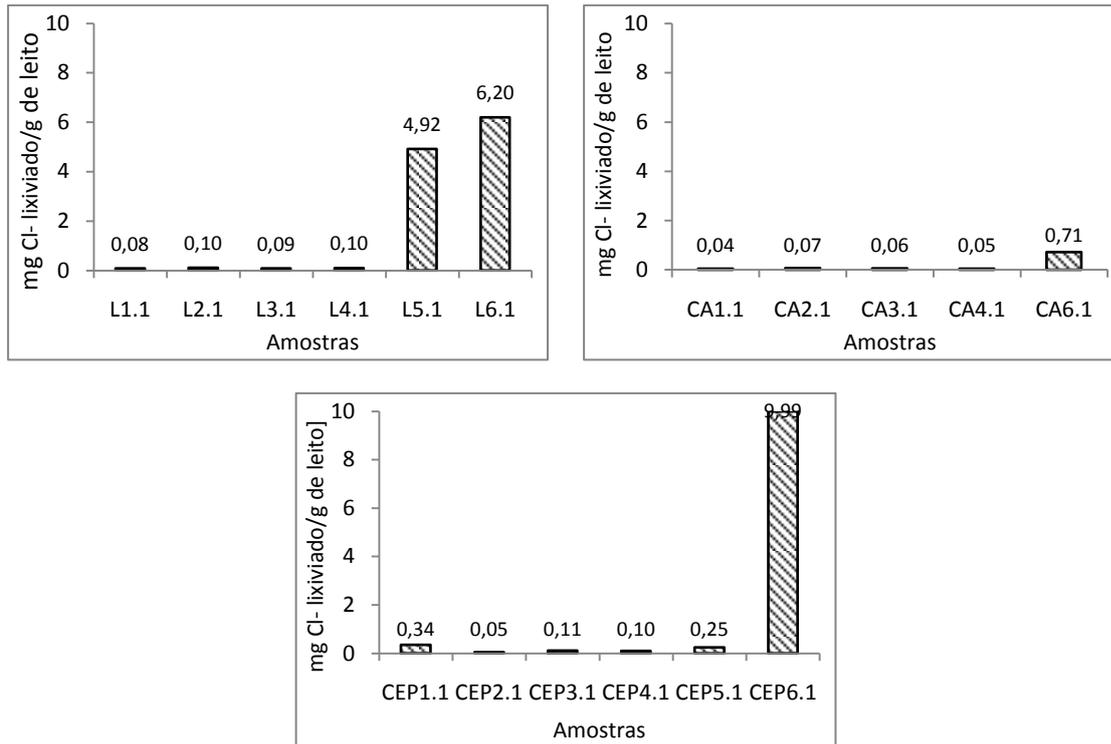


Figura 5-8 – Massa de cloretos removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Na Figura 5-8 verifica-se que, na classe granulométrica que inclui as partículas do leito original, a massa de cloretos removida é muito reduzida, mesmo para o período de lixiviação de 6 dias, em qualquer uma das amostras de leito. O que poderá significar que a quantidade de cloretos existentes nesta fracção de partículas poderá ser muito inferior às restantes, sendo por isso a sua remoção inferior.

Na classe granulométrica de partículas com dimensão inferior a 0,355 mm e superior a 1,000 mm, a remoção variou na gama dos 0,7 a 10,0 mg Cl/g de leito. A menor massa removida foi observada para a água de lixiviação das cinzas de fundo da combustão de casca de arroz, e a maior para a do leito da combustão da mistura de casca de eucaliptos com *pellets*. A classe granulométrica de partículas com tamanhos inferior a 0,355 mm é a que apresenta a maior remoção de cloretos.

b) Fósforo (P)

A massa removida de fósforo nas amostras de água de lixiviação foi determinada através do método do fósforo total (método de adição de ácido ascórbico). Na Figura 5-9 são

apresentados os resultados obtidos para a massa removida de fósforo na água de lixiviação das diferentes amostras. A Tabela Anexo C-6 apresenta os respectivos valores numéricos.

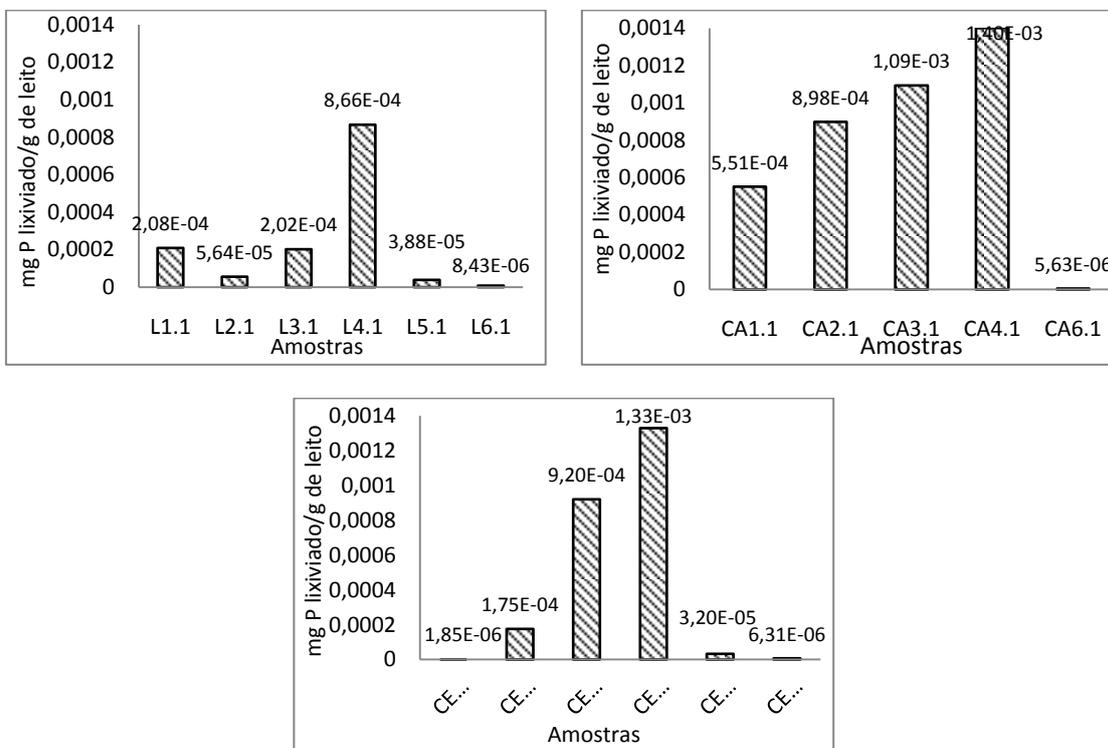


Figura 5-9 – Massa de fósforo removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Na Figura 5-9 verifica-se que a massa de fósforo removida nas amostras sólidas variou na gama dos 6,31E-6 a 13E-04 mg P/g de leite. Contrariamente ao observado para os cloretos, a classe granulométrica que contém as partículas do leite original é a que apresenta uma maior remoção, para qualquer uma das amostras de leite. De forma geral, nesta classe granulométrica, a massa de fósforo removida aumentou com o tempo a que a amostra sólida foi sujeita pela lixiviação.

Para as classes granulométricas com partículas com dimensões inferiores a 0,355 mm e superiores a 1,000 mm a massa de fósforo removida foi residual em todas as amostras, o que poderá significar que o fósforo é pouco solúvel em água.

c) Potássio (K)

A massa removida de potássio nas amostras foi determinada por espectrofotometria de emissão atômica. Na Figura 5-10 são apresentados os resultados obtidos para a massa removida de potássio na água de lixiviação dos diferentes leitos usados resultantes das experiências de combustão. Na Tabela Anexo C-6 encontram-se os respectivos valores numéricos.

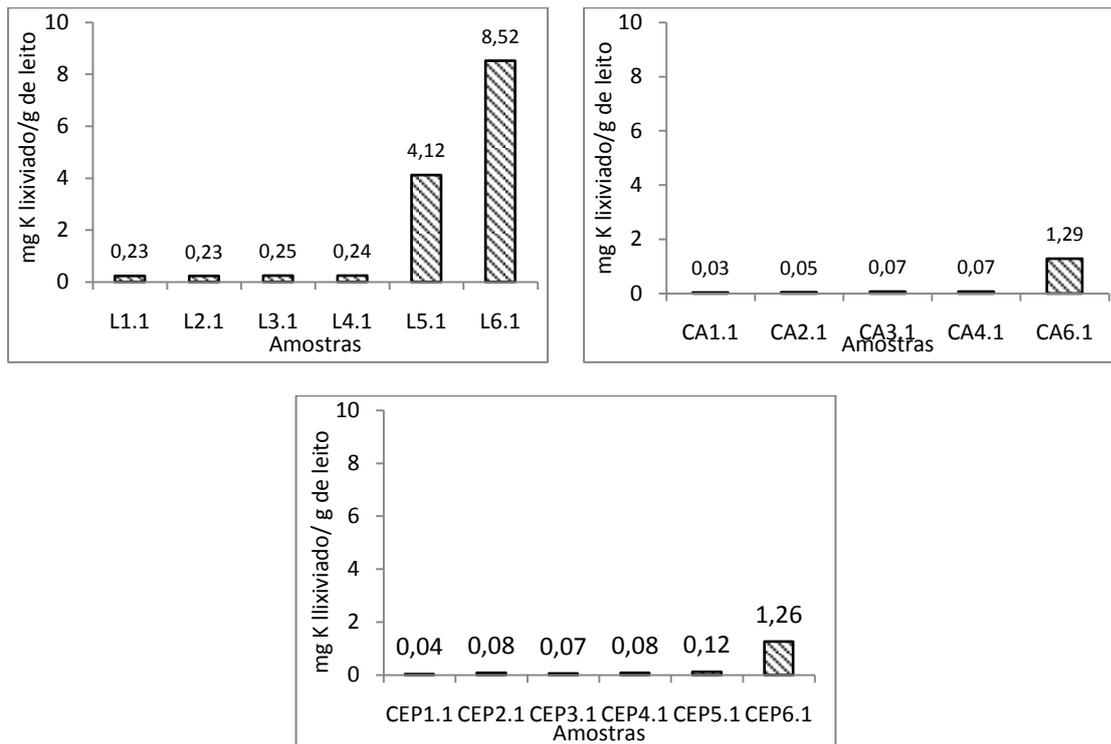


Figura 5-10 – Massa de potássio removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Os valores de massa removida de potássio variaram entre 0,03 e 9,00 mg K/g de leito (Figura 5-10), sendo o maior valor observado para a amostra de água de lixiviação do leito resultante da combustão de lamas de ETAR.

Na Figura 5-10 verifica-se que, na classe granulométrica que inclui as partículas de do leito original (0,355-1,000 mm), a massa de potássio removida é muito reduzida, sendo inferior a 0,25 mg K/g de leito, mesmo para o período de lixiviação de 6 dias, para qualquer uma das amostras de leito usado.

Em qualquer uma das amostras de leito, a maior remoção verificou-se na classe granulométrica de partículas com dimensões inferiores a 0,355 mm (tal como tinha sucedido para o caso dos cloretos), sendo o maior valor observado para o leito usado resultante da experiência de combustão de lamas de ETAR.

Apesar de na análise à composição do leito original (Tabela 4-3) o potássio (expresso em forma de óxidos) ser o terceiro elemento químico mais abundante, verifica-se que a massa removida de potássio é superior nas fracções constituídas por cinzas de biomassa (Figura 5-10), o que pode significar, que a presença deste nutriente nos leitos usados é devido à composição química das cinzas de biomassa.

d) Sódio (Na)

A massa removida de sódio nas amostras foi determinada por espectrofotometria de emissão atómica. Na Figura 5-11 são apresentados os resultados obtidos para a massa removida de sódio na água de lixiviação dos diferentes leitos usados. A Tabela Anexo C-6 apresenta os respectivos valores numéricos da massa de sódio removida por unidade de leito usado.

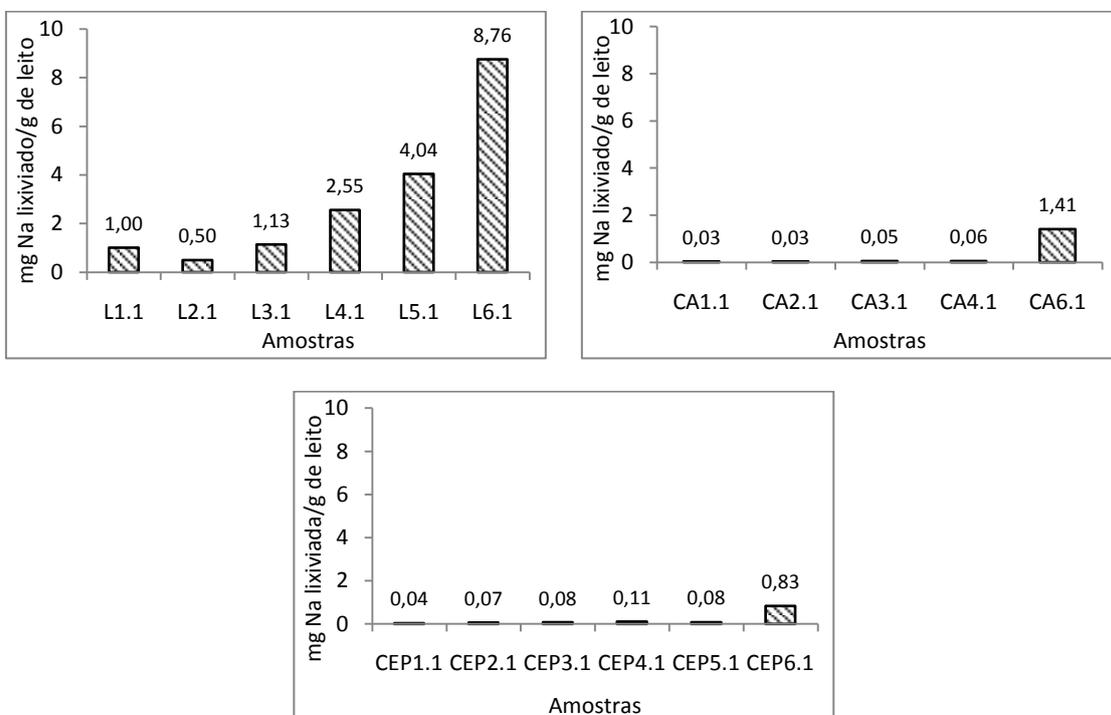


Figura 5-11 – Massa de sódio removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Na Figura 5-11, verifica-se que os valores de massa removida de sódio variaram entre 0,03 e 9,00 mg Na/g de leito. O maior valor observado foi na amostra de leito resultante da combustão de lamas de ETAR. Observa-se também um aumento de massa de sódio removida, com o aumento do tempo de lixiviação a que a amostra sólida se encontra sujeita.

A classe granulométrica que inclui as partículas do leito virgem é a aquela que a apresenta a menor massa de sódio removida, sendo o menor valor observado na amostra de leito usado da combustão de casca de arroz.

A classe granulométrica em que se observou maior massa de sódio removida foi a constituída pela fracção de partículas com dimensões inferior a 0,355 mm (assemelhando-se ao sucedido para o potássio e para os cloretos), em todas as amostras, sendo o maior valor verificado no caso da amostra de leito usado resultante da combustão de lamas de ETAR.

e) Cálcio (Ca)

A massa removida de cálcio nas amostras foi determinada por espectrofotometria de absorção atómica. Na Figura 5-12 são apresentados os resultados obtidos para a massa removida de cálcio na água de lixiviação das diferentes amostras. Na Tabela Anexo C-6 encontram-se os respectivos valores numéricos.

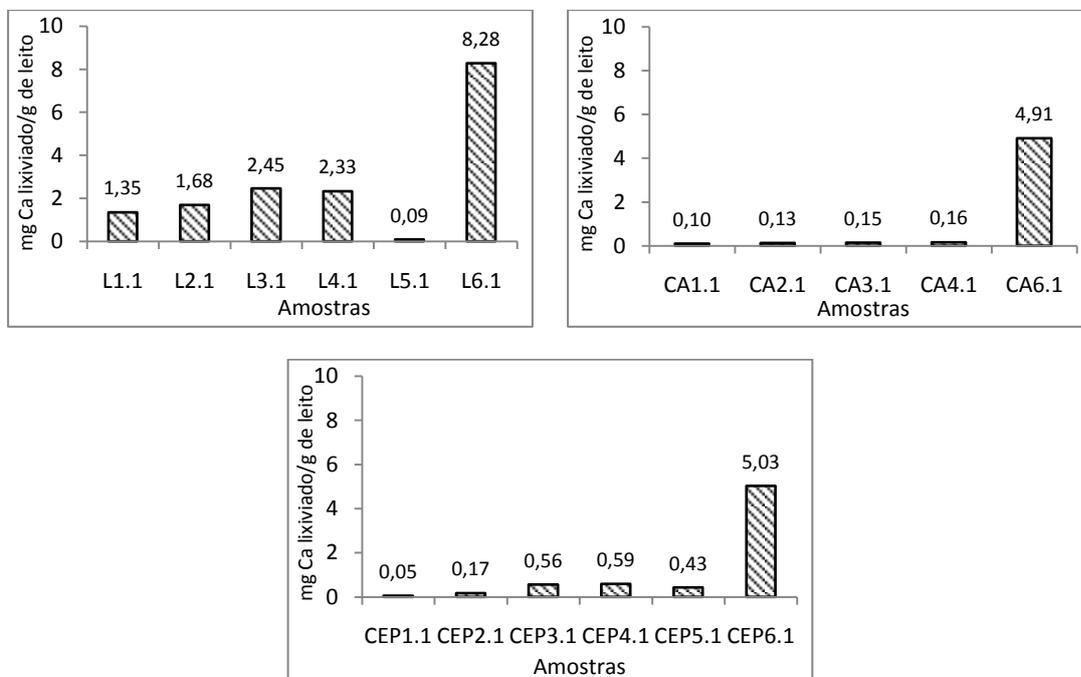


Figura 5-12 – Massa de cálcio removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Os valores de massa de cálcio removida variaram entre 0,05 e 8,00 mg Ca/g de leite (Figura 5-12). O maior valor foi observado para a amostra de leite resultante da combustão de lamas de ETAR.

Para qualquer uma das amostras de leite usado, a classe granulométrica em que se verificou uma maior massa de remoção de cálcio foi a constituída por partículas com dimensões inferiores a 0,355 mm. O menor valor de massa removida observou-se no leite usado resultante da combustão de casca de arroz e o maior valor no leite da combustão de lamas de ETAR.

No caso do lixiviação do leite de combustão de lamas de ETAR, a menor massa removida foi na classe granulométrica de partículas com tamanhos superiores a 1,000 mm. Por outro lado, na combustão de casca de arroz verificou-se que a menor massa removida foi na classe granulométrica do leite original, ao fim de 1 dia, tal como na combustão da mistura de casca de eucalipto com *pellets* (Figura 5-12). Verifica-se também, que de forma geral, com aumento do tempo de lixiviação, ocorre o aumento da massa lixiviada na classe granulométrica que inclui a fracção de partículas do leite original (0,355-1,000 mm).

Os valores reduzidos de massa removida de cálcio, na classe granulométrica que inclui as partículas do leite original, mostram que a presença deste nutriente nos leitos usados deve-se às cinzas de biomassa e não ao material do leite.

f) Magnésio (Mg)

A massa removida de magnésio nas amostras foi determinada por espectrofotometria de absorção atómica.

Na Figura 5-13 são apresentados os resultados obtidos para a massa removida de magnésio na água de lixiviação das diferentes amostras. Na Tabela Anexo C-6 encontram-se os respectivos valores numéricos.

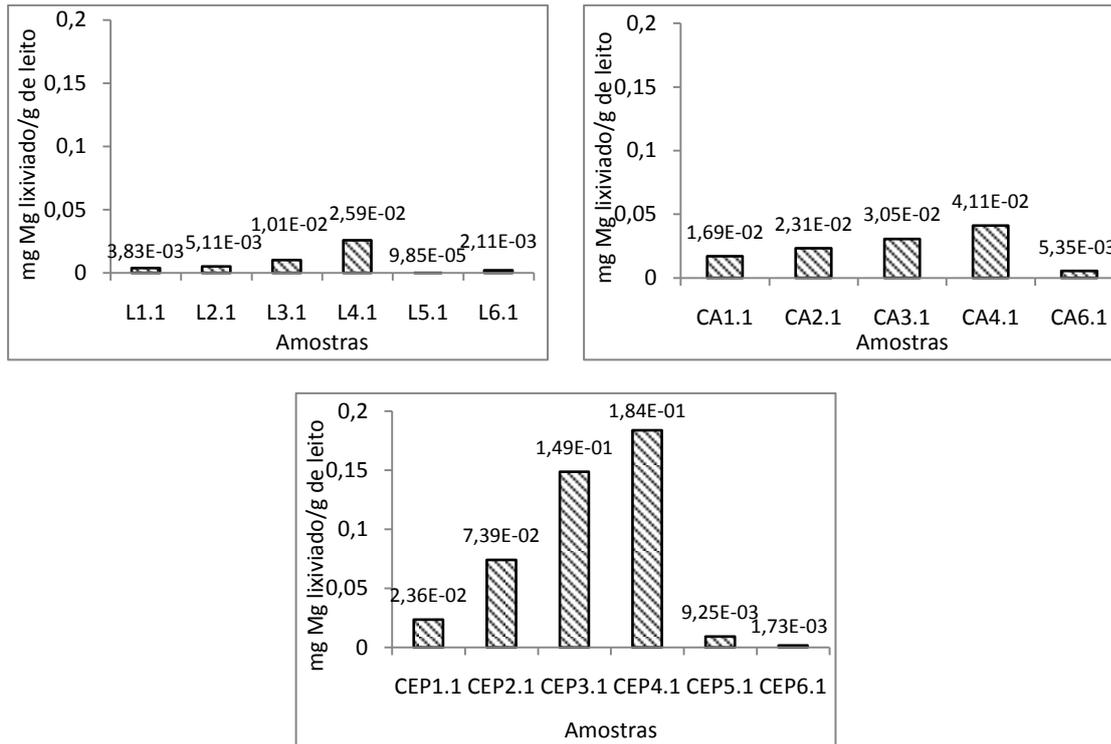


Figura 5-13 – Massa de magnésio removida, por lixiviação com água, por unidade de amostra sólida (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Os valores de massa de magnésio removida encontram-se na gama dos $9,85E-5$ e $0,184$ mg Mg/g de leito (Figura 5-13), sendo o maior valor observado para a amostra de leito resultante da combustão da mistura de casca de eucalipto com *pellets*.

A maior remoção de massa de magnésio foi observada na classe granulométrica que inclui a fracção de partículas do leito original, sendo o maior valor verificado na amostra de leito resultante da combustão de mistura de casca de eucalipto com *pellets* com duração de 6 dias, e o menor valor na amostra de leito da combustão de lamas de ETAR, com duração de 1 dia. A massa removida de magnésio nas classes granulométricas de partículas com maior e menor dimensão, de forma geral, é bastante reduzida.

- g) Massa total de nutrientes lixiviados para as amostras de leito usado resultantes das experiências de combustão.

Nas Figura 5-14 e Figura 5-15 é apresentada a contribuição total de cada nutriente por unidade de massa de leito usado, com o objectivo de avaliar a contribuição de cada massa relativa de nutriente para a massa total. Observa-se que com o aumento do tempo de lixiviação existe um aumento da massa total de nutrientes removidos.

A maior massa de nutrientes lixiviados é observada nas amostras da classe granulométrica com partículas de dimensões inferiores a 0,355 mm, ou seja, na fracção de partículas que corresponde às de cinzas de biomassa. A classe granulométrica que apresenta uma menor massa removida por unidade de massa de leite é a que inclui as partículas do leite original (0,355-1,000 mm). Este resultado, de forma geral, está de acordo com o observado para o comportamento da condutividade e do pH das águas de lixiviação dos leitos usados das experiências de combustão (Figura 5-7). A semelhança existente entre a massa removida total de nutrientes e a condutividade e/ou o pH das amostras era espectável, visto estes parâmetros serem bons indicadores da presença de iões em amostras líquidas.

Na Figura 5-14 e Figura 5-15 verifica-se que os nutrientes que mais contribuem para a massa total removida são o cálcio, o sódio e o potássio, o que era espectável visto estes elementos nas cinzas de combustão de biomassa serem bastante solúveis em água (Chang, 1994 e Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2006).

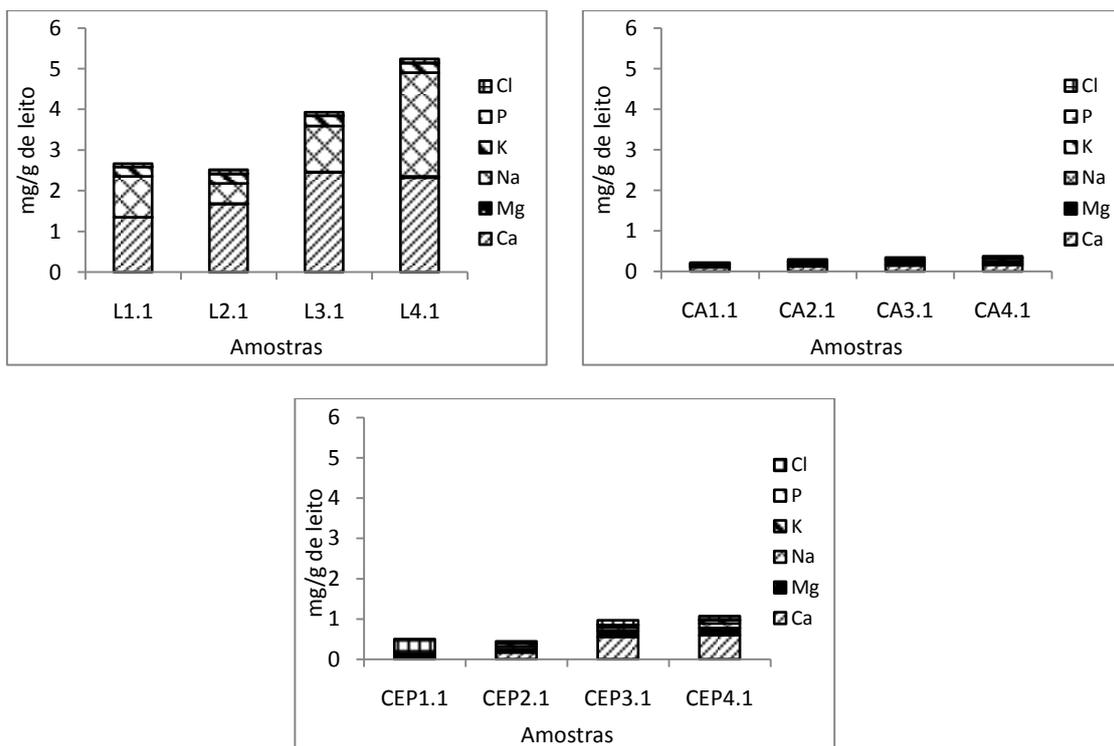


Figura 5-14 – Massa total de nutrientes (Cl⁻, P, K, Na, Ca e Mg) removidos por lixiviação com água por unidade de massa de leite, para a classe granulométrica de partículas entre 0,355 - 1,000 mm (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

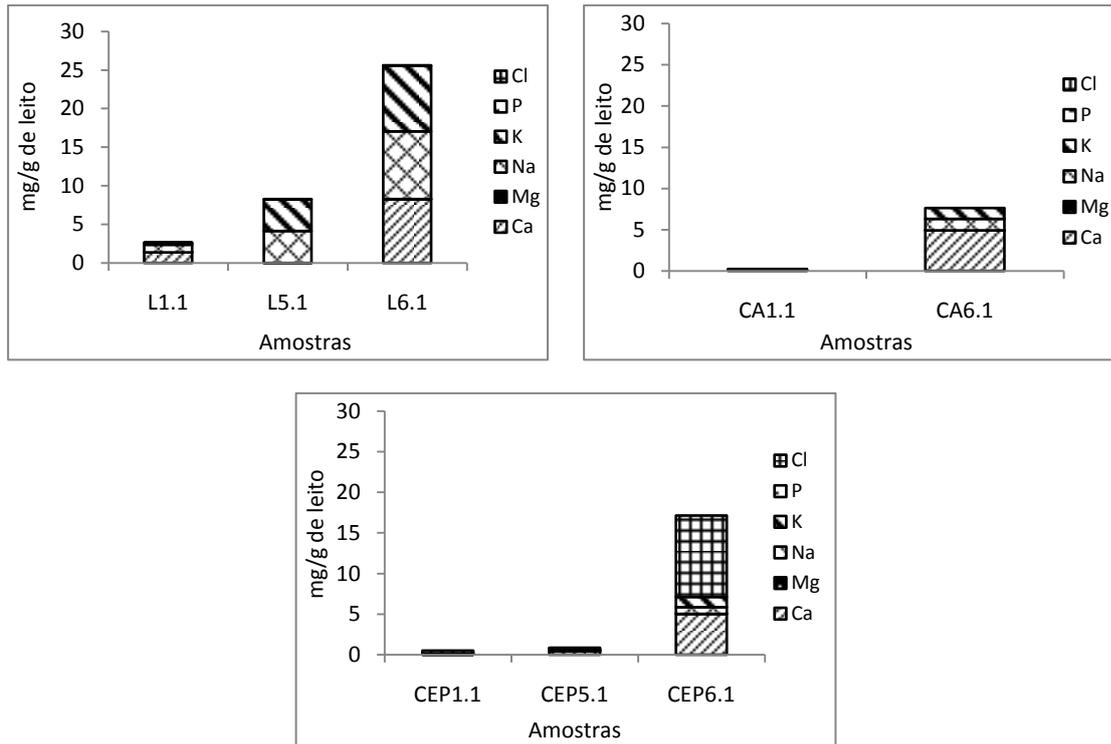


Figura 5-15 – Massa total de nutrientes (Cl⁻, P, K, Na, Ca e Mg) removidos por lixiviação com água por unidade de massa de leito, para as diferentes classes granulométricas (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

h) Comparação com a legislação que regula os valores limites de emissão na descarga de águas residuais

A gestão das águas de lixiviação é muito importante a nível industrial, por isso é necessário realizar a análise comparativa entre a concentração de nutrientes existentes na água e o valor limite máximo para a sua deposição no meio receptor. Segundo o Decreto-Lei nº236/98 que regula quais os valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais, o VLE para o parâmetro pH é entre 6,0-9,0 na escala de Sorensen. Por outro lado, para o caso do fósforo total, o VLE é 10 mg/L, no entanto se for emitido em águas que alimentam lagos ou albufeiras passa a ser 3 mg/L e se for emitido directamente em lagos ou albufeiras 0,5 mg/L.

Em relação ao pH, observa-se que os valores obtidos variaram numa gama entre 8 a 12 para as amostras de leito relativas às diferentes classes granulométricas utilizadas (Figura 5-7), assim verifica-se que para a deposição das águas de lixiviação no meio aquático seria necessário um pré-tratamento.

A análise das concentrações de fósforo nas amostras, conforme se observa na Tabela 5-9, mostra que se encontram todas abaixo de 10 mg/L. No entanto existem algumas amostras que excedem a concentração de 0,5mg/L respeitante à emissão em lagoas e albufeiras, mesmo em períodos curtos de lixiviação, assim sendo, verifica-se que neste caso, seria necessário um tratamento para as águas de lixiviação.

Tabela 5-9 – Concentração de fósforo existente nas águas de lixiviação dos leitos usados de combustão de biomassa.

Amostra	Concentração [mg/L]
CEP _{4.1}	1,337
CEP _{3.1}	0,927
CEP _{2.1}	0,176
CEP _{1.1}	0,002
CEP _{5.1}	0,032
CEP _{6.1}	0,006
CA _{4.1}	1,414
CA _{3.1}	1,095
CA _{2.1}	0,903
CA _{1.1}	0,555
CA _{6.1}	0,006
L _{4.1}	0,869
L _{3.1}	0,203
L _{2.1}	0,056
L _{1.1}	0,209
L _{5.1}	0,040
L _{6.1}	0,008

5.3.3.2 NUTRIENTES NAS AMOSTRAS SÓLIDAS APÓS A LIXIVIAÇÃO

Neste ponto será analisada a massa remanescente dos nutrientes (P, K, Na, Ca e Mg) nas amostras de leito usado resultante das experiências de combustão da biomassa, após o tratamento por lixiviação com água. Os valores de massa de nutrientes estão expressos por unidade de massa de leito usado. Na Tabela Anexo C-7 encontram-se os valores numéricos da massa remanescente de cada nutriente, estes foram determinados através da preparação de curvas de calibração (Anexo C2).

a) Fósforo (P)

A massa de fósforo nas amostras foi determinada através do método de adição de ácido ascórbico (Anexo A2.1). Na Figura 5-16 são apresentados os resultados obtidos para a

massa de fósforo remanescente nas amostras de leito usado resultante das experiências de combustão após a lixiviação.

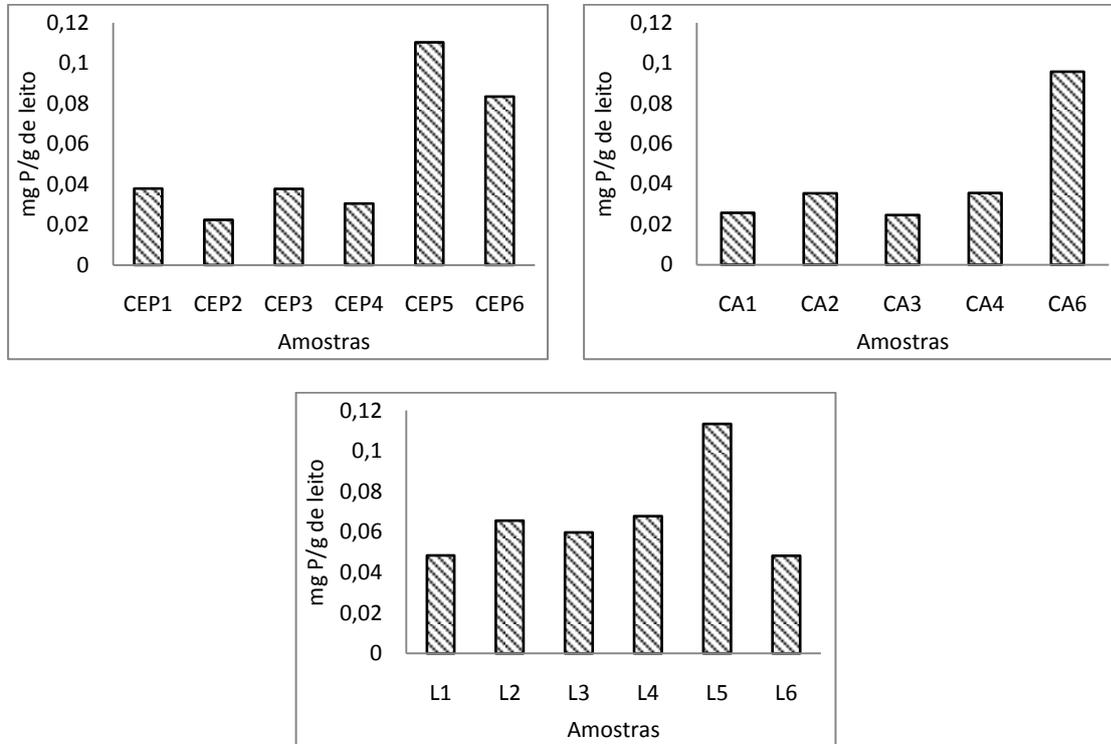


Figura 5-16 – Massa de fósforo remanescente por unidade de massa leito lixiviado (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Na Figura 5-16 verifica-se que a massa de fósforo remanescente presente nas amostras sólidas, após a lixiviação com água, variou na gama dos 0,02 a 0,10 mg P/g de leito. Os maiores valores observaram-se nas amostras de leito resultantes da combustão de lamas de ETAR e da mistura de casca de eucalipto com *pellets*.

A classe granulométrica que inclui as partículas do leito original é a que apresenta uma menor massa remanescente, para o caso do leito da combustão de lamas de ETAR e para o leito da combustão da mistura de casca de eucalipto com *pellets*. O leito usado da combustão de casca de arroz é exceção.

Na Figura 5-16 verifica-se que as classes granulométricas com partículas com dimensões inferiores a 0,355 e superiores a 1,000 mm, constituídas essencialmente por cinzas de biomassa, são as que apresentam os maiores valores de massa de fósforo. Estudos mostram que as cinzas de biomassa têm na sua composição fósforo (Natarajan *et al.*,

1998 e Skrifvars *et al.*, 2005), mas em quantidades reduzidas. Isto pode explicar, o facto da massa remanescente de fósforo não ser muito elevada. Contudo é nestas classes que se verifica a menor massa removida por lixiviação. Este resultado pode estar relacionados com a forma como o fósforo está ligado às partículas de cinza.

b) Potássio (K)

A massa remanescente de potássio nas amostras foi determinada pelo do método espectrofotometria de emissão atómica. Na Figura 5-17 são apresentados os resultados obtidos para a massa de potássio nas amostras de leite após a lixiviação usado resultante das experiências de combustão.

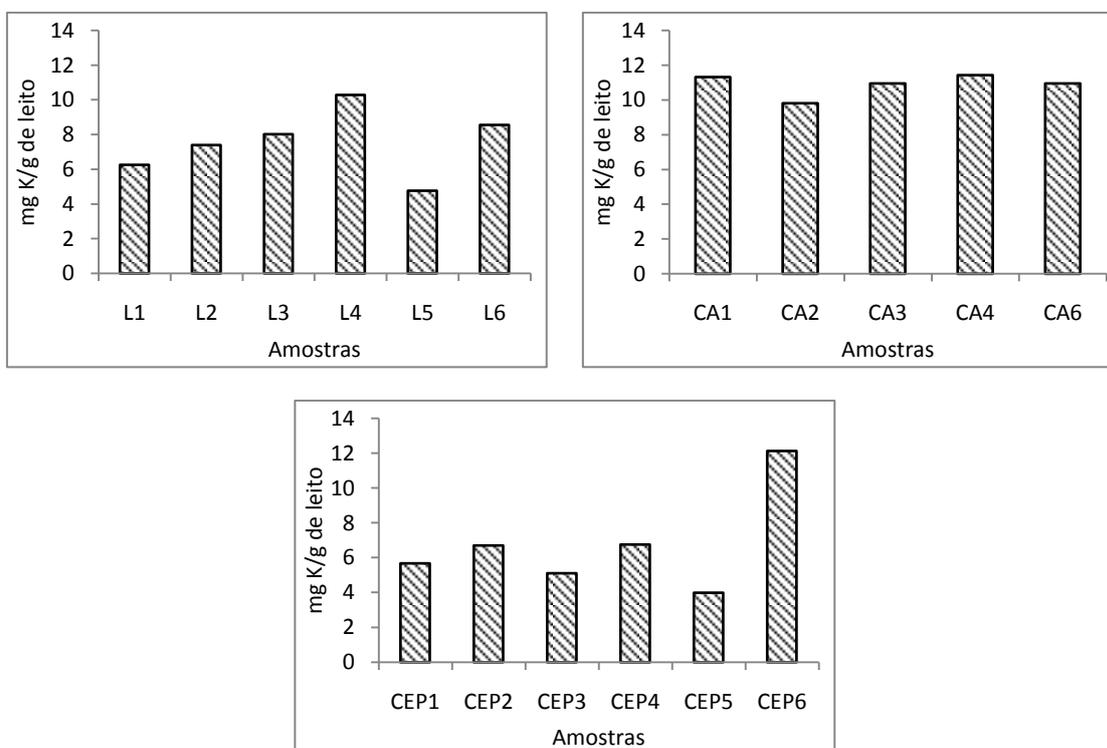


Figura 5-17 – Massa de potássio remanescente por unidade de leite lixiviado (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Na Figura 5-17 observa-se que a massa de potássio remanescente variou na gama dos 4 a 12 mg K/g de leite, sendo o maior e menor valor verificado para a amostra sólida de leite resultante da combustão da mistura de casca de eucalipto com *pellets*.

No caso das amostras de leito usado resultante das experiências de combustão de lamas de ETAR, os maiores valores de massa de potássio são observados na classe granulométrica que contém as partículas do leito original, com duração de 6 dias e na classe granulométrica de partículas de pequena dimensão. Sendo o menor valor verificado para a classe granulométrica de maiores dimensões.

Na classe granulométrica de partículas com tamanhos entre 0,355 e 1,000 mm, apesar de as amostras serem retiradas da mesma amostra global de leito, verifica-se que estas apresentam uma composição variável de potássio. O que não se verificou nas águas de lixiviação, pois a massa removida foi semelhante para esta classe.

Relativamente ao leito da combustão de casca de arroz, verifica-se que o conteúdo de potássio remanescente é análogo nas diferentes classes granulométricas. Apesar desta semelhança, verificou-se que a classe granulométrica com partículas de tamanho inferior a 0,355 mm foi a que perdeu mais potássio por lixiviação.

Na amostra de leito usado da combustão de mistura de casca de eucalipto com *pellets* verifica-se que a classe granulométrica que apresenta a menor massa de potássio remanescente é a que inclui as partículas de tamanho superior a 1,000 mm. O maior valor de massa deste nutriente verificou-se para a classe granulométrica com partículas inferiores a 0,355 mm. Apesar disto verifica-se que foi também a classe granulométrica das cinzas finas, a que apresentou uma maior perda de massa por lixiviação (Figura 5-10).

Dos resultados dos diferentes leitos verifica-se que a apesar de, o material do leito original apresentar potássio na sua composição (Tabela 4-3), as cinzas de biomassa também contribuem para o potássio remanescente nas amostras de cinza de fundo das experiências de combustão. E que a remoção deste nutriente pode estar associada, ao facto, do potássio estar ligado de forma diferente nas classes granulométricas constituídas essencialmente por material de leito ou por cinzas de biomassa.

c) Sódio (Na)

A massa de sódio nas amostras foi determinada por espectrofotometria de emissão atómica. Na Figura 5-18 são apresentados os resultados obtidos para a massa de sódio remanescente nas amostras de leito usado resultante das experiências de combustão após a lixiviação.

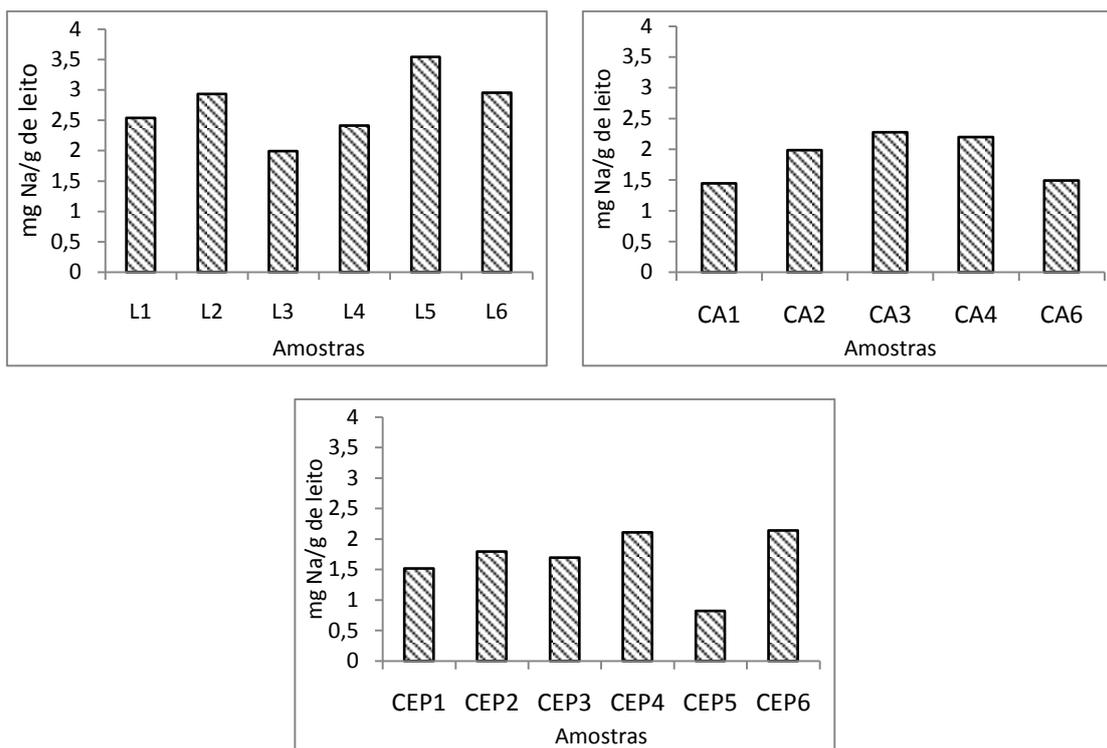


Figura 5-18 – Massa de sódio remanescente por unidade de massa leite lixiviado (Título das abscissas de acordo com a Tabela 4-6).

A Figura 5-18 mostra que a concentração de sódio é diferente entre os três leitos resultantes das combustões de biomassa. A massa de sódio remanescente por unidade de amostras de leite variou na gama dos 0,8 a 3,5 mg Na/g de leite, sendo o maior valor observado para o leite da combustão lamas de ETAR.

A massa de sódio remanescente nas amostras de leite da combustão de lamas de ETAR é mais elevada para a classe granulométrica de partículas com tamanho superior a 1,00 mm, e menor para a classe granulométrica que inclui as partículas do leite original (0,355-1,000 mm).

Em relação, às quatro amostras de leite na classe granulométrica do leite original, estas apresentam concentrações distintas. No entanto este facto está relacionado com o tratamento por lixivação, pois nesta classe verifica-se que as amostras lixiviadas que apresentam uma menor concentração de sódio são as que apresentaram uma maior remoção.

As classes granulométricas de partículas com dimensões inferiores a 0,355 e superiores a 1,000 mm apresentam elevados valores de massa de sódio, e foi também nestas classes onde se observou uma maior remoção deste nutriente pela lixivação com água.

Nas amostras de leito da combustão de casca de arroz, a massa de sódio apresenta o maior valor na classe granulométrica de tamanho igual ao tamanho das partículas do leito original. Apesar de, a classe com partículas inferiores a 0,355 mm apresentar menor massa, isso é resultado da remoção por parte do tratamento por lixiviação com água.

As quatro amostras na classe de partículas com tamanho entre 0,355-1,000 mm apresentam concentrações distintas, apesar de a massa removida na lixiviação ser semelhante (Figura 5-11). Este resultado pode indicar uma heterogeneidade em termos deste nutriente nas amostras, apesar de todas serem retiradas da mesma fracção de leito.

As amostras de leito da combustão da mistura de casca de eucalipto com *pellets* apresentam uma composição semelhante em termos de sódio, nas classes granulométrica de partículas com tamanhos entre 0,355-1,000 mm e inferiores a 0,355 mm. No entanto foi a classe das partículas de cinza fina a que perdeu mais massa durante a lixiviação (Figura 5-11).

Neste leito usado verifica-se que as amostras da classe granulométrica que inclui as partículas do leito original apresentam composições distintas, apesar da pouca remoção por parte da lixiviação. Este facto pode estar relacionado com a heterogeneidade das amostras, como acontece na casca de arroz.

Desta análise é possível concluir que a remoção de sódio, por lixiviação com água, não é dependente do tempo de lixiviação, mas sim da forma com o sódio está ligado às partículas de cinza de fundo e disponível em cada classe. É também de salientar, que o sódio existente nas cinzas de fundo deve ser na sua maioria originário das cinzas de biomassa, e apenas uma pequena fracção do material do leito original, pois a quantidade de sódio existente no leito original era muito reduzida (Tabela 4-3).

d) Cálcio (Ca)

A massa de cálcio remanescente nas amostras foi determinada por espectrofotometria de absorção atómica. Na Figura 5-19 são apresentados os resultados obtidos para a massa de cálcio remanescente nas amostras de leito usado resultante das experiências de combustão após a lixiviação.

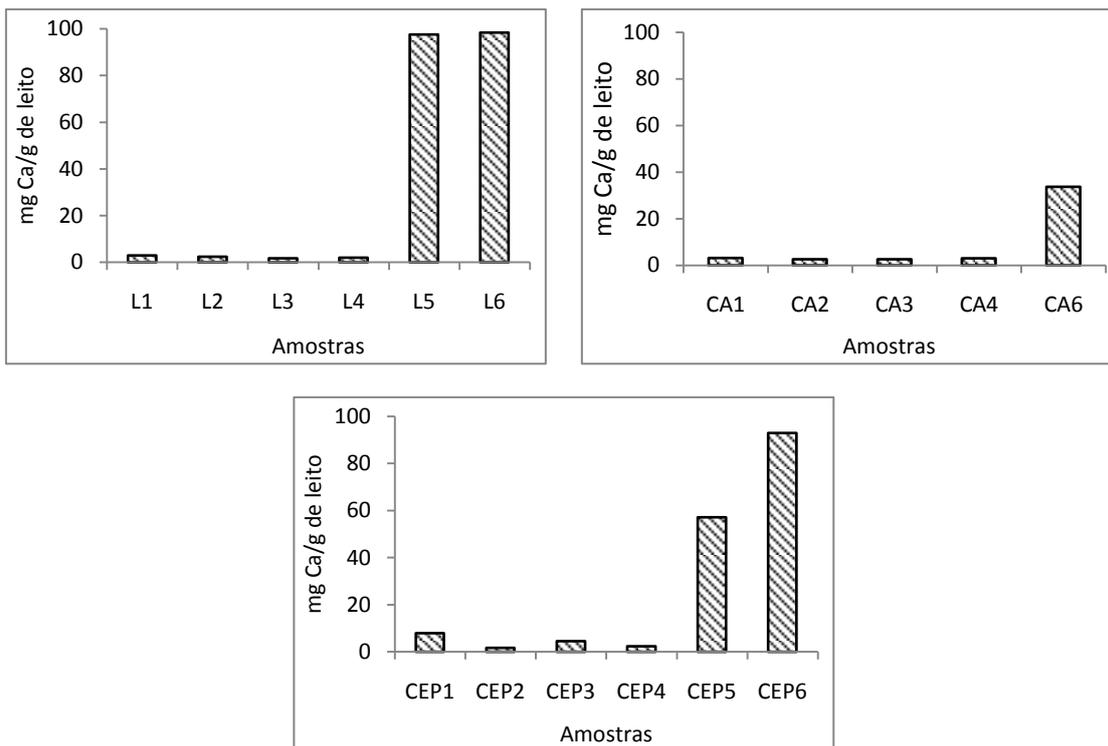


Figura 5-19 – Massa de cálcio remanescente por unidade de massa leite lixiviado (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6). Os valores apresentados para o leite usado da combustão das lamas de ETAR deverão ser multiplicados por um factor de 8.

Na Figura 5-19 observa-se que a massa de cálcio remanescente é relativamente elevada nas amostras de cinza fundo correspondente à classe granulométrica de partículas inferiores a 0,355 mm e superiores a 1,000 mm, em qualquer um dos casos. Por outro lado, foi nestas classes que se observou uma maior perda deste nutriente pelo tratamento por lixiviação com água.

É nestas classe que se verifica maior massa de cálcio remanescente, porque estas são constituídas essencialmente por cinzas de biomassa, e é sabido que o cálcio nas cinzas de biomassa é um dos elementos com maior significado em termos de concentração (Amand *et al.*, 2001 a, b, Amand & Leckner, 2004, Öhman *et al.*, 2000 e Skrifvars *et al.*, 2005).

No leite usado da combustão das lamas de ETAR, nestas classes, as massas de cálcio são muito elevadas e semelhantes, o que pode estar relacionado com o tratamento que as águas residuais, que deram origem a esta lama, sofreram, pois em certos tratamentos, como por exemplo para os processos de coagulação e precipitação é utilizado compostos

com cálcio (Metcalf & Eddy, 2003), o que pode conduzir a um excesso deste nutriente no combustível que durante a combustão passou para as cinzas de fundo.

Na classe granulométrica que inclui as partículas do leito original, a massa remanescente de cálcio é mais reduzida, em qualquer um dos leitos usados resultantes das experiências de combustão. Nesta classe apesar do material do leito original apresentar cálcio na sua composição verifica-se que as cinzas de biomassa são as responsáveis pela maioria do cálcio remanescente nesta fracção de partículas.

e) Magnésio (Mg)

A massa de magnésio nas amostras foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. Na Figura 5-20 são apresentados os resultados obtidos para a massa de magnésio remanescente nas amostras de leito usado resultante das experiências de combustão após a lixiviação.

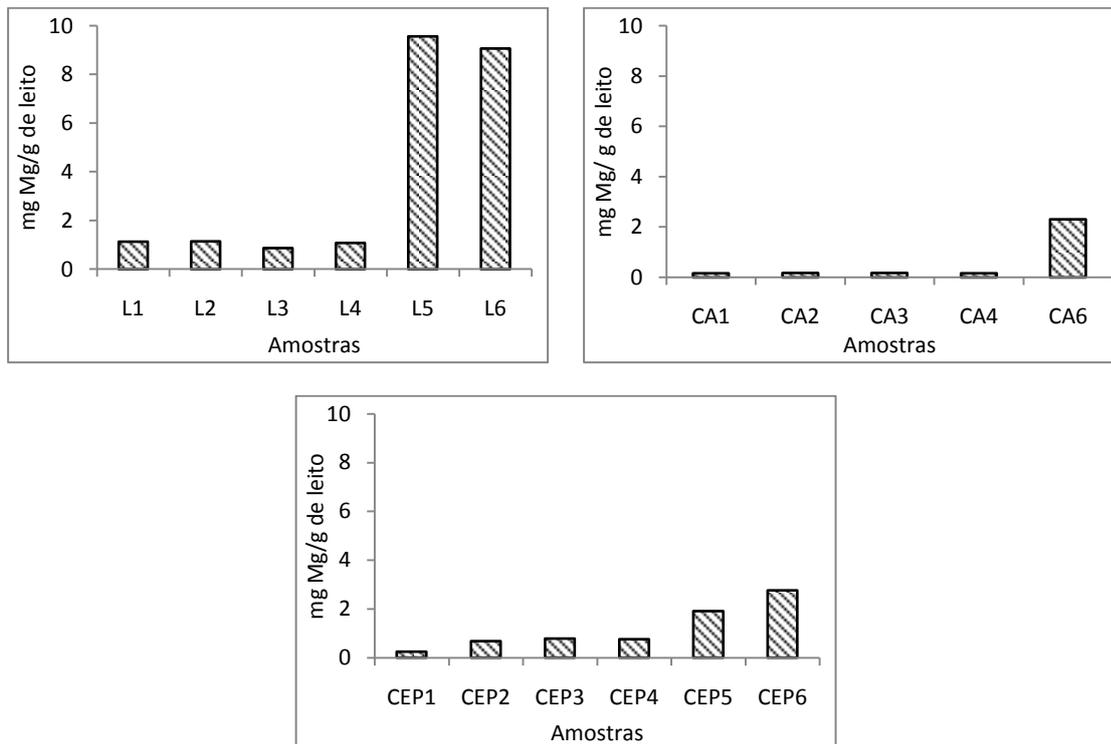


Figura 5-20 – Massa de magnésio remanescente por unidade de massa leito lixiviado (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6).

Na Figura 5-20 observa-se que a massa remanescente de magnésio presente nas amostras de leito usado variou na gama dos 0,2 a 9,5 mg Mg/g de leitos, sendo o menor valor observado na amostra de leito usado da combustão de casca de arroz e o maior valor para a amostra de leito da combustão de lamas de ETAR.

Como se observou para o cálcio, é a classe granulométrica que inclui as partículas do leito original a que apresenta uma menor massa remanescente de magnésio, em todas as amostras. No entanto neste caso estas amostras foram as que perderam mais massa durante a lixiviação com água. Comparando a quantidade de magnésio existente no leito original verifica-se que a quantidade de magnésio presente nesta classe granulométrica é principalmente proveniente das cinzas de biomassa e não do material do leito.

As classes granulométricas constituídas principalmente por cinzas de biomassa são as que apresentam valores de magnésio superiores, em qualquer um dos casos. Este resultado pode ser explicado pelo facto do magnésio ser um dos elementos com alguma expressão nas cinzas da combustão de biomassa (Amand *et al.*, 2001 a, b, Amand & Leckner, 2004, Öhman *et al.*, 2000 e Skrifvars *et al.*, 2005). Apesar de, a concentração ser superior nesta classe, verifica-se que a remoção é relativamente baixa, quando em comparação com a classe granulométrica de partículas com tamanhões entre 0,355 e 1,000 mm. Este resultado pode dever-se à forma como o cálcio está ligado às partículas de cinza.

f) Concentração dos nutrientes analisados (P, K, Na, Ca e Mg) nos leitos usados tratados

Nesta secção são apresentadas as concentrações totais dos nutrientes em cada amostra leito tratado, resultante da combustão de biomassa. Na Figura 5-21 verifica-se que para a classe granulométrica correspondente às partículas do leito original (0,355 -1,000 mm), e para os elementos em análise a ordem decrescente de abundância é: Ca>K>Na>Mg>P, para o caso do leito usado da combustão de lamas de ETAR e K>Ca>Na>Mg> P, para os leitos de combustão de casca de arroz e mistura de casca de eucalipto com *pellets*.

Nas classes granulométricas com partículas de dimensão inferior a 0,355 mm e superior a 1,000 mm, e para os elementos em análise, os principais elementos presentes nestas classes são o Ca e o K, para todos os leitos tratados. Uma explicação para este resultado é o facto do cálcio e o potássio serem dos principais elementos presentes na constituição das cinzas de biomassa (Amand *et al.*, 2001 a e b, Amand & Leckner, 2004, Öhman *et al.*, 2000 e Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2006).

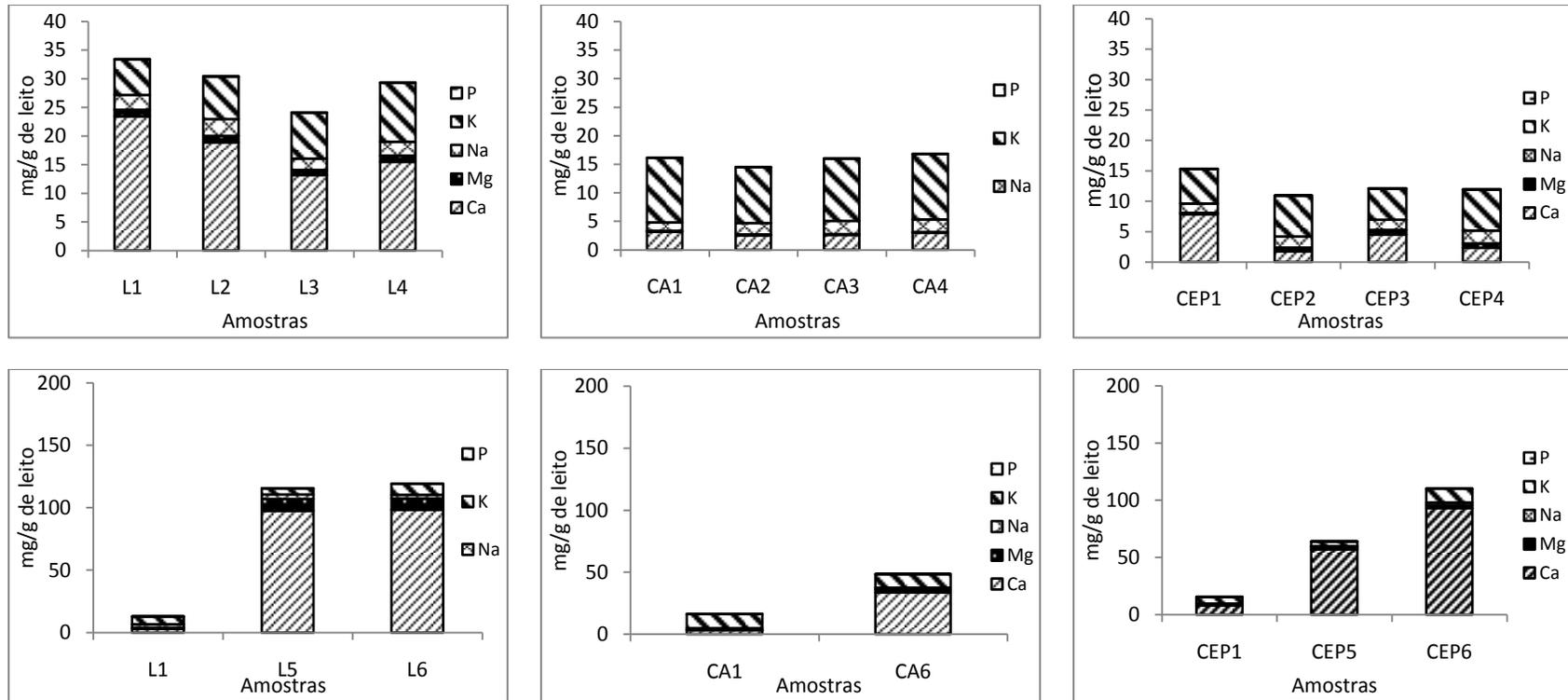


Figura 5-21 – Contribuição de cada nutriente para a massa remanescente total nas amostras de leito usado tratado (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6). O valor de massa de cálcio apresentado para o leito usado da combustão das lamas de ETAR, no caso da representação das diferentes classes granulométricas deverá ser multiplicado por um factor de 8.

g) Concentração dos nutrientes analisados (P, K, Na, Ca e Mg) nos leitos usados

Nesta secção é apresentada a concentração de nutrientes lixiviados e remanescentes presente nas amostras de leito usado resultante das experiências de combustão de biomassa.

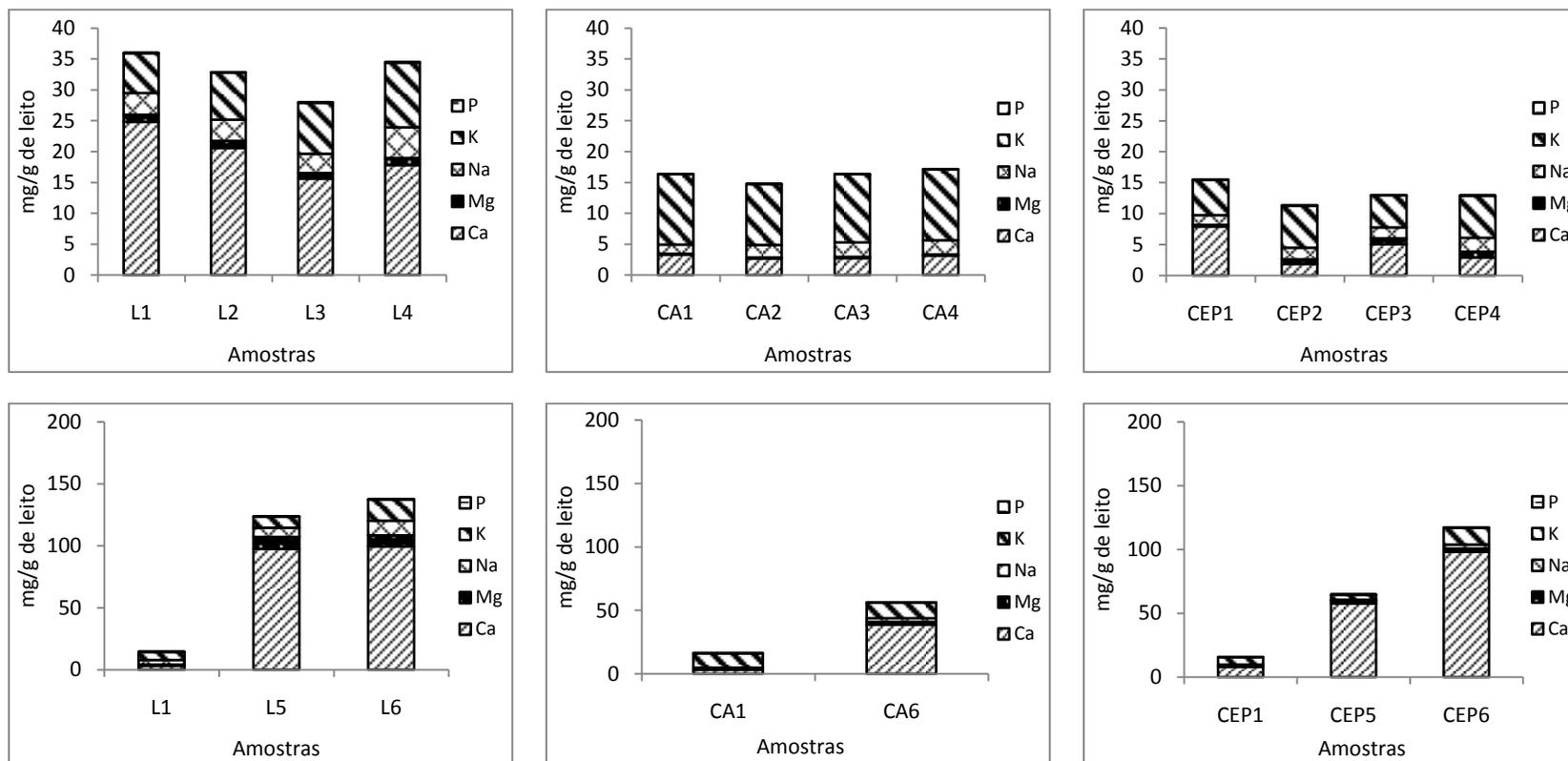


Figura 5-22 – Contribuição de cada nutriente para a concentração total nas amostras de leite usado (Título das abcissas de acordo com a Tabela 4-6). O valor apresentado para o cálcio no leite usado da combustão das lamas de ETAR, no caso da representação das diferentes classes granulométricas deverá ser multiplicado por um factor de 8.

Na Figura 5-22 observa-se que a composição dos nutrientes analisados nos leitos usados é análoga à obtida para as amostras de leito tratado (Figura 5-21), ou seja, no caso da classe granulométrica correspondente às partículas do leito original (0,355 -1,000 mm), e para os elementos em análise a ordem decrescente de abundância é: Ca > K > Na > Mg > P, para o caso do leito usado da combustão de lamas de ETAR e K > Ca > Na > Mg > P, para os leitos de combustão de casca de arroz e mistura de casca de eucalipto com pellets.

Para as classes granulométricas com partículas de dimensão inferior a 0,355 mm e superior a 1,000 mm (constituídas essencialmente por cinzas de biomassa) e para os elementos em análise, os principais elementos presentes nestas classes são também o Ca e o K, para todos os leitos usados. Este resultado pode ser justificado pela comparação com composições típicas das cinzas de biomassa, pois para os nutrientes em estudo verifica-se que são o cálcio e o potássio, os nutrientes mais abundantes nas cinzas de biomassa (Capablo *et al.*, 2009, Natarajan *et al.*, 1998, Öhman & Nordin, 2000, Skrifvars *et al.*, 1998, Skrifvars *et al.*, 2005 e Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2006)

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A realização do presente trabalho teve por base a caracterização de três leitos usados, resultantes da combustão de alguns derivados de biomassa e o seu tratamento, recorrendo ao processo de lixiviação.

6.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

O principal objectivo, deste trabalho, era estudar os leitos usados resultantes da combustão de biomassa em leito fluidizado, através da sua caracterização e tratamento. Para isso foi necessário, a realização de experiências de combustão de três tipos de combustíveis de biomassa em leito fluidizado, nas quais se obteve três leitos usados distintos.

Aos leitos usados foi aplicado um tratamento por lixiviação com água, efectuou-se a caracterização físico-química das águas de lixiviação e dos leitos usados tratados.

Durante a preparação deste trabalho realizou-se uma revisão dos estudos realizados sobre caracterização de cinzas produzidas durante a combustão da biomassa em leito fluidizado, da qual foi possível desenvolver o presente estudo das cinzas.

As cinzas de fundo resultantes da combustão de biomassa, em Portugal, são consideradas um resíduo, e por isso, na sua maioria são depositadas em aterro. Numa perspectiva da sua gestão ambiental e de minimização da utilização de leitos virgens no processo de combustão de biomassa, a nível industrial, e com o objectivo de uma possibilidade da reutilização destas cinzas, foi estudado o tratamento por lixiviação com água.

A caracterização química do leito virgem constituído por areia virgem permitiu concluir que este era constituído na sua maioria por sílica (85,4 %bs - Tabela 4-3), mas também por óxidos de alumínio e potássio. Este leito de areia foi utilizado em três experiências de combustão de tipos de biomassa (lamas de ETAR, casca de arroz, e mistura de casca de eucalipto e *pellets*), onde se efectuou a análise do perfil de temperatura, pressão e composição dos gases de exaustão.

O perfil de temperatura no reactor de leito fluidizado revelou-se semelhante para as três experiências de combustão de biomassa, ou seja, a temperatura aumentou desde do leito

até à zona do *freeboard* (atingindo um pico) seguindo-se uma diminuição na parte superior do reactor. A temperatura do leito fluidizado variou na gama dos 450 a 800 °C.

Na combustão de casca de arroz verificou-se temperaturas na zona do *freeboard* muito elevadas e no leito fluidizado baixas, devido à formação de camadas de cinza na superfície do leito que não permitia que as partículas de casca penetrassem no leito. Assim conclui-se que, a casca de arroz devido às características das suas cinzas, é um combustível muito difícil de operar correctamente em leito fluidizado, pois não permite condições de boa fluidização. Esta experiência de combustão permitiu constatar que as cinzas de biomassa são responsáveis por alguns problemas na operação do reactor do leito fluidizado, pois afectam a sua hidrodinâmica, provocando mesmo a desfluidização do leito.

O perfil de pressão, em todas as experiências, apresenta valores que diminuem progressivamente até atingir o *freeboard*, onde se mantêm aproximadamente constantes.

Por outro lado, a composição dos gases de exaustão permitiu concluir a existência de grandes variações, para o caso da experiência da combustão da mistura de casca de eucalipto com *pellets*, na composição gasosa. Estas foram provocadas pelo facto de na alimentação da casca não se manter uma regularidade.

A análise granulométrica aos leitos usados permitiu perceber a formação de compostos fundidos de material de leito e aglomerados de cinza, com tamanhos superiores à gama inicial (0,355-1,000 mm) e a formação de partículas finas (<0,355 mm), sendo na sua maioria cinzas de biomassa.

Nos ensaios de lixiviação realizados às diversas classes granulométricas dos três leitos com períodos diferentes de operação foi analisado a concentração de nutrientes na água de lixiviação e nas amostras sólidas após a lixiviação.

A análise às águas de lixiviação permitiu concluir que, em todas as amostras de leito, os nutrientes que mais contribuem para a massa total removida são o cálcio, o sódio e o potássio. Por outro lado, constatou-se que períodos de lixiviação mais elevados permitem uma maior remoção de nutrientes. Esta análise permitiu perceber que a lixiviação removeu mais nutrientes nas amostras correspondentes às fracções de partículas constituídas na sua maioria por cinzas de biomassa.

As análises das amostras sólidas, após a lixiviação, permitem concluir que o nutriente existente em maior quantidade nas amostras era o cálcio. Em relação, à concentração dos nutrientes nas amostras de leito com tamanhos de partículas distintas, constata-se

que a concentração total de nutrientes é semelhante ao que acontece nas águas de lixiviação.

Em suma, com a análise destes resultados percebe-se que a lixiviação remove mais nutrientes para períodos mais longos de tratamento e para as classes granulométricas constituídas essencialmente por cinza de biomassa. É também, de salientar que a origem do combustível pode influenciar a quantidade de nutrientes presente nas cinzas de combustão de biomassa. Um bom exemplo foi a elevada quantidade de cálcio remanescente presente na amostra de leito lixiviado, resultante da experiência de combustão de lamas de ETAR, que podia estar relacionado com o tratamento das águas residuais que deram origem às lamas de ETAR.

6.2 LIMITAÇÕES DO TRABALHO E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Uma das limitações deste trabalho foi a análise dos nutrientes nas amostras resultantes após a lixiviação, pois, apenas se fez a análise a componentes maioritários, e em alguns períodos de lixiviação, não sendo por isso possível perceber qual o comportamento de outros constituintes das cinzas de fundo (compostos minoritários), e qual o comportamento dos nutrientes analisados noutros períodos temporais, o que permitiria uma melhor compreensão da lixiviação com processo de tratamento para recuperação das cinzas de fundo.

Uma sugestão para trabalho futuro, seria a avaliação da reutilização destes leitos no processo de combustão, ou seja, utilizar estes leitos, após o tratamento de lixiviação com diversos períodos temporais, como material do leito do reactor em ensaio de combustão de biomassa. Com o intuito de se perceber se seria possível fluidizar estes leitos novamente, minimizando assim o gasto de matéria-prima (a areia) e os custos de extracção e transporte associados. Para assim se melhorar a gestão destas cinzas, hoje consideradas de resíduos, mas que poderiam passar a ser utilizadas como matérias-primas.

Uma outra sugestão é o estudo do tratamento a realizar ao efluente líquido resultante da lixiviação, para isso é necessário efectuar uma caracterização química destas águas mais aprofundada, para assim se poder realizar a gestão e tratamento mais adequados para este resíduo.

Referências bibliográficas

- Amand, L.E., Westberg, H.M., Karlsson, M., Leckner, B., Coda, B., Hocquel, M., Berger, R., Hein, K.R.G., Feng, X., Milh, M.A., “*Co-combustion of dried sewage sludge and coal – The fate of heavy metals*”, Paper FBC01-0108 presented at the 16th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Reno, Nevada, 2001a).
- Amand, L.E., Westberg, H.M., Karlsson, M., Leckner, B., Lucke, K., Budinger, S., Hartge, E.U., Werther, J., “*Co-combustion of dried sewage sludge and coal/wood in CFB – A search for factors influencing emissions*”, Paper FBC01-0176 presented at the 16th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Reno, Nevada, 2001b).
- Amand, L.E., Leckner, B., “*Metal emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in fluidized bed*”, *Fuel*, 2004, Vol.83: 1803-1821.
- Amitin, A.V., Martyushin, I.G., Gurevich, D.A., “*Dusting in space above the bed in converters with a fluidized catalyst bed*”. *Chemical Technology Fuels Oils*, 1968, 3-4, pag. 181 (referido em Tarelho, 2001).
- Arvelakis, S., Frandsen, F.J., “*Melting behavior of ashes from the co-combustion of coal and straw*”, *Energy & Fuels*, 2007, Vol.21: 3004-3009.
- Arvelakis, S., German, H., Beckmann, M., Koukios, E., “*Preliminary results on the ash behavior of peach stones during fluidized bed gasification: Evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments*”, 2005, Vol.28: 331-338.
- Arvelakis, S., Vourliotis, P., Kakaras, E., Koukios, E.G., “*Effect of Leaching on the Ash Behavior of Wheat Straw and Olive Residue During Fluidized Bed Combustion*”, *Biomass & Bioenergy*, 2001, Vol.20: 459-470.
- Bakker, R.R., Jenkins, B.M., Williams, R.B., “*Fluidized Bed Combustion of Leached Rice Straw*”, *Energy & Fuels*, 2002, Vol.16: 356-365.
- Bartels, M., Lin, W., Nijenhuis, J., Kapteijn, F., Ruud van Ommen, J., “*Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention*”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, Vol. 34: 633-666.
- Basu, P., “*Combustion and gasification in fluidized beds*”, CRC – Taylor & Francis Group, 2006, 484p.
- “*Bioenergia – Manual sobre tecnologias, projecto e instalação*”, ALTENER, 2004.
- Bilgen, S., Kaygusuz, K., Sari, A., “*Renewable energy for a clean and sustainable future*”, *Energy Sources*, 2004, Vol.26: 1119-1129.
- Boström, D., Eriksson, G., Boman, C., Öhman, M., “*Ash transformation in fluidized-bed combustion of rapessed meal*”, *Energy & Fuels*, 2009, Vol.23: 2700-2706.
- Brás, A.M., Miranda, F., Hipólito, L., Dias, L.S., “*O Minho a terra e o homem - Biomassa e produção de energia*”, 2006, DRAEDM (Direcção Regional de Agricultura de Entre-Douro e Minho, Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- Bridgwater, A.V., “*Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*”, *Chemical Engineering Journal*, 2003, Vol.91: 87-102.
- Calado, D.E.B., “*Estratégia de Melhoria do Desempenho Ambiental – CM Oliveira do Bairro*”, Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, 2008.

- Cao, J., Cheng, Z., Fang, Y., Jing, H., Huang, J., Wang, Y., “*Simulation and experimental studies on fluidization properties in a pressurized jetting fluidized bed*”, Powder Technology, 2008, Vol.183: 127-132.
- Capablo, J., Jensen, P.A., Pedersen, K.H., Hjuler, K., Nikolaisen, L., Backman, R., Frandsen, F., “*Ash properties of alternative biomass*”, Energy & Fuels, 2009, Vol.23:1965-1976.
- Chang, R., “*Química*”, 5ªed, Lisboa, McGraw-Hill, cop. 1994, Vol. XXVI, 70p.
- Chirone, R., Massimilla, L., Salatino, P., “*Comminution of carbons in fluidized bed combustion*”, Progress in energy and combustion science, 1991, Vol.17:297-326.
- Cook, J.M., Robinson, J.J., Chenery, S.R.N., Miles, D.L., “*Determining cadmium in marine sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry: Attacking the problems or the problems with the attack?*”, The Analyst, 1997, Vol.122: 1207-1210.
- Darton, R.C., “*A bubble growth theory of fluidized bed reactors*”, Trans. IChemE, 1979, Vol.57: 134-138 (referido em Tarelho, 2001).
- Davidson, J.F. “*Bubbles in fluidized beds*”, Nato ASI series, ser. E, 287 – Mobile particulate systems, 1995, Cap. 12 pag. 197-220 (referido em Tarelho, 2001).
- Davidsson, K.O., Amand, L.E., Steenari, B.M., Elled, A.L., Eskilsson, D., Leckner, B., “*Countermeasures against alkali-related problems during combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler*”, Chemical Engineering Science, 2008, Vol.63: 5314-5329.
- Davidsson, K.O., Korsgren, J.G., Pettersson, J.B.C., Jaglid, U., “*The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass*”, Fuel, 2002, Vol.81: 137-142.
- Decreto-Lei nº236/1998 de 1 de Agosto. Diário da República nº176/1998 – I Série. Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Decreto-Lei nº178/2006 de 5 de Setembro. Diário da República nº 171/2006 – I Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa
- Demirbas, A., “*Relationships between lignin contents and heating values of biomass*”, Energy Conversion and Management, 2001, Vol.42: 183-188.
- Demirbas, A., “*Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, Vol.71: 803-815.
- Demirbas, A., “*Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues*”, Progress in Energy and Combustion Science, 2005, Vol.31: 171-192.
- Deutsche Norm, DIN 38414, Sludge and sediments – Determination of leachability by water, German, 1984.
- DGGE (Direcção Geral de Geologia e Energia), “*Estratégia nacional para a energia: As energias renováveis e a eficiência energética*”, 2006, www.renae.com.pt. Data de consulta dia 24 de Fevereiro de 2010.
- Diks, C., van Zwet, W.R., Takens, F., Degoede, J., “*Detecting differences between delay vector distributions*”, Physical Review, 1996, Vol.53: 2169-2176.
- Directiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de Setembro de 20010, relativa à promoção de electricidade a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno da electricidade. Jornal oficial das comunidades europeias, L283/33. Parlamento Europeu e do Conselho.

- EIA, "World Energy demand and Economic Outlook – Chapter 1", International Energy Outlook, 2006 <http://www.eia.doe.gov/cneaf/solar.renewables/page/biomass/biomasschar.pdf>. Data de consulta 25 de Fevereiro de 2010.
- Eriksson, G., Hedman, H., Boström, D., Pettersson, E., Backman, R., Öhman, M., "Combustion characterization of rapessed meal and possible combustion applications", Energy & Fuels, 2009, Vol.23: 3930-3939.
- European Committee for Standardization, CEN/TS 15290, Solid biofuels – Determination of major elements, 2006, Brussels.
- Eurostat Statistical books, "Panorama of energy: Energy statistics to support EU policies and solutions", Eurostat – European Commission, 2009 http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/KS-GH_09-001/EN/KS-GH-09-001-EN.PDF Data de Consulta: 19 de Abril de 2010.
- Fryda, L.E., Panopoulos, K.D., Kakaras, E., "Agglomeration in fluidized bed gasification of biomass", Powder Technology, 2008, Vol.181: 307-320.
- Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., Varmuza, K., "Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition", Analytica Chimica Acta, 2005, Vol.544: 191-198
- Geldart, D., "The effect of particle size and size distribution on the behavior of gas-fluidized beds", Powder Technology, 1972, Vol.6:201-215 (referido em Howard, 1989; Kunii & Levenspiel, 1991; Tarelho, 2001).
- Geldart, D., "Types of gas fluidization", Powder Technology, 1973, Vol.7:285-292 (referido em Howard, 1989; Kunii & Levenspiel, 1991; Tarelho, 2001).
- Geldart, D., "Particle entrainment and carryover", in Gas fluidization Engineering, New York: Geldart D. John Wiley & Sons Inc., 1986 (referido em Tarelho, 2001).
- Gil, V.M.S., "Fundamentos das Reações Químicas", Coimbra, 1974, 266 p.
- Gonçalves, M.L.S.S., "Métodos Instrumentais para análise de soluções (Análise quantitativa)", 3ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- Gupta, C.K., Sathiyamoorthy, D., "Fluid Bed Technology in Materials Processing", New York: CRC Press LLC, cop. 1999, 512 p.
- Haider, A., Levenspiel, O., "Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles", Powder Technology, 1989, Vol.58: 63-70 (referido em Kunii & Levenspiel, 1991).
- Hall, D.O., "Biomass energy in industrialized countries – a view of the future", Forest Ecology and Management, 1997, Vol.91: 17-45.
- Heinimo, J., Junginger, M., "Production and trading of biomass for energy-An overview of the global status", Biomass & Bioenergy, 2009, Vol.33: 1310-1320.
- Howard, J.R., "Fluidized bed technology: principles and applications", Bristol: Adam Hilger, 1989, X 214 p.
- Ideias, P.M.C., "Influência da matéria volátil na combustão de biomassa em leito fluidizado", Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, 2008.
- Jenkins, B.M., Bakker, R.R., Wei, J.B., "On the Properties of Washed Straw", Biomass & Bioenergy, 1996, Vol.10: 177-200.

- Jenkins, B.M., Baxter, L.H., Miles Jr., T.R., Miles, T.R., "Combustion properties of biomass", Fuel Processing Technology, 1998, Vol.54: 17-46.
- Jenkins, B.M., Mannapperuma, J.D., Bakker, R.R., "Biomass Leachate Treatment by Reverse Osmosis", Fuel Processing Technology, 2003, Vol.81: 223-246.
- Kargbo, F.R., Xing, J., Zhang, Y., "Pretreatment for Energy Use of Rice Straw: A Review", African Journal of Agricultural Research, 2009, Vol.4: 1560-1565.
- Khan, A.A., Jong, W., Jansensrg, P.J., Spliethoff, H., "Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies", Fuel Processing Technology, 2008, Vol.90: 21-50.
- Kunii, D., Levenspiel, O., "Fluidization engineering", 2nd ed., Boston: Butterworth-Heinemann, 1991. XXVII, 491p.
- Kuo, J.H., Wey, M.Y., Lin, C.L., Chiu, H.M., "The effect of aluminum inhibition on the defluidization behavior and generation of pollutants in fluidized bed incineration", Fuel Processing Technology, 2008, Vol.89: 1227-1236.
- Lau, I.T., Whalley, B.J.P., "A differential thermal probe for anticipation of defluidization of caking coals", Fuel Process. Technology, 1981, Vol.4: 101-150 (referido em Bartels et al., 2008).
- Li, J., Kuipers, J.A.M., "Effect of pressure on gas-solid flow behavior in dense gas-fluidized beds: a discrete particle simulation study", Powder Technology, 2002, Vol.127: 173-184.
- Liao, C., Wu, C., Yan, Y., "The characteristics of inorganic elements in ashes from a 1MW CFB biomass gasification power generation plant", Fuel Processing Technology, 2007, Vol.88: 149-156.
- Lin, W., Dam-Johansen, K., Frandsen, F., "Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors", Chemical Engineering Journal, 2003, Vol. 96:171-185.
- Llorente, M.J.F., Cuadrado, R.E., Laplaza, J.M.M., Carrasco, J.E.G., "Combustion in bubbling fluidised bed with bed material of limestone to reduce the biomass ash agglomeration and sintering", Fuel, 2006, Vol.85: 2081-2092.
- Llorente, M.J.F., García J.E.C., "Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion", Fuel, 2005, Vol. 84: 1893-1900.
- Loo, S.V, Koppejan, J., "The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing", London: Earthscan, cop. 2008.
- MADRP, "Biomassa e energias renováveis na agricultura, pescas e florestas (ponto de situação, Junho de 2005)", Grupo de Trabalho de "Energias Alternativas", 2005, Despacho de 12/10/2004 do Senhor Ministro da Agricultura, Pescas e Florestas.
- Maqueda, C., Morillo, E., "Determination of calcium by atomic-absorption spectrometry in samples dissolved by acid mixtures", Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1990, Vol.338: 253-254.
- Masiá, A.A.T., Buhre, B.J.P., Gupta, R.P., Wall, T.F., "Characterising ash of biomass and waste", Fuel Processing Technology, 2007, Vol.88: 1071-1081.
- Matos, M.A.A. "Cinética da redução do óxido nítrico (NO) pelo coque em Leito Fluidizado". Tese de Mestrado. Instituto superior técnico, 1988.
- Matos, M. A. A., "Formação e redução de NOx na combustão de coque em leito fluidizado. Tese de doutoramento: Ciências Aplicadas ao Ambiente, Departamento de Ambiente, Universidade de Aveiro, 1995.

- McKendry, P., “*Energy production from biomass (part 1): overview of Biomass*”, Bioresource Technology, 2002a, Vol.83: 37-46.
- McKendry, P., “*Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*”, Bioresource Technology, 2002b, Vol.83: 47-54.
- Milioli, F.E., Foster, P.J., “*A model for particle size distribution and elutriation in fluidized beds*”, Powder Technology, 1995, Vol.83: 265-280.
- Moreira, N.A.R., “*Caracterização da combustão de carvões vegetais em leito fluidizado*”. Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica. Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial. Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto, 2007.
- Natarajan, E., Ohman, M., Gabra, M., Nordin, A., Liliedahl, T., Rao, N., “*Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification*”, Biomass & Bioenergy, 1998, Vol.15: 163-169.
- Neves, D.S.F., “*Reacções heterogéneas de gasificação de carbonizado em Leito Fluidizado*”, Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, 2007.
- Niessen, WR., “*Combustion and incineration processes*”, 3rd Edition, 2002, Marcel Dekker.
- Ogada, T., Werther, J., “*Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed*”, Fuel, 1996, Vol.75: 617-626.
- Öhman, M., Nordin, A., “*A new method for quantification of fluidized bed agglomeration tendencies: A sensitivity analysis*”, Energy & Fuels, 1998, Vol.12: 90-94.
- Öhman, M., Nordin, A., Skrifvars, B.J., Backman, R., Hupa, M., “*Bed Agglomeration Characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels*”, Energy & Fuels, 2000, Vol.14: 169-178.
- Öhman, M., Pommer, L., Nordin, A., “*Bed Agglomeration Characteristics and Mechanisms during Gasification and Combustion of Biomass Fuels*”, Energy & Fuels, 2005, Vol.19: 1742-1748.
- Oliveira, J.F.S., Mendes, B., Lapa N., “*Resíduos: Gestão, Tratamento e sua Problemática em Portugal*”, Lidel - Edições Técnicas Lda., Lisboa, 2009.
- Parikka, M., “*Global biomass fuel resources*”, Biomass and Bioenergy, 2004, Vol.27: 613-620.
- Portaria nº209/2004 de 3 de Março. Diário da República nº53 Série 1-B. Ministérios da Economia, da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas, da Saúde e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. Lisboa
- Quaak, P., Knoef, H., Stassem, H., “*Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies*”, Washington D.C.: The International Bank for Reconstruction and Development / The World Bank, cop. 1999, 422.
- Raveendran, K., Ganesh, A., “*Heating value of biomass and biomass pyrolysis products*”, Fuel, 1996, Vol.75: 1715-1720.
- Rong, D., Horio, M., “*Behavior of particles and bubbles around immersed tubes in a fluidized bed at high temperature and pressure: a DEM simulation*”, International Journal of Multiphase Flow, 2001, Vol.27: 89-105.
- Ryabov, G.A., Litoun, D.S., Dik, E.P., “*Agglomeration of bed material influence on efficiency of biofuel fluidized bed boiler*”, Thermal Science, 2003, Vol.7: 5-16.

- Ryu, C., Yang, Y.B., Khor, A., Yates, N.E., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., "Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments – fuel type, equivalence ratio and particle size", *Fuel*, 2006, Vol.85: 1039-1046.
- Saxena, R.C., Adhikari, D.K., Goyal, H.B., "Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2009, Vol.13: 167-178.
- Scala, F., Chirone, R., "Characterization and Early Detection of Bed Agglomeration during the Fluidized Bed Combustion of Olive Husk", *Energy & Fuels*, 2006, Vol.20: 120-132.
- Scala, F., Chirone, R., "An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels", *Biomass & Bioenergy*, 2008, Vol.32: 252-266.
- Shao, J., Lee, D.H., Yan, R., Liu, M., Wang, X., Liang, D.T., White, T.J., Chen, H., "Agglomeration Characteristics of Sludge Combustion in a Bench-Scale Fluidized Bed Combustor", *Energy & Fuels*, 2007, Vol.21: 2608-2614.
- Sheng, C., Azevedo, J.L.T., "Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data", *Biomass & Bioenergy*, 2005, Vol.28: 499-507.
- Skrifvars, B.J., Backman, R., Hupa, M., "Characterization of sintering tendency of ten biomass ashes in FBC conditions by laboratory test and by phase equilibrium calculations", *Fuel Processing Technology*, 1998, Vol.56: 55-67.
- Skrifvars, B.J., Öhman, M., Nordin, A., Hupa, M., "Predicting bed agglomeration tendencies for biomass fuels fired in FBC boilers: A comparison of three different prediction methods", *Energy & Fuels*, 1999, Vol.13: 359-363.
- Skrifvars, B.J., Yrjas, P., Laurén, T., Kinni, J., Tran, H., Hupa, M., "The fouling behavior of rice husk ash in fluidized-bed combustion. 2. Pilot-scale and full-scale measurements", *Energy & Fuels*, 2005, Vol.19: 1512-1519.
- Speight, J., "Synthetic Fuels Handbook: properties, process and performance", New York: McGraw HILL, 2008, 433p.
- Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. Washington: APHA, 1995. 1042p.
- Steenari, B.M., Schelander, S., Lindqvist, O., "Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12MW CFB – a comparative study", *Fuel*, 1999, Vol.78: 249-258.
- Tarelho, L.A.C., "Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em Leito Fluidizado". Tese de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, 2001.
- Tarelho, L.A.C., "Tratamento Termoquímico de Resíduos – Módulo C", Operações de tratamento de resíduos – Apontamentos Teóricos, Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro, 2008.
- Thy, P., Esbensen, K.H., Jenkins, B.M., "On representative sampling and reliable chemical characterization in thermal biomass conversion studies", *Biomass & Bioenergy*, 2009, Vol.33: 1513-1519.
- Trimm, D.L., Beiro, H., Parker, S.J., "Comparison of digestion techniques in analyses for total metals in marine sediments", *Environmental Contamination and Toxicology*, 1998, Vol.60: 425-432.

- Vamvuka, D., Pitharoulis, M., Alevizos, G., Repouskou, E., Pentari, D., "Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed", *Renewable Energy*, 2009, Vol.34: 2662-2671.
- Vamvuka, D., Zografos, D., Alevizos, G., "Control Methods for Mitigating Biomass Ash-related Problems in Fluidized Beds", *Bioresource Technology*, 2008, Vol.99: 3534-3544.
- Van Ommen, R., "Monitoring fluidized bed hydrodynamics", PhD thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 2001.
- Visser, H.J.M., "The Influence of Fuel Composition on Agglomeration Behaviour in Fluidised-bed Combustion", ECN (Energy Research Centre of the Netherlands), report ECN-C-04-054, 2004.
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.U., Ogada, T., Siagi, Z., "Combustion of agricultural residues", *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, Vol.26: 1-27.
- Yang, Y.B., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., "Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviors of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds", *Fuel*, 2004, Vol.83: 1553-1562.
- Yang, W.C., "Fluidization, solids handling and processing: industrial applications", New Jersey: Noyes Publication, 1999, 866p.
- Yates, J.G., "Effects of temperature and pressure on gas-solid fluidization", *Chemical Engineering Science*, 1996, Vol.51: 167-205.
- Yin, C., Rosendahl, L.A., Kaer, K., "Grate-firing of Biomass for Heat and Power Production", *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, Vol.34: 725-754.
- Zevenhoven-Onderwater, M., Öhman, M., Skrifvars, B.J., Backman, R., Nordin, A., "Bed agglomeration characteristics of wood-derived fuels in FBC", *Energy & Fuels*, 2006, Vol.20: 818-824.
- Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.J., Hupa, M., "The ash chemistry in fluidized bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction", *Fuel*, 2001, Vol.80: 1489-1502.
- Zhang, L., Yu, D., Yao, H., Xu, M., Wang, Q., Ninomiya, Y., "Characterization of combustion-derived individual fine particulates by computer-controlled scanning electron microscopy", *AIChE*, 2009, Vol.55: 3005-3016.

Sites visitados:

http://www.notapositiva.com/trab_estudantes/trab_estudantes/eductecnol/eductecnol_trab/recurso_senergeticos.htm. Data de consulta dia 19 de Abril de 2010.

http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/energy/data/main_tables. Data de Consulta dia 19 de Abril de 2010

Anexo A – Procedimentos de análises

A1 – Tratamento das amostras dos leitos usados da combustão de biomassa por lixiviação com água (Metodologia adaptada de DIN 38414 – Parte A)

Aparato laboratorial e Reagentes:

- Aparelho de agitação e mistura;
- Balança com sensibilidade de pelo menos 1mg;
- Condutivímetro e medidor de pH;
- Frascos de plástico ou vidro com volume nominal de 1000mL;
- Proveta com sensibilidade de 10mL;
- Sistema de filtração;
- Água destilada.

Preparação da amostra:

- Amostra representativa de leito usado da combustão de biomassa.

Procedimento:

- Colocar 100g de amostra num frasco e pesar;
- Submergir em 1L de água destilada;
- Proceder à agitação durante o período de lixiviação (24h);
- Ao fim do período de lixiviação medir o pH e a condutividade eléctrica do eluato. Deixar sedimentar a fracção não dissolvida;
- Decantar o eluato, medindo o seu volume. Se após a decantação, ainda houver material não dissolvido, proceder a uma filtração. Tendo o cuidado de não lavar a amostra com água ou outro liquido no fim da filtração. Recolher o eluato num frasco com capacidade de 1L.
- Para os ensaios com períodos de lixiviação superiores a 24h, repetir o procedimento descrito nos pontos anteriores, com a alteração de a amostra de leito ser a resultante do ensaio anterior.

A2 – Determinação dos Elementos Principais: P, Ca, Mg, K e Na de Amostras de Lixiviado (CEN/TS 15290)

Aparato laboratorial:

- Banho de areia;
- Balões Erlenmeyers de 250mL;
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 15, 30 e 50mL;
- Balões volumétricos de 25, 50 e 100mL;
- Pipetas de Pasteur graduada;
- Espectrofotómetro

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

Reagentes

- Água destilada e bidestilada;
- Solução de HCl (1:1);
- Ácido Nítrico (HNO₃) concentrado e Ácido Clorídrico (HCl) concentrado
- Solução stock de: fosfato (100ppm), cálcio (1000ppm), potássio (1000ppm), magnésio (1000ppm) e sódio (1000ppm);
- Solução padrão de fosfato (2,5N)
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄ – 5N)
- Hidróxido de Sódio (NaOH – 5N)
- Solução de Tartarato de Antimónio e Potássio
- Solução de Molibdato de Amónia
- Ácido Ascórbico (0,1M)
- Indicador de Fenolftaleína
- Lantânio (1,5%)

Procedimento:

Digestão com ácido clorídrico e ácido nítrico para as amostras, brancos e padrões:

- Medir o volume de amostra necessário (Com amostras de baixa concentração usar 100mL e de alta concentração usar 50mL). Com os padrões usar 50mL para erlenmeyers de 250mL;
- Adicionar 1mL de HCl concentrado e 2mL de HNO₃ concentrado às amostras e padrões;
- Colocar no banho de areia e evaporar a cerca de 85°C (sem ferver) até reduzir o volume a cerca de 20mL. Demora pelo menos 2 horas;
- Cobrir com o vidro de relógio e digerir a 95°C (sem ferver) durante mais 30 minutos. Deve ficar cor clara;
- Deixar arrefecer e transferir quantitativamente para um balão de 50mL. Lavar o vidro de relógio e o erlenmeyer com água bidestilada. Perfazer com água bidestilada até à marca.

Preparação de um branco:

- Realizar um teste de branco, usando os mesmos procedimentos e métodos descritos anteriormente, mas omitindo a parcela de teste. Isto avalia ambos os índices dos elementos nos reagentes e a contaminação proveniente dos equipamentos e da atmosfera laboratorial. Esta contribuição não deverá ser quantitativamente significativa. Para a análise do fósforo o reagente deve ser água bidestilada, enquanto para os metais deve ser usado como reagente água ultrapura.

Métodos de Detecção:

- Determinação do conteúdo de Ca, Mg por espectrometria absorção atômica;
- Determinação do conteúdo de Na, K por espectrometria emissão atômica;
- Determinação do conteúdo de P pelo método de ácido ascórbico.

A2.1 – Método do Ácido Ascórbico (SM 4500-P E)

Aparato laboratorial:

- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 15, 30 e 50mL;
- Balões volumétricos de 25, 50 e 100mL;
- Pipetas de Pasteur graduada;

- Espectrofotómetro

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

Reagentes

- Água destilada e bidestilada;
- Solução de HCl (1:1);
- Solução stock de: fosfato (100ppm): Dissolver 439,4mg de KH_2PO_4 anidro (seco a 105°C durante 1h) em água bidestilada, preservar com 2mL de H_2SO_4 e diluir para 1000mL (1mL = $100,0\mu\text{g}$ de PO_4^{3-} - P);
- Solução padrão de fosfato (2,5N): Diluir 5mL de solução stock de fosfato em 200mL de água bidestilada (1m=5 μg de P);
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 – 5N): Diluir 70mL de H_2SO_4 concentrado em 500mL de água bidestilada;
- Hidróxido de Sódio (NaOH – 5N);
- Solução de Tartarato de Antimónio e Potássio (para 400 determinações): Dissolver 0,2743g de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ em 80mL de água bidestilada num balão volumétrico de 100mL e diluir até ao volume. Armazenar numa garrafa de vidro escuro;
- Solução de Molibdato de Amónia (para 400 determinações): Dissolver 10g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 250mL de água bidestilada. Armazenar numa garrafa de vidro escuro;
- Ácido Ascórbico (0,1N), para 80 determinações: Dissolver 1,76g de ácido ascórbico em 100mL de água bidestilada. Esta solução é estável uma semana a 4°C .
- Reagente Combinado: Num balão volumétrico de 100mL adicionar 50mL de H_2SO_4 (5N), 5mL de solução de Tartarato de Antimónio e Potássio, 15mL de Solução de Molibdato de Amónia e 30mL de solução de Ácido Ascórbico. Solução estável durante 4 horas.

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

- Indicador de Fenolftaleína

Procedimento:

-Prepara 25mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações, com o padrão fosfato 2,5ppm digerido:

Tabela Anexo A2.1- 1 – Gama de padrões utilizados na determinação do fósforo.

Padrão (mg/L)	Volume adicionado (mL)
0	0
0,05	0,5
0,1	1,0
0,2	2,0
0,5	5,0
1,0	10,0
1,5	15,0

- Preparação dos padrões: Colocar o volume pretendido, adicionar água bidestilada até meio do balão volumétrico, neutralizar e completar com água bidestilada até aos 25mL.

- Preparação das amostras e branco: Colocar 12,5mL das amostras digeridas ou branco num balão volumétrico, neutralizar e completar com água bidestilada até aos 25mL.

- Neutralização: Adicionar 1 gota de fenolfetaleína, neutralizar com NaOH (5N) até a solução ficar cor-de-rosa claro.

- Por fim, adicionar 2mL de reagente combinado e misturar cuidadosamente

- Passados 10minutos e não mais de 30minutos, ler a absorvância no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 880nm.

Cálculos:

Determinação das concentrações de fósforo com a construção da seguinte recta de calibração:

$$x = \frac{y - b}{m} \text{ (mg/L)}$$

Onde, y – leitura dada pelo espectrómetro (nm)

x – concentração em mg/L

A2.2 – Espectrometria de Absorção e Emissão Atómica

Aparato laboratorial:

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

Reagentes

- Água bidestilada;
- Ácido Nítrico (HNO_3) concentrado
- Água de diluição: Água ultra pura com 1,5mL de HNO_3 /L
- Solução stock de: cálcio (1000ppm), potássio (1000ppm), magnésio (1000ppm) e sódio (1000ppm);
- Lantânio (1,5%)

Procedimento:

Preparação do padrão combinado intermédio para determinação dos metais:

- Padrão combinado de Ca (20ppm), Mg(2ppm), K (10ppm), Na(10ppm): Colocar 20mL de Ca stock (1000ppm), 2mL Mg stock (1000ppm), 10mL K stock (1000ppm), 10mL Na stock (1000ppm) num balão volumétrico de 200mL, perfazer até à marca com água de diluição.
- Realizar o procedimento para a digestão do padrão descrito em A.2.

Preparação do padrão combinado Ca/ Mg e Na/K:

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

Tabela Anexo A2.2-1 – Gama de padrões utilizados na determinação dos metais Ca, Na, Mg e K.

	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Volume Pipetado [mL].	0	0,5	1	2	4	5	10
C _{Na} [mg/L]	0	0,5	1	2	4	5	10
C _K [mg/L]	0	0,5	1	2	4	5	10
C _{Ca} [mg/L]	0	1	2	4	8	10	20
C _{Mg} [mg/L]	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1	2

- Determinação das amostras e padrões por espectrometria de absorção e emissão atômica

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

Cálculos:

$$w_i = \frac{(c_i - c_{i,0}) \times V}{m} \times \frac{100}{(100 - M_{ad})}$$

Onde:

w_i – Concentração do elemento na amostra, em base seca, em mg/kg;

c_i – Concentração do elemento, na amostra digerida diluída, em mg/L;

$c_{i,0}$ - Concentração do elemento, na solução do branco, em mg/L;

V - Volume de diluição da solução da amostra digerida, em mL;

m - Massa de amostra usada, em g;

M_{ad} - Teor de humidade da amostra, em % m/m.

A3 – Método do eléctrodo de ião cloreto, utilizado nas amostras lixiviadas

Aparato laboratorial:

- Provetas de 10mL
- Erlenmeyers de 150mL.
- Balões volumétricos de 100 e 200mL e 1L;

- Balão Volumétrico de 2L
- Medidor de pH/mV
- Agitador magnético
- Eléctrodo do ião cloreto, Cat.No.Cl01501, com electrólito de enchimento.

Reagentes

- Água bidestilada para preparação das soluções e água destilada para lavagem do material;
- Electrólito, 10%KNO₃: Pesar 10g de nitrato de potássio, KNO₃, e adicionar a um balão volumétrico de 100mL, dissolver com água bidestilada. Por fim perfazer até à marca com água bidestilada.
- ISA, 5M NaNO₃: para prepara esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200mL com água bidestilada e adicionar 85g de nitrato de sódio, NaNO₃. Misturar depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca.
- - Padrão 1000ppm Cl⁻: encher com água bidestilada metade do balão volumétrico de 1000mL e adicionar 1,65g de NaCl previamente seco na estufa a 140°C. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca.

Procedimento:

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

Tabela Anexo A3-1 – Gama de padrões utilizados na determinação dos cloretos.

Padrão (mg/L)	Volume adicionado (mL)
1000	100
100	10
10	1
1	0,1
0,5	0,05
0,2	0,02

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

Cálculos:

- Determinação das concentrações de íão Cl^- com a construção da seguinte recta de calibração:

$$x = \frac{y - b}{m} \text{ (mg/L)}$$

Onde, y – leitura dada pelo eléctrodo em mV

x – log(concentração em ppm).

A4 – Determinação dos Elementos Principais: P, Ca, Mg, K e Na das Amostras após a lixiviação

Aparato laboratorial:

- Banho de areia;
- Balões Erlenmeyers de 250mL;
- Balança com sensibilidade de 0,001g
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 15, 30 e 50mL;
- Balões volumétricos de 25, 50 e 100mL;
- Pipetas de Pasteur graduada;
- Espectrofotómetro
- Sistema de filtração, com filtros de poros de 45µm.

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

Reagentes

- Água destilada e bidestilada;

- Solução de HCl (1:1);
- Ácido Nítrico (HNO₃) concentrado, Ácido Clorídrico (HCl) concentrado e Ácido Bórico (H₃BO₃) a 4%.
- Solução stock de: fosfato (100ppm), cálcio (1000ppm), potássio (1000ppm), magnésio (1000ppm) e sódio (1000ppm);
- Solução padrão de fosfato (2,5N)
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄ – 5N)
- Hidróxido de Sódio (NaOH – 5N)
- Solução de Tartarato de Antimónio e Potássio
- Solução de Molibdato de Amónia
- Ácido Ascórbico (0,1M)
- Indicador de Fenolftaleína
- Lantânio (1,5%)

Procedimento:

Digestão com ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido bórico para as amostras, brancos e padrões:

- Pesar uma amostra homogeneizada de 500mg numa balança com sensibilidade de 0,001g e colocá-la num tubo de teflon;
- Para os padrões e branco medir um volume de 25mL e colocá-lo em tubos de teflon;
- Adicionar 1mL de HCl concentrado e 2mL de HNO₃ concentrado às amostras e padrões e branco;
- Deixar durante 12 horas a reagir a frio e fechado, após este período colocar num banho de areia e aquecer de forma lenta até uma temperatura de 90 a 100°C, aberto. Manter esta temperatura até a redução significativa do volume e repetir a adição dos reagentes e manter até nova redução de volume.
- Ao fim deste tempo, deixar arrefecer um pouco e adicionar 5mL de HF, deixar digerir a frio por mais 12 horas. Ao fim deste tempo voltar a realizar um

aquecimento lento até atingir os 100°C, depois deixar digerir em aberto até quase à secura (cerca de 1mL).

- Adicionar 5mL de água bidestilada e voltar a digerir quase a secura. Repetir este processo 2 vezes.
- Deixar arrefecer amostra, padrões e branco e juntar 10mL de H₃BO₃ (4%)
- Por fim em certas amostra a digestão não é completa, por isso realiza-se uma filtração a vácuo, recuperando a solução para análise dos nutrientes.

Preparação de um branco:

- Realizar um teste de branco, usando os mesmos procedimentos e métodos descritos anteriormente, mas omitindo a parcela de teste. Isto avalia ambos os índices dos elementos nos reagentes e a contaminação proveniente dos equipamentos e da atmosfera laboratorial. Esta contribuição não deverá ser quantitativamente significativa. Para a análise do fósforo o reagente deve ser água bidestilada, enquanto para os metais deve ser usado como reagente água ultrapura.

Métodos de Detecção:

- Determinação do conteúdo de Ca, Mg por espectrometria absorção atômica;
- Determinação do conteúdo de Na, K por espectrometria emissão atômica;
- Determinação do conteúdo de P pelo método do ácido ascórbico.

Estes métodos encontram-se descritos no Anexo A2, com a diferença de na determinação do cálcio e magnésio foi necessário juntar 1mL de HCl, para além do lantânio, a sua justificação encontra-se descrita em e).

Anexo B – Dados dos caudais em condições de referência e condições actuais e determinação da velocidade de fluidização

Determinação das velocidades superficiais para cada ΔP , a partir dos caudais actuais de ar primário, para cada posição do flutuador na escala do rotâmetro.

Pela equação da curva de calibração do rotâmetro (Figura 4-5) obteve-se o caudal volumétrico para cada posição, nas condições de referência. Através da equação dos gases perfeitos foi possível determinar os caudais nas condições actuais:

$$Q_{s,PTN} * \frac{P_{PTN}}{T_{PTN}} = Q_{s,actual} * \frac{P_{actual}}{T_{actual}} \quad \text{Eq. Anexo B- 1}$$

A determinação dos caudais actuais permitiu determinar as velocidades superficiais, para cada ΔP (Eq. Anexo B- 2), obtendo-se os valores apresentados na

Tabela Anexo B-1 e Tabela Anexo B-2

$$u \text{ (cm. s}^{-1}\text{)} = \frac{Q \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}}{S \text{ (cm}^2\text{)}} \quad \text{Eq. Anexo B- 2}$$

Tabela Anexo B-1 - Determinação da velocidade mínima de fluidização para o ensaio de combustão de casca de Eucalipto.

h (div)	Q _s (IPTN/min)	Q _s (lactuais/min)	u (cm/s)
10	32,1	124,7	4,2
20	46,7	181,6	6,2
30	61,3	238,5	8,1
40	75,9	295,4	10,0
50	90,6	352,2	12,0
60	105,2	409,1	13,9
70	119,8	466,0	15,8
80	134,5	522,9	17,8
100	163,7	636,7	21,6
120	193,0	750,5	25,5
140	222,2	864,3	29,3

Tabela Anexo B-2 - Determinação da velocidade mínima de fluidização para o ensaio de combustão de casca de eucalipto.

h (div)	Qs (IPTN/min)	Qs (lactuais/min)	u (cm/s)
10	32,1	104,2	3,5
20	46,7	151,8	5,2
30	61,3	199,4	6,8
40	75,9	247,0	8,4
50	90,6	294,5	10,0
60	105,2	342,1	11,6
70	119,8	389,7	13,2
80	134,5	437,2	14,8
90	149,1	484,8	16,5
100	163,7	532,4	18,1
110	178,3	580,0	19,7
120	193,0	627,5	21,3
130	207,6	675,1	22,9
140	222,2	722,7	24,5
150	236,9	770,3	26,2

Anexo C – Curvas de calibração e resultados obtidos para as concentrações de nutrientes das amostras resultantes do tratamento de lixiviação.

C1 – Curvas de calibração e resultados para a massa removida dos nutrientes nas amostras líquidas provenientes da lixiviação.

As Tabela Anexo C-1, Tabela Anexo C-2 e Tabela Anexo C-3 apresentam as curvas de calibração preparadas para a determinação das massas removidas durante o tratamento por lixiviação com água.

Tabela Anexo C-1 - Curvas de calibração para a análise de cloretos pelo método de eléctrodo selectivo, para os padrões.

Nutriente	Calibração	Concentração (mg/L)	Potencial (mV)	Recta de Calibração
Cloretos	Calibração 1	0,5	283	$P (mV) = -48,047 \log[C (mg/L)] + 266,96$ $R^2 = 0,9947$
		1	261	
		10	223	
		100	175,4	
		1000	118,6	

Tabela Anexo C-2 - Curvas de calibração para a análise do fósforo, cálcio e magnésio, para os padrões.

Nutrientes	Calibração	Padrões (mg/L)	Absorvância	Curvas de Calibração
Fósforo	Calibração 1	0,0	0,000	$Abs = -28,028C \left(\frac{mg}{L}\right)^2 + 9,9574C \left(\frac{mg}{L}\right) + 0,0141$ $R^2 = 0,9975$
		0,005	0,071	
		0,01	0,098	
		0,03	0,321	
		0,05	0,437	
		0,1	0,718	
		0,2	0,887	
	Calibração 2	0,0	0,000	$Abs = 14,2C(mg/L) + 8E - 18$ $R^2 = 1$
		0,005	0,071	
Cálcio	Calibração 1	0,0	0,180	$Abs = 0,0499C(mg/L) + 0,1722$ $R^2 = 0,9935$
		1	0,213	
		2	0,239	
		4	0,375	
		8	0,628	
		10	0,658	
		20	1,156	
Magnésio	Calibração 1	0,0	0,017	$Abs = -0,8243C(mg/L)^2 + 2,6179C(mg/L) + 0,1738$ $R^2 = 0,9841$
		0,11	0,498	
		0,2	0,737	
		0,4	1,173	
		0,8	1,773	
		1	1,843	
		2	2,134	

Tabela Anexo C-3 - Curvas de calibração para a análise do potássio e sódio, para os padrões.

Nutrientes	Calibração	Padrões (mg/L)	Absorvância	Curvas de Calibração			
Potássio	Calibração 1	0,0	3528	$Int = -201,69C(ppm)^2 + 4307,3C(ppm) + 4911,9$ $R^2 = 0,9883$			
		0,5	7418				
		1	9718				
		2	13841				
		4	19005				
		5	20291				
		10	28028				
	Calibração 2	0,5	7069	$Int = -370,85C(ppm)^2 + 7273,6C(ppm) + 4034,5$ $R^2 = 0,9972$			
		2	17899				
		4	27623				
		5	30305				
		10	39793				
		Sódio	Calibração 1		0,5	7245	$Int = -171,1C(ppm)^2 + 4256,1C(ppm) + 6246,7$ $R^2 = 0,9901$
					1	11900	
2	13658						
5	23158						
Calibração 2	10		31724	$Int = -181,34C(ppm)^2 + 3834,7C(ppm) + 7069$ $R^2 = 0,9956$			
	0,0		7616				
	0,5		8337				
		1	10321				
		2	14653				
		4	19100				
		5	21949				
		10	27267				

No caso do fósforo, foi necessária a preparação de duas curvas de calibração, pois a primeira curva não permitia a determinação da massa removida de fósforo, para as amostras próximas dos padrões de menor concentração. Em alguns dos outros elementos foi necessária a preparação de duas curvas, porque as amostras não foram analisadas todas ao mesmo tempo. E sempre que se faz uma análise no

espectrofotômetro, ocorre a limpeza da célula e um ajuste no atomizador (na quantidade de amostra amostrada), sendo por isso necessário, a preparação de uma nova calibração com os padrões.

C2 – Curvas de calibração e resultados para a massa remanescente dos nutrientes nas amostras de leito usado após a lixiviação.

As apresentam as curvas de calibração preparadas para a determinação das massas removidas durante o tratamento por lixiviação com água.

Tabela Anexo C-4 - Curvas de calibração para a análise do potássio e sódio, para os padrões.

Nutrientes	Calibração	Padrões (mg/L)	Absorvância	Curvas de Calibração
Potássio	Calibração 1	0,5	7069	$Int = -370,85C(ppm)^2 + 7273,6C(ppm) + 4034,5$ $R^2 = 0,9972$
		2	17899	
		4	27623	
		5	30305	
		10	39793	
Sódio	Calibração 1	0,5	8149	$Int = -282,18C(ppm)^2 + 5311,5C(ppm) + 664,7$ $R^2 = 0,9872$
		1	13446	
		2	15492	
		5	26173	
		10	31572	
	Calibração 2	0,5	7245	$Int = -171,1C(ppm)^2 + 4256,1C(ppm) + 6246,7$ $R^2 = 0,9901$
		1	11900	
		2	13658	
		5	23158	
		10	31724	

Tabela Anexo C-5 - Curvas de calibração para a análise do fósforo, cálcio e magnésio, para os padrões.

Nutrientes	Calibração	Padrões (mg/L)	Absorvância	Curvas de Calibração
Fósforo	Calibração 1	0,1	0,340	$Abs = -0,3845C \left(\frac{mg}{L}\right)^2 + 1,0257C \left(\frac{mg}{L}\right) + 0,2334$ $R^2 = 0,9986$
		0,2	0,409	
		0,5	0,666	
		1,0	0,870	
		1,5	0,908	
Cálcio	Calibração 1	1	0,032	$Abs = 0,0081C(mg/L) + 0,0284$ $R^2 = 0,992$
		2	0,040	
		4	0,069	
		8	0,097	
		10	0,108	
	Calibração 2	2	0,079	$Abs = 0,0007C(mg/L) + 0,069$ $R^2 = 0,9956$
		4	0,102	
		8	0,124	
		10	0,140	
		20	0,209	
Magnésio	Calibração 1	0,1	0,252	$Abs = -0,2396C(mg/L)^2 + 1,3364C(mg/L) + 0,1226$ $R^2 = 0,9957$
		0,2	0,356	
		0,4	0,637	
		0,8	0,981	
		1	1,249	
	Calibração 1	2	1,837	$Abs = -0,2555C(mg/L)^2 + 1,3044C(mg/L) + 0,105$ $R^2 = 0,9945$
		0,1	0,210	
		0,2	0,332	
		0,4	0,662	
		1,0	1,118	
2,0	1,698			

Em alguns dos outros elementos foi necessária a preparação de duas curvas, porque as amostras não foram analisadas todas ao mesmo tempo. E sempre que se faz uma

análise no espectrofotómetro, ocorre a limpeza da célula e um ajuste no atomizador (na quantidade de amostra amostrada), sendo por isso necessário, a preparação de uma nova calibração com os padrões.

C3 – Resultados para a concentração de cloretos nas amostras líquidas provenientes da lixiviação.

Tabela Anexo C-6 – Massa removida dos nutrientes nas amostras de água de lixiviação dos leitões usados.

	Ca (mg/g de leite)	Mg (mg/g de leite)	Na (mg/g de leite) ⁽²⁾	K (mg/g de leite)	P (mg/g de leite)	Cl ⁻ (mg/g de leite)
CEP1.1	0,04974	0,02364	0,03816	0,04041	0,00000	0,34487
CEP2.1	0,16724	0,07394	0,06913	0,08182	0,00018	0,05332
CEP3.1	0,55713	0,14873	0,07637	0,06599	0,00092	0,11437
CEP4.1	0,59447	0,18372	0,10971	0,07962	0,00133	0,10420
CEP5.1	0,42710	0,00925	0,07770	0,11787	0,00003	0,24599
CEP6.1	5,03321	0,00173	0,83208	1,26212	0,00001 ⁽²⁾	9,99361
CA1.1	0,09713	0,01688	0,03113	0,03369	0,00055	0,03800
CA2.1	0,12661	0,02313	0,03148	0,05020	0,00090	0,06768
CA3.1	0,14748	0,03052	0,04605	0,06612	0,00109	0,05608
CA4.1	0,16131	0,04105	0,05583	0,07020	0,00140	0,04821
CA6.1	4,91101	0,00535	1,40724 ⁽¹⁾	1,28881 ⁽²⁾	0,00001 ⁽²⁾	0,71158
L1.1	1,34810	0,00383	1,00165	0,23382	0,00021	0,08208
L2.1	1,68198	0,00511	0,49748	0,23111	0,00006	0,10447
L3.1	2,45356	0,01012	1,13460	0,24550	0,00020	0,08637
L4.1	2,32671	0,02588	2,55410	0,23414	0,00087	0,09951
L5.1	0,08624	0,00010	4,03525	4,11984 ⁽²⁾	0,00004	4,91802
L6.1	8,27531	0,00211	8,75557	8,51790	0,00001 ⁽²⁾	6,20094

⁽²⁾ – Calibração 2; as restantes foram determinadas pela calibração 1

* única amostra da análise de sódio com a calibração 1

Tabela Anexo C-7 – Massa remanescente dos nutrientes existentes nas amostras de leite usado após a lixiviação.

	Ca (mg/g de leite)	Mg (mg/g de leite)	Na (mg/g de leite)	K (mg/g de leite)	P (mg/g de leite)
CEP1	7,8620	0,2492	1,5177	5,6680	0,0379
CEP2	1,7136	0,6765 ⁽²⁾	1,7957	6,6952	0,0224
CEP3	4,5051	0,7799	1,6959	5,1157	0,0377
CEP4	2,3121	0,7534	2,1070	6,7588	0,0304
CEP5	57,1955	1,9141	0,8182	3,9929	0,1104
CEP6	92,9974	2,7571 ⁽²⁾	2,1397	12,1330	0,0834
CA1	3,1794	0,1699	1,4442	11,3226	0,0257
CA2	2,5400	0,1742	1,9820	9,8022	0,0354
CA3	2,6096	0,1763	2,2756	10,9459	0,0246
CA4	2,9878	0,1631	2,1970	11,4222	0,0356
CA6	33,7249	2,3063	1,4934	10,9440	0,0958
L1	23,4661	1,1338	2,5379	6,2515	0,0485
L2	18,9053	1,1394	2,9319	7,3922	0,0655
L3	13,1849	0,8724	1,9945	8,0265	0,0597
L4	15,5014	1,0846	2,4147	10,2777	0,0678
L5	779,8715 ⁽²⁾	9,5637	3,5445 ⁽²⁾	4,7620	0,1135
L6	787,1160 ⁽²⁾	9,0641	2,9557	8,5636	0,0482

(2) – Calibração 2; as restantes foram determinadas pela calibração 1