



Aproveitamento energético de biomassa num gasificador de leito fluidizado

SARA RAQUEL MOREIRA CONDE RODRIGUES

Novembro de 2016

*Aproveitamento energético de biomassa num
gasificador de leito fluidizado*

Sara Raquel Moreira Conde Rodrigues

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia Química

Ramo: Otimização Energética na Indústria Química

Orientação:

Professora Doutora Rosa Pilão (DEQ-ISEP)

Coorientação:

Professora Doutora Paula Neto (DEQ-ISEP)

Novembro de 2016

Aos meus queridos pais.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à investigadora do centro de inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), Ana Almeida, a disponibilidade permanente, paciência, colaboração e forma como me soube orientar em toda as fases experimentais do trabalho. Ainda agradeço por todo apoio prestado e por todos os conhecimentos transmitidos em todas as fases que levaram à concretização deste trabalho.

Agradeço à Engenheira Rosa Pilão, a ajuda a nível experimental e científico que sempre me disponibilizou.

Agradeço à Engenheira Paula Neto por todo o apoio e sugestões essenciais para a elaboração desta dissertação com ajuda de fontes bibliográficas.

Agradeço aos meus pais pela oportunidade e todo apoio que me confortou nesta última fase académica.

Agradeço aos amigos pelo incentivo dado para concluir esta dissertação.

Resumo

A indústria baseada na biomassa está a iniciar uma nova revolução que, se planeada apropriadamente, pode levar a uma nova era de desenvolvimento global sustentável. A conversão termoquímica de biomassa, através do processo de gasificação, pode ser vista como uma oportunidade de produzir gás de síntese limpo com baixo impacto ambiental. Deste modo a gasificação de biomassa é uma das tecnologias que tem sido apontada como possibilidade para o aproveitamento energético de resíduos orgânicos de diferentes origens.

Neste sentido, esta dissertação busca divulgar o conceito de energia renovável a partir do processo de gasificação de biomassa, caracterizando os resíduos da cortiça, e determinado o potencial energético do gás produzido durante gasificação deste resíduo.

O trabalho consistiu no estudo da gasificação da cortiça, usando ar como agente gasificante. Foi avaliada a influência de certos parâmetros na qualidade de gás produzido, como: caudal de ar alimentado ao reator, temperatura do leito do reator e massa de amostra a tratar. A influência da carga de cortiça (2 a 7 gramas) e do caudal de ar (0,25 e 0,33 kg/h), foi avaliada a uma temperatura do leito de 850°C. Para o caudal de 0,33 kg/h de ar e uma carga de 2 gramas de cortiça, estudou-se a influência da temperatura do leito, entre 782 – 900°C.

Este estudo foi importante e teve como principais objetivos: avaliar a composição do gás de produção obtido e os parâmetros de gasificação, como a percentagem de conversão de carbono, o rendimento de gás seco, a eficiência de gás frio e o poder calorífico superior do gás produzido.

Os ensaios foram realizados num reator de leito fluidizado com ar, usando areia como enchimento, em regime semi-batch e aquecido por uma resistência elétrica de potência de 3 kW. As amostras de gás de produção recolhidas foram analisadas por cromatografia gasosa com detetor de condutividade térmica. Os compostos analisados e quantificados no gás foram: H₂, N₂, CO, CH₄ e CO₂.

O aumento da carga de cortiça e do caudal de ar resultam numa diminuição dos parâmetros que caracterizam a gasificação, à exceção do poder calorífico superior do gás. Os valores mais elevados obtidos foram a um caudal de 0,33 kg/h, à exceção do poder calorífico que foi favorecido pelo caudal de 0,25 kg/h, na gama de massas estudadas. Obteve-se valores elevados de eficiência de conversão do carbono, para o caudal de 0,33 kg/h de ar, na casa dos 86% e para o rendimento de gás seco os valores obtidos foram de cerca de 2,39 Nm³/kg. No parâmetro da eficiência de gás frio, obteve-se valores na casa dos

63%, para o mesmo caudal que os anteriores. Por fim, os valores obtidos do poder calorífico superior do gás de produção foram cerca de 5,96 Nm³/kg, para o caudal de ar menor.

Relativamente à influência da temperatura, pode-se concluir que esta variável tem um papel predominante no processo de gasificação. Todos os parâmetros revelaram um aumento com o aumento da temperatura. A partir da temperatura de 850°C, todos os parâmetros apresentam uma ligeira diminuição, à exceção do rendimento de gás seco que se manteve praticamente constante.

Os resultados obtidos deste trabalho permitiram concluir que a cortiça é uma fonte energética de biomassa viável em processos de gasificação.

Palavras-chave: biomassa, gasificação, leito fluidizado, gás de síntese.

Abstrat

Biomass industry is beginning a new revolution step and, if properly planned, it can lead to a new sustainable era of global development. The thermochemical conversion of biomass via gasification processes can be seen as an opportunity to produce clean syngas with a low environmental impact. Thus, biomass gasification is a technology that has been identified as an option for energetic valorisation of organic residues from different processes.

This work aims to disseminate the concept of renewable energy from biomass gasification processes. Cork particles were characterized and the high heating value of producer gas was also determined.

Cork particles gasification was studied using air as oxidizing agent and it was also determined the influence of some parameters in producer gas quality such as: air flow rate, bed temperature and biomass load. The effect of cork particles load (2 – 7 g) and the effect of air flow rate (0.25 and 0.33 kg/h) on gasification performance were performed at a bed temperature of 850°C. It was also studied the effect of bed temperature on cork gasification process, between 782 – 900°C, using a fixed air flow rate of 0.33 kg/h and a biomass load of 2 g.

This was an important study and the main goals were: to evaluate producer gas composition and to assess gasification parameters such as carbon conversion efficiency, dry gas yield, cold gas efficiency and the high heating value of producer gas.

The assays were performed in a semi-batch fluidised bed reactor using air as oxidizing agent and sand particles as bed material. The heating was performed with an electrical resistance of 3 kW. The producer gas samples were analysed by a gas chromatograph fitted with a thermal conductivity detector. The gases detected and quantified in the gasification process were H₂, N₂, CO, CH₄ and CO₂.

It was found that increasing biomass load and air flow rate lead to a decrease of all parameters which assess the gasification performance, with the exception of producer gas high heating value. The highest values were obtained at an air flow rate of 0.33 kg/h except, once again, for high heating value that was favoured by 0.25 kg/h of air, in the range of studied biomass loads. Regarding to carbon conversion efficiency, it was obtained values of 86 % using 0.33 kg/h of air flow rate and values of 2.39 Nm³/kg for dry gas yield. Besides, using the same mentioned air flow rate, in cold gas efficiency it was obtained values of 63%. Contrarily, it was found the highest value for HHV of producer gas, about 5.96 Nm³/kg, at an air flow rate of 0.25 kg/h.

Concerning to the effect of bed temperature on gasification performance, it was found that this variable had a predominant role in gasification process. All parameters showed an

increase with the temperature rise. However, from 850°C all parameters showed a slight decrease, except for dry gas yield which values had remained constant.

The results showed that cork residues are a viable energy source for gasification processes.

Keywords: biomass, gasification, fluidised bed, syngas.

Índice

1. Introdução	- 1 -
1.1. Enquadramento: A situação energética atual	- 1 -
1.2. Aproveitamento Energético da Biomassa.....	- 5 -
1.4. Características da Biomassa	- 10 -
1.5. Biomassa em estudo: Cortiça.....	- 13 -
1.6. Organização da dissertação	- 15 -
2. ESTADO DA ARTE	- 17 -
2.1. Fontes de Conversão: Métodos Termoquímicos.....	- 17 -
2.2. Histórico da Gasificação.....	- 19 -
2.3. Princípios de Gasificação: Reações Químicas do Processo.....	- 20 -
2.4. Determinação dos parâmetros do processo de Gasificação.....	- 23 -
2.5. Tecnologias de Gasificação.....	- 24 -
2.6. Influência dos parâmetros operacionais no gás produzido.....	- 31 -
2.7. Métodos de análise: Cromatografia Gasosa -TCD	- 42 -
3. Instalação Experimental	- 44 -
3.1. Procedimento Experimental.....	- 51 -
3.2. Condições operatórias.....	- 52 -
3.2.1. <i>Análise da influência da carga de biomassa e do caudal de ar.....</i>	- 52 -
3.2.2. <i>Análise da influência da temperatura do Leito: $782^{\circ}\text{C} < T_L < 900^{\circ}\text{C}$.....</i>	- 52 -
4. Resultados e discussão.....	- 53 -
4.1. Evolução da composição do gás de produção ao longo do tempo	- 53 -
4.2. Influência da carga de biomassa e do caudal de ar.....	- 54 -
4.2.1. <i>Influência da massa de cortiça na evolução da composição dos gases, H_2 CO e CH_4, ao longo do tempo.</i>	- 54 -
4.2.2. <i>Evolução da composição média do gás de produção</i>	- 56 -
4.2.3. <i>Estudo dos parâmetros de gasificação</i>	- 57 -
4.3. Influência da Temperatura do Leito	- 61 -
4.3.1. <i>Influência da temperatura na evolução da composição dos gases, H_2 CO e CH_4, ao longo do tempo.</i>	- 62 -
4.3.2. <i>Evolução da composição média do gás de produção</i>	- 64 -
4.3.3. <i>Estudo dos parâmetros de gasificação</i>	- 65 -
5. Conclusões e Sugestões futuras	- 70 -
6. Lista de Referências.....	- 72 -
Anexo A - Calibração dos aparelhos de medida	- 76 -

Anexo B- Exemplos de cálculos para um ensaio típico..... - 79 -

Anexo C- Cálculo da velocidade mínima de fluidização e velocidade terminal para os dois caudais de ar estudados. - 83 -

Índice de Figuras

Figura 1. 1: Evolução do consumo de energia primária por fonte energética (IEA, 2012)...	3 -
Figura 1. 2: Consumo de energia final por sector (IEA, 2012).....	3 -
Figura 1. 3: Dependência energética, entre 2005-2012 (APA, 2013).....	4 -
Figura 2. 1: Processos de conversão térmica e produtos finais (Belgiorno et al, 2003).....	19 -
Figura 2. 2: Gasificador de contracorrente- Updraft (McKendry, 2002).....	25 -
Figura 2. 3: Gasificador de concorrente - Downdraft (McKendry, 2002).....	26 -
Figura 2. 4: Gasificador de fluxo cruzado – Crossdraft (Olofsson, 2005).....	26 -
Figura 2. 5: Regimes de fluidização (adaptado de Radovanovic, 1986): (a) leito fixo; (b) fluidização borbulhante; (d) transporte pneumático - fluidização circulante (Bessa, 2001).	28 -
Figura 2. 6: Gasificador de leito fluidizado borbulhante (Olofsson, 2005).....	29 -
Figura 2. 7: Gasificador de leito fluidizado circulante (Olofsson, 2005).....	30 -
Figura 2. 8: Efeito da razão de equivalência na composição do gás. Taxa de alimentação: 0,512 kg/h; Temperatura:800°C; taxa de vapor:0,8 kg/h; caudal de ar: 0,5 a 0,7 Nm ³ /h (Lv et al, 2004).....	32 -
Figura 2. 9: Variação da Temperatura do leito em relação ao ER (Paasen, 2004).....	34 -
Figura 2. 10: Influência da ER na composição volumétrica percentual do gás obtido (Aguiar, 2003).....	34 -
Figura 2. 11: Influência da ER no desempenho do reator (Lora, 2004).....	35 -
Figura 2. 12: Influência da ER no poder calorífico do gás (Lora,2004).....	35 -
Figura 2. 13: Efeito da temperatura na composição do gás.....	36 -
Figura 3. 1: Esquema instalação experimental presente no laboratório CIETI do ISEP.	45 -
Figura 3. 2: Fotografia da instalação experimental com a respetiva legenda presente no laboratório CIETI do ISEP.....	46 -
Figura 3. 3: Fotografia do rotâmetro da instalação.	48 -
Figura 3. 4: Distribuidor.	49 -
Figura 3. 5: Medidor de Pressão no Leito.....	49 -
Figura 3. 6: Transdutor de pressão.	49 -
Figura 3. 7: Localização do Termopar tipo K no reator.	50 -
Figura 4. 1: Composição do gás produzido vs tempo.	54 -
Figura 4. 2: Influência da massa de cortiça na produção de H ₂	55 -
Figura 4. 3: Influência da massa de cortiça na produção de CO.....	55 -
Figura 4. 4: Influência da massa de cortiça na produção de CH ₄	55 -
Figura 4. 5: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) na composição média do gás produzido, para um caudal de ar: 0,25 kg/h.	56 -
Figura 4. 6: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) na composição média do gás produzido, para um caudal de ar: 0,33 kg/h.	57 -
Figura 4. 7: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) na Eficiência de conversão do carbono.....	58 -
Figura 4. 8: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) no Rendimento do gás seco.	59 -

Figura 4. 9: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) na Eficiência do gás frio....	- 60 -
Figura 4. 10: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) no Poder calorífico do gás.	- 61 -
Figura 4. 11: Influência da Temperatura na produção de H ₂	- 62 -
Figura 4. 12: Influência da Temperatura na produção de CO.	- 63 -
Figura 4. 13: Influência da Temperatura na produção de CH ₄	- 63 -
Figura 4. 14: Influência da Temperatura do leito na composição média do gás produzido. -	64 -
Figura 4. 15: Efeito da Temperatura na Eficiência de conversão do carbono.	- 66 -
Figura 4. 16: Efeito da Temperatura no Rendimento do gás seco.	- 66 -
Figura 4. 17: Efeito da Temperatura no Poder calorífico do gás.	- 67 -
Figura 4. 18: Efeito da Temperatura na Eficiência do gás frio.	- 68 -
Figura A. 1: Curva de calibração do rotâmetro para a medição do caudal de ar à P= 1 barg e T=20°C.	- 75 -
Figura A. 2: Curva de calibração do transdutor de pressão (Adaptado: Pimenta,2007).	- 76 -
Figura A. 3: Cromatograma típico obtido por GC-TCD para análise quantitativa e qualitativa dos compostos presentes no gás produzido.	- 76 -

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1: Comparação de reatores de leito fixo (adaptado de Basu, 2006; Knoef, 2005; Knoef, 2009).....	- 27 -
Tabela 2. 2: Características da alimentação para diferentes tipos de reatores de leito fluidizado (adaptado de Knoef et al, 2005).....	- 30 -
Tabela 2. 3: Resultados experimentais do efeito da razão de equivalência nos parâmetros de gasificação (Caudal de Biomassa: 0,512 kg/h; tamanho das partículas da biomassa: 0,3-0,45 mm; reator temperatura: 800°C; taxa de vapor: 0,8 kg/h, adaptado de Lv et al, 2004).	- 33 -
Tabela 2. 4: Vantagens e desvantagens de três tipos de agentes de gasificação. (Adaptado: Wang et al, 2008 (Tijmensen, 2000).	- 38 -
Tabela 2. 5: Influência do agente oxidante e da pressão de operação na qualidade do gás obtido (adaptado de Lora et al, 2003).	- 38 -
Tabela 2. 6: Influência do tipo agente de gasificação e do tipo de gasificador na composição final do gás obtido (adaptado de Couto et al, 2013).	- 39 -
Tabela 2. 7: Parâmetros da gasificação obtidos para três razões ar/combustível diferentes (adaptado de Almeida, 2015).	- 41 -
Tabela 2. 8: Parâmetros da gasificação obtidos para três carga de biomassa diferentes (adaptado de Almeida, 2015).	- 41 -

Tabela 3. 1: Caracterização das partículas de cortiça (Adaptado: Almeida, 2014).	- 47 -
--	--------

Anexos

Tabela A. 1: Tempos de retenção e retas de calibração para cada composto em estudo. -	77 -
Tabela B. 1: Composições volumétrica do H ₂ em cada tempo de amostragem.	- 78 -
Tabela B. 2: Massas volúmicas de cada composto, a 20°C.....	- 79 -
Tabela B.2. 1: Moles de gás para cada tempo de amostragem.	- 79 -
Tabela B.3. 1: Cálculo do volume de gás produzido.	- 80 -
Tabela C. 1: Resultados obtidos através das correlações anteriore	- 83 -

Lista de Siglas

AIE	Agência Internacional de Energia
APA	Agência Portuguesa Ambiental
BFB	Gasificador de leito fluidizado borbulhante
CFB	Gasificador de leito fluidizado circulante
CIETI	Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial
EDP	Energias de Portugal
ER	Razão de Equivalência
FER	Fontes de Energia Renováveis
PTN	Condições normais de pressão e temperatura
V	Válvula

Lista de símbolos

Símbolo	Descrição	Unidades
A_{esc}	Área de secção reta da coluna	m^2
Ar	Número de Arquimedes	m^2
$(A/C)_{est}$	(caudal mássico de ar/caudal mássico de biomassa) _{estequiométrico}	-
(A/C)	(caudal mássico de ar/caudal mássico de biomassa)	-
C_D	Coeficiente de arrasto	-
d_{eq}	Diâmetro equivalente	m
d_p	Diâmetro médio das partículas	m
g	Aceleração da gravidade	m/s^2
M_{ar}	Massa molecular do ar	kg/kmol
R	Constante dos gases perfeitos	J/(kg mol k)
Re_{mf}	Número de Reynolds mínimo de fluidização	-
Re_p	Número de Reynolds da partícula	-
T	Temperatura do Leito	$^{\circ}C$
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	m/s
U_o	Velocidade superficial do gás	m/s
U_t	Velocidade terminal das partículas	m/s
Y	Rendimento do gás seco	Nm^3/kg
y_{H_2}	Composição volumétrica de Hidrogénio	%(v/v)
V_g	Volume de gás produzido	m^3
$PCS_{gás}$	Poder calorífico do gás superior	MJ/Nm^3
Q_{ar}	Caudal de ar	kg/h
\dot{m}_{ar}	Caudal mássico	kg/h
m_c	Massa de cortiça	g
$n_{gás}$	Número de moles do gás produzido	kmol

Letras gregas

μ_g	Viscosidade dinâmica do gás	Pa.s
ε_{mf}	Porosidade mínima de fluidização	-
ρ_g	Massa volúmica do gás	kg/m ³
ρ_{ar}	Massa volúmica do ar	kg/m ³
ρ_p	Massa volúmica das partículas	kg/m ³
η_c	Eficiência de conversão de carbono	%
η_g	Eficiência do gás frio produzido	%
ΔH°	Variação de entalpia	kJ/kg

1. Introdução

1.1. Enquadramento: A situação energética atual

Até ao início do XIX a população mundial recorreu aos recursos renováveis, com por exemplo à biomassa, para o aquecimento ambiental e até para a confeção de alimentos necessários à sua sobrevivência.

Com a revolução industrial, esta situação mudou devido ao desenvolvimento da indústria petroquímica. As necessidades energéticas aumentaram exponencialmente, uma vez que já não eram apenas os setores doméstico e agrícola a precisar de energia. O aparecimento dos combustíveis fósseis, carvão, petróleo e o gás natural, tinham a vantagem da fácil utilização e principalmente o facto de serem formas mais concentradas de energia. A disponibilidade crescente de energia fóssil permitiu um enorme crescimento na economia mundial.

Todavia, as “crises do petróleo” que se refletiram na década de 70, resultantes de uma excedente procura de petróleo, abalou profundamente a estrutura energética vigente nos países economicamente desenvolvidos. Segundo alguns autores, prevê-se futuramente que todas as reservas de combustíveis fósseis acabem por se esgotar devido ao seu consumo excessivo. Deste modo, a energia passou a ser um bem escasso aos olhos de todos, ou pelo menos, não infindável. Como consequência, houve a necessidade de incrementar políticas de modo aproveitar os recursos energéticos de forma racional, e de desenvolver tecnologias de produção de energia a partir das diversas fontes renováveis e limpas. Desta maneira podem ser cumpridos, objetivos previamente definidos para reduzir fontes não renováveis (Moita, 2010).

Na atualidade é notório que a energia é fundamental no incremento e desenvolvimento da sociedade, principalmente a energia sob a forma elétrica que passou a ser um bem de primeira necessidade. Sucintamente, a crise energética emergiu da utilização crescente de matérias-primas, associada ao aumento populacional que consequentemente levou ao consumo ininterrupto de energia, criando sem margem de dúvida, a convergência para uma maior necessidade de recursos energéticos.

Os combustíveis fósseis, a dependência energética e as consequentes alterações climáticas são três vertentes primordiais no que diz respeito ao consumo de energia. Os combustíveis fósseis são globalmente a principal fonte geradora de energia traduzindo-se em mais de três quartos do total do consumo mundial de energia primária. Sendo desta forma imprescindíveis para fazer face não só a necessidades industriais, mas também

domésticas. Por outro lado, é notório a grande dependência energética, dos países desenvolvidos, devido ao estilo e qualidade de vida serem maioritariamente, sustentados por combustíveis fósseis e cuja utilização se encontra em todos os setores da sociedade. Esta dependência originou consumos energéticos bastante elevados, essencialmente em processos de combustão para produção de calor, vapor ou energia elétrica.

Segundo Spagarino (2012) e de acordo com dados fornecidos pelo *U.S Energy Information Administration* referentes ao tempo de vida útil do petróleo na Europa, observou-se que em 2010 este apresentava um tempo de vida útil de aproximadamente 20 anos, no entanto, sendo um valor mais baixo que o apresentado noutros continentes devido à menor disponibilidade de recursos. Ainda que haja a existência desta fonte, futuramente não será suficiente para satisfazer as necessidades emergentes, além de que a Europa está a ficar cada vez mais dependente de hidrocarbonetos importados. A dependência da EU, no que diz respeito às importações de energia, passará dos atuais 50% do consumo energético total da UE para 65% em 2030. Prevê-se que a dependência das importações de gás aumentará de 57% para 84% em 2030, e a de petróleo de 82% para 93% (Teixeira, 2010).

Por outro lado, a consequência do consumo sistemático dos combustíveis fósseis origina alterações climáticas preocupantes que por vezes, podem ser irreversíveis. As mudanças climáticas observadas nos últimos 50 anos colocam a humanidade em alerta devido à emissão de gases poluentes, nomeadamente o dióxido de carbono que é o grande responsável pelo aquecimento global (efeito estufa). Estas consequências impulsionaram os investigadores a promoverem fontes de energia renováveis (FER), que venham substituir uma parcela razoável de combustíveis fósseis com vista a uma diminuição do impacto ambiental, bem como a redução do aquecimento global do planeta. Estes dois fatores têm estimulado o mercado mundial na procura de combustíveis “amigos” do ambiente e a implementação de novas tecnologias para o efeito, como por exemplo, aproveitamento energético da Biomassa para a produção de energia (Brito *et al*, 2010; Brás, 2006).

O cenário energético Português assemelha-se seguramente ao cenário energético global. O País praticamente não possui recursos energéticos fósseis endógenos, os quais asseguram as necessidades energéticas da maioria dos países desenvolvidos, o petróleo, o carvão e o gás natural.

Segundo Agência Internacional de Energia (IEA, 2012), relativamente ao consumo energético em 2012, estimou-se uma redução de 2,8% no consumo de energia primária e de 5,7% no consumo de energia final, face a 2011 (com o consumo de eletricidade a apresentar uma queda de 2,8%, o consumo de petróleo e derivados uma diminuição de 11,4% e o consumo de gás natural um aumento de 3,8%).

Portugal não tem explorações de gás natural ou petróleo e constata-se que o petróleo e derivados têm sido a fonte energética mais utilizada ao longo dos anos, embora o seu peso

relativo tenha vindo a diminuir, passando de 58,6% do consumo de energia primária em 2005, para 44,5% em 2012. Em 2012, a segunda fonte energética mais utilizada foi o gás natural (19,0%), seguindo-se a biomassa (14,6%), o carvão (14,2%) e a energia geotérmica/solar/eólica (5,4%), entre outros. Na figura 1.1 são apresentadas as diferentes fontes energéticas utilizadas no consumo de energia primária, entre o ano 2005 e 2012.

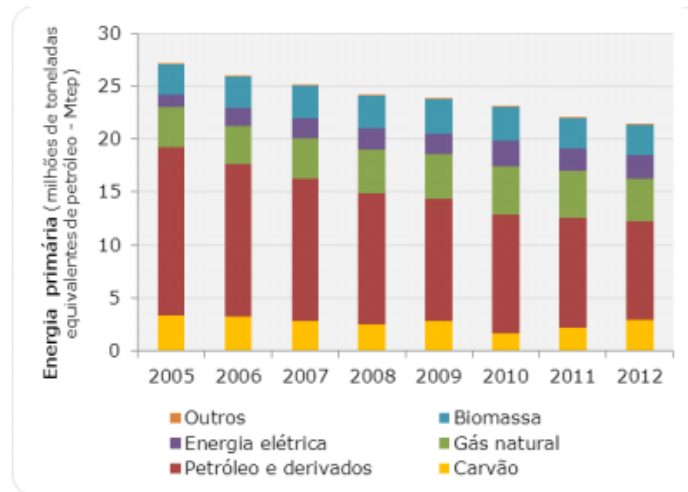


Figura 1. 1: Evolução do consumo de energia primária por fonte energética (IEA, 2012).

É também de realçar que o peso do consumo de energia final no setor dos transportes, em 2012, foi o mais incidente, atingindo os 35,8%, sucedendo a indústria com 33,7%, 16,6 % para o setor doméstico, 11,3% nos serviços e 2,6% na agricultura e pescas. Ora, constatou-se assim uma forte incidência dos setores dos transportes e indústria no consumo de energia final, como poder ser avaliado na figura 1.2.

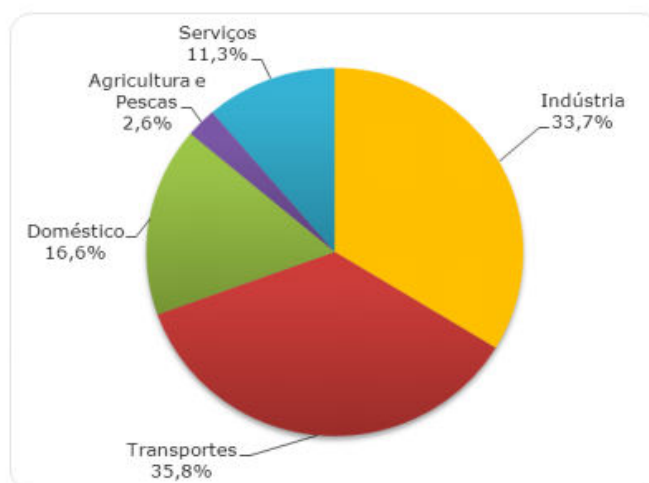


Figura 1. 2: Consumo de energia final por sector (IEA, 2012).

A forte dependência energética externa encontra-se representada na Figura 1.3, na qual se explicita a variação dessa dependência energética entre 2005 e 2012. A dada escassez

de recursos fósseis conduz a uma elevada dependência energética externa, tendo atingido em 2012 o valor de 79,8%. Em apenas cinco anos, de 2005 a 2010, o índice de dependência energética diminuiu de 88,8% para 76,1%; nos anos 2011 e 2012 verificou-se um aumento para 79,3% e 79,8%, respetivamente, fundamentado pelo aumento das importações, em especial de carvão e de eletricidade (APA, 2013). Refira-se que estas fontes de energia não renováveis encontram-se na natureza em quantidades finitas, extinguindo-se com a sua utilização e uma vez esgotadas, as suas reservas não podem ser regeneradas.

Além de terem um horizonte temporal suficientemente demarcado, constituem-se como formas de obtenção de energia bastante agressivas para o ambiente, no que respeita à sua extração, refinação e utilização, provocando significativos impactos ambientais, sobretudo no âmbito da poluição atmosférica.

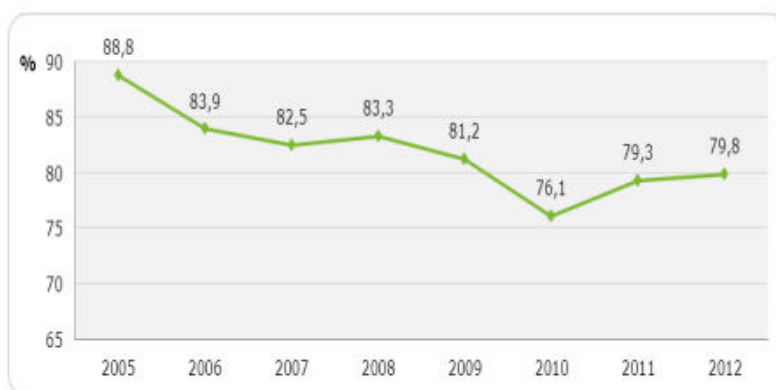


Figura 1. 3: Dependência energética, entre 2005-2012 (APA, 2013).

Na verdade, estes recursos não estão distribuídos de igual forma mundialmente, o que gera uma forte instabilidade e dependência entre as nações, gerando frequentemente tensões políticas, económicas e sociais. Prevê-se, até 2050, que a população mundial atingirá perto dos 9 mil milhões de pessoas e consequência disso, o consumo de energia irá aumentar significativamente. Os países vêm-se cada vez mais, forçados a procurar formas eficientes - económica, tecnológica e ambientalmente - para satisfazer o crescimento expectável. Ainda assim, questiona-se se essas fontes renováveis serão capazes de fazer face a esse aumento populacional mundial, associado a um crescente consumo, que ostente uma relação custo/benefício equiparável à dos combustíveis fósseis. Colocam-se aqui dois grandes dilemas, um de ordem ambiental e o outro associado ao facto de os recursos energéticos fósseis serem esgotáveis.

Num país como Portugal, que não dispõe de recursos energéticos fósseis, uma das soluções passa, pelo estabelecimento de medidas enquadradas no setor energético, baseadas na racionalização económica e na sustentabilidade, através por um lado, da

conjugação entre a adoção de medidas preventivas de eficiência energética e o recurso à energia proveniente de fontes endógenas renováveis e, por outro lado a redução dos sobrecustos que constroem os preços da energia.

1.2. Aproveitamento Energético da Biomassa

Inicialmente, fontes energéticas como o vento, a água e a lenha já dominavam a produção de calor e de força motriz.

A queima de biomassa foi uma das primeiras fontes de energia utilizadas pelo homem que durante milhares de anos utilizou a madeira (utilizada na forma de lenha) e resíduos agrícolas para a queima, sendo desta forma, a principal fonte de aquecimento e de sobrevivência permitindo cozinhar alimentos.

Até a atualidade, essencialmente em países em vias de desenvolvimento, a biomassa ainda é bastante utilizada, mas tem algumas desvantagens. Quando é utilizada de forma tradicional ou de sobrevivência é uma fonte energética de baixa eficiência e alto potencial de emissão de gases.

A Revolução Industrial originou um conjunto de avanços tecnológicos no que diz respeito à maneira de produzir e processar materiais. A capacidade de obter grande quantidade de energia a partir de algumas substâncias começou com a madeira, que através do processo de pirólise ou carbonização levou à produção do carvão. Estes processos foram dos mais antigos e simples que permitiram converter um sólido energético (madeira) em outro de maior conteúdo energético (carvão). O carvão obtido com uma densidade energética duas vezes superior ao do material original permitiu obter uma grande quantidade de energia para aquecer a água, transformando-a em vapor com o objetivo de ser utilizado nas máquinas a vapor (Klock *et al*, 2005). Esta forma de aproveitamento de energia estimulou a procura de mais substâncias e produtos energéticos para serem utilizados a nível industrial.

A combustão de biomassa associada a combustíveis lenhosos, aos resíduos agroflorestais ou a resíduos processuais de tratamento de biomassa, constitui atualmente a tecnologia de conversão de biomassa dominante, sendo responsável por 97% da produção bioenergética mundial. A biomassa chega mesmo a ser a mais importante fonte de energia em países em desenvolvimento, onde fornece cerca de 35% do total de energia produzida (Demirbas, 2004). É neste contexto que surge o conceito de biomassa.

A Biomassa, composta por matéria orgânica, é uma fonte com potencial energético de origem não fóssil. Esta matéria corresponde a uma importante reserva de energia, pois é constituída essencialmente por hidratos de carbono. De acordo com a *Diretiva Europeia de*

27 de setembro de 2001, 2001/77/EC, a biomassa constitui “a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

A biomassa, quando transformada de acordo com os processos adequados pode ser utilizada sob a forma de eletricidade, calor ou combustível (ADENE/INETI, 2001).

Outros autores, definem-na como qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica. De acordo com a sua origem e como recurso energético, a biomassa é classificada por categorias (ANEEL,2009):

- Biomassa energética florestal: resíduos florestais e das industriais da fileira florestal;
- Biomassa energética agrícola: resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal;
- Resíduos sólidos urbanos

Os tipos de biomassa com alto potencial energético abrangem resíduos agrícolas tais como: palha, bagaço de azeitona, cascas de café e arroz, para além dos resíduos provenientes de atividades florestais e indústria da madeira tais como podas e serradura (Brás *et al*, 2006).

Em Portugal, segundo dados da Direção Geral das Florestas, a categoria predominante é a biomassa florestal a qual ocupa mais de um terço do território nacional (38%). Este valor corresponde 3.2 milhões de hectares, constituindo um enorme recurso em termos energéticos que deve ser explorado e protegido, contribuindo desta forma para a redução substancial da dependência energética face ao exterior, o que é uma mais-valia para a economia nacional. A floresta portuguesa é dominada por três espécies de maior interesse económico que são: os pinheiros bravos (*Pinus pinaster*) que correspondem a 30%, eucaliptos (*Eucalyptus spp.*) com 17%, sobreiros (*Quercus suber*) com 21% (DGS, 1998).

Segundo Dias (2002), num estudo de avaliação da disponibilidade anual de resíduos de biomassa em Portugal, estimou uma produção anual total de 5630 mil toneladas secas/ano de resíduos. Sendo que a biomassa produzida com potencial de utilização para a combustão engloba 2628 mil toneladas secas/ano, provenientes principalmente da floresta e agricultura. Os resíduos florestais e da indústria da madeira e da cortiça representam um total de 1135 mil toneladas secas/ano, quase metade da produção de resíduos com potencial energético. Contudo, para uma avaliação completa do potencial de utilização de biomassa para a produção de energia, esta estimativa da disponibilidade de resíduos de biomassa para a combustão não é suficiente, visto que é meramente um indicador global da disponibilidade do recurso. Além disso, a área florestal tem sofrido reduções devido a

incêndios por descuido ou vontade própria do ser humano o que pode levar à carência destes recursos. Será então necessário que aumentem as necessidades destas matérias-primas para que a disponibilidade existente de biomassa seja suficiente para as necessidades e obtenção dos objetivos (CAM, 2013).

Uma parte importante da biomassa florestal é utilizada para aproveitamento energético, como exemplo disso temos: as indústrias de pasta de papel, painéis e resíduos de madeira (Preto *et al*, 2010). O potencial energético da biomassa varia consoante a matéria-prima utilizada assim como da tecnologia de processamento para a obtenção de produtos energéticos. Esta é identificada, essencialmente, como um recurso competente para a conversão termoquímica, podendo sê-lo nas seguintes opções: fornos industriais e instalações de cogeração existentes; centrais termoelétricas já existentes e novas centrais e unidades energéticas com base em tecnologias avançadas (CAM, 2013).

De fato, pequenas centrais situadas perto das fontes da biomassa, como por exemplo a central termoelétrica de Mortágua situada em Portugal, serão a opção mais atrativa pois fica mais barato o transporte da energia elétrica ao invés do transporte da biomassa. Esta foi a primeira instalação de produção de eletricidade utilizando como principal combustível a biomassa. Esta central desenvolvida, em parceria, pelo Centro de Biomassa para a Energia (CBE) e pelo Grupo EDP, permite o escoamento de 100 000 toneladas/ano de resíduos florestais queimados numa caldeira de 33MWth e foi projetada para entregar à rede de distribuição de energia elétrica cerca de 63GWh por ano. Recentemente têm sido desenvolvidas tecnologias no sentido de utilizar os resíduos em processos em média escala (INETI, 2003).

O aproveitamento extensivo da biomassa para fins energéticos está condicionado por um vasto conjunto de dificuldades nem sempre fáceis de lidar. Embora seja possível a exploração de pequenas unidades locais para a produção de energia, as centrais de produção de energia elétrica devem ter uma dimensão razoável para serem economicamente viáveis, para isso é necessária uma quantidade significativa de biomassa assim como a garantia de um fluxo constante. Sendo que a melhor opção para o uso da biomassa como fonte energética é a produção localizada de eletricidade. Uma produção localizada tem vantagens quando se verifica uma redução ao máximo das distâncias de transporte do combustível e quando existem resíduos florestais (EEA, 2006).

Note-se, ainda, que a biomassa é um material versátil e suscetível a transformações podendo originar diferentes tipos de biocombustíveis, não só sólidos (briquetes e pellets de madeira) mas também líquidos (etanol e metanol) ou gasosos (metano).

Uma exploração mais intensiva da biomassa quer como fonte de energia quer como fonte de fabrico de compostos químicos, com uma política energética global e integrante, permitem a continuidade de uma sociedade tecnológica em cenários de escassez do

petróleo e consequente aumento de preços. Concluindo, a diversidade de tecnologias existentes para a utilização da biomassa, como a pirólise, gasificação, combustão, co-combustão, biocombustíveis e tecnologias híbridas, passarão a ser economicamente rentáveis, concretizando a promessa de que a biomassa será como “petróleo verde”.

1.3. Importância da utilização da Biomassa

O interesse pelas fontes renováveis é fortemente motivado por um lado, pela necessidade assegurar a diversidade e segurança no fornecimento de energia e, por outro lado, pela obrigação de proteger o ambiente. As energias renováveis podem desempenhar um papel importante no setor de geração de eletricidade no que diz respeito ao controlo dos problemas ambientais associados à utilização das fontes energéticas (efeito de estufa).

A utilização da maior parte das energias renováveis não conduz à emissão de gases com efeito de estufa. A única exceção é a biomassa, uma vez que há queima de resíduos orgânicos, para obter energia, o que origina dióxido de carbono e óxidos de azoto. A exploração local das energias renováveis contribui para reduzir a necessidade de importação de energia, ou seja, atenua a dependência energética relativamente aos países produtores de petróleo e gás natural, o que influi para a segurança do aprovisionamento energético.

A energia proveniente da biomassa pode ser produzida e usada de forma ambientalmente sustentável, o que faz com que esta fonte de energia deva ser cuidadosamente levada em consideração em qualquer discussão sobre o fornecimento de energia nos dias atuais e no futuro.

Os subprodutos da pecuária, da agricultura, da floresta, ou da exploração da indústria da madeira, são designados por biomassa, sendo eles resíduos naturais ou resíduos resultantes da atividade humana, não esquecendo a parte biodegradável dos resíduos sólidos urbanos (lixo doméstico) (Sousa, 2009).

Em Portugal existem várias empresas que se dedicam ao processamento de madeira e cortiça para vários fins, empregando tecnologias altamente dependentes de energia, o que aumenta o respetivo custo de produção. Contudo, nestas fábricas que trabalham com estes tipos de materiais, existem desperdícios ou subprodutos, que possivelmente podem ter valor energético considerável. Estas fábricas podem tirar proveito desse facto com vista a suportar uma grande parte dos seus consumos energéticos, tornando a sua utilização sustentável (DGS, 1998).

A grande importância da sua utilização deve-se à redução significativa das emissões de gases nocivos ao ambiente (como por exemplo: os dióxidos de enxofre, de carbono e as cinzas) e desta forma, os países industrializados ao recorrerem a esta alternativa cumprem os requisitos ambientais autopropostos e ao mesmo tempo a eliminação de resíduos (Beça, 2001).

O incentivo ao aproveitamento da biomassa provém também de recentes diretivas da Comunidade Europeia (EC 2003/30/EC) para o cumprimento das metas de Quioto. Neste tratado de Quioto estabeleceu-se que a taxa de energias renováveis deva atingir os 12% do consumo nacional bruto de fontes de energia primária de cada país, 22,1 % da produção de eletricidade e 5,75% de biocombustíveis líquidos até 2010 (Dias, 2002).

Em Portugal, a biomassa já é considerada um recurso competente para a conversão termoquímica e a sua utilização para fins energéticos tem como vantagens:

- ✓ Redução da dependência dos produtos petrolíferos e automaticamente a redução de emissão de compostos nocivos (não emite dióxido de enxofre);
- ✓ Regularidade da produção e possibilidade de modulação (maior controlo na produção da eletricidade);
- ✓ Possibilidade de gestão integrada das florestas (se assegurada de forma sustentável); balanço de emissões de CO₂ nulo;
- ✓ Disponibilidade abundante e baixo preço de aquisição relativamente ao custo do petróleo bruto que tem vindo a aumentar gradualmente;
- ✓ Redução da corrosão em equipamentos (caldeiras, fornos).

Em contrapartida, tem:

- × Poder calorífico menor, por unidade de massa, comparativamente com os combustíveis fósseis;
- × Quantidades significativas de humidade;
- × Necessidade de armazenamento, com complexas e dispendiosas operações de transporte e preparação da biomassa;
- × Poderá colocar em risco a sustentabilidade do recurso a médio e longo prazo (colocando em risco os investimentos);
- × A pressão sobre o recurso poderá aumentar consideravelmente o seu custo, comprometendo a rentabilidade dos projetos;
- × Custos de investimentos muito elevados;
- × Maior probabilidade de emissão de partículas para a atmosfera.

A biomassa pode ser aproveitada energeticamente em processos de combustão, gasificação e pirólise. Para a escolha do processo é indispensável conhecer de forma detalhada a composição e características da biomassa a utilizar assim como os parâmetros de queima. Desta forma, é possível implementar um processo otimizado que assegure a qualidade dos processos e dos produtos finais obtidos.

1.4. Características da Biomassa

Este subcapítulo mostra a importância do conhecimento da composição da biomassa como combustível.

O processo de utilização de biomassa incluindo o tipo de sistema de combustão, emissões gasosas, emissões de partículas e a formação de depósitos vai depender essencialmente do tipo de biomassa, ou seja, das suas características físicas e químicas.

A Biomassa é constituída por celulose, hemicelulose, lípidos, proteínas, açúcares simples, lenhina, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas, entre outros compostos. Cada composto tem uma concentração que depende do tipo de espécie, tipo de tecido, estado e condições de crescimento.

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é um hidrato de carbono de cadeia longa não ramificada, composto de um só monómero (glicose). É constituída por moléculas de β -D-glucose, celobiose e com ligações glicosídicas 1-4. As hemiceluloses são polissacáridos de composição variável, incluindo monossacáridos de 5 e 6 átomos de carbono. A sua estrutura é muito semelhante à da celulose, no entanto, é mais curta e apresenta mais ramificações. A lenhina é um polímero irregular, ramificado, de unidades de fenilpropano unidas por ligações carbono-carbono e ligações éter.

A biomassa por ser essencialmente constituída por hidratos de carbono e tem mais oxigénio que os combustíveis fósseis convencionais. Teoricamente, por este motivo, a combustão da biomassa requer menor quantidade de ar. Todavia, tal como nos combustíveis fósseis, o carbono é o principal constituinte representando 30 a 60% da matéria seca, seguido do oxigénio. O terceiro maior componente é o hidrogénio com cerca de 5 a 6% da matéria seca. O azoto, enxofre e cloro representam quantidades inferiores a 1% da matéria seca, sendo, no entanto, responsáveis pela formação de gases poluentes. A exemplo disso, temos o azoto que é um elemento indispensável para o crescimento das plantas, mas que é responsável pela emissão do NO e NO₂. Verifica-se ainda que para espécies diferentes existem grandes variações no teor proteico da matéria lenhosa (Jenkins *et al*, 1996).

As propriedades físicas importantes para a caracterização energética e eficiência do processo de combustão da biomassa são:

- teor de humidade;
- granulometria;
- morfologia e densidade;
- composição elementar;
- matéria volátil;
- quantidade e composição de cinzas e contaminantes.

O teor de humidade de biomassa é definido como a quantidade de água presente na biomassa. Esta tem influência na durabilidade de armazenamento, ignição, temperatura adiabática de combustão e volume de gases de exaustão produzidos. Um elevado teor de humidade pode dificultar a ignição e reduzir a temperatura. A diminuição da temperatura reduz a velocidade de reação e diminui a eficiência do processo. Em alguns casos de remoção da casca, como por exemplo no caso do amendoim, é necessário recorrer ao processo de secagem para diminuir o teor de humidade. (Brammer *et al*, 2002).

Na literatura, considera-se que 40-60% de humidade, na biomassa, corresponde a um teor relativamente baixo. Verifica-se que os resíduos de biomassa apresentam valores diferentes de humidade, por exemplo grãos de cereais e pellets apresentam 10-20% de humidade e resíduos florestais apresenta 50-70% de humidade (Dias e Azevedo, 2001).

Por outro lado, a necessidade de secar a biomassa antes de a submeter ao processo de gasificação pode levar a grandes custos em pequenas e médias plantas de gasificação de biomassa para a produção de calor e eletricidade.

O sistema de alimentação de combustível e o tipo de tecnologia de combustão mais adequado é determinado pela densidade das partículas e pela granulometria. A granulometria da biomassa pode ser homogénea ou heterogénea e tem influência na quantidade de partículas emitidas, uma vez que, as pequenas partículas são arrastadas facilmente pelo escoamento no interior da câmara de combustão.

O tamanho e distribuição de dimensão das partículas são fatores determinantes na queda de pressão sobre o leito, ou seja, uma distribuição uniforme de partículas ajuda na prevenção de problemas de entupimento. A densidade das partículas afeta a condutividade e decomposição térmica da biomassa. A biomassa pouco densa torna-se mais difícil de utilizar, transportar e armazenar levando a maiores custos. Nos reatores de leito fixo, uma carga elevada faz com que a matéria canalize toda numa determinada zona e se acumule com a que lá se encontra previamente, podendo causar problemas a nível da combustão e diminuição da eficiência do equipamento. As variações de densidade e morfologia da

corrente de alimentação não são parâmetros tão importantes no caso de gasificadores de leito fluidizado.

Numa base livre de cinzas, a composição elementar da biomassa ($\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,6}$) é relativamente uniforme, sendo os seus principais constituintes: carbono, hidrogénio, oxigénio e, numa fração menor, azoto e enxofre. Esta composição permite obter informações sobre o poder calorífico e níveis de emissão de compostos de enxofre e azoto;

A matéria volátil é qualquer substância que tem tendência a vaporizar dadas as condições adequadas e resulta principalmente de combinações carbono-hidrogénio. Quando esta matéria é aquecida ($T=400$ a 500°C) liberta-se na forma de gases voláteis e partículas sólidas carbonáceas. O Teor de matéria volátil de um combustível afeta diretamente o processo de combustão e é responsável pela formação de alcatrões na fornalha/gasificador. A formação de alcatrão é um dos maiores problemas a ser enfrentado durante a gasificação de biomassa. Li e Suzuki (2009) apresentaram uma revisão sobre propriedades físicas e químicas do alcatrão, mostrando que o controle e a conversão do alcatrão são uma questão chave para aplicação bem-sucedida do gás derivado da biomassa.

Um teor de matéria volátil superior faz com que a ignição e a combustão sejam mais rápidas e em contrapartida mais difíceis de controlar. A quantidade de matéria volátil pode variar entre 10% e 80%, dependendo da biomassa em questão.

As Cinzas são resíduos da combustão, compostas por óxidos que se apresentam normalmente no estado sólido à temperatura ambiente. Quanto à quantidade e composição de cinzas, pode variar até aos 20%, numa base de matéria seca, dependendo do tipo de biomassa. Esta composição afeta a seleção do tipo de gasificador/fornalha e o comportamento da queima a altas temperaturas. A quantificação deste parâmetro tem relevância na eficiência do sistema de limpeza do efluente gasoso e prevenção de problemas de entupimento dos equipamentos devido à fusão e deposição dos materiais que compõem a cinza. A temperatura de fusão da cinza depende da sua composição. A fusão da cinza causa a formação de escória, que leva à formação de canais preferenciais de escoamento no reator e o bloqueio por entupimento das grelhas.

O Poder Calorífico também é um dos parâmetros importante a ser avaliado e pode ser determinado a partir da composição elementar, do teor de cinzas e humidade presente na biomassa. Para o cálculo da eficiência de combustão é usual recorrer ao Poder Calorífico Inferior (PCI), que representa a energia real que se obtém da combustão da matéria húmida considerando-se que a água é produzida no estado gasoso. (Sousa, 2009)

Sabe-se que a densidade juntamente com o Poder Calorífico da biomassa alimentada ao gasificador/fornalha determina densidade energética, isto é, o potencial de energia por unidade volume.

A eficiência do processo de combustão depende fortemente das características da biomassa no que diz respeito às suas propriedades termoquímicas e termofísicas:

- **Termoquímicas:** sendo as mais importantes a entalpia da reação de combustão, a temperatura de combustão, a energia de ativação e o teor em cinzas. Estes parâmetros são influenciados pelas propriedades da biomassa e da instalação de queima;
- **Termofísicas:** a taxa de combustão é influenciada pelas dimensões das partículas, condutividade térmica, densidade, calor específico e porosidade. Dessa forma, as propriedades que afetam os processos que ocorrem à superfície estão essencialmente relacionadas com a transferência de calor desde o ambiente exterior para a partícula, com a circulação do ar e com a transferência de massa entre os voláteis e o ar.

A facilidade de secagem, elevado poder calorífico, elevado teor em voláteis, elevada taxa de combustão e baixa energia de ativação são características que fazem da biomassa um bom combustível. Estas propriedades são influenciadas pelas características da biomassa. Outras características como a humidade, granulometria, densidade e heterogeneidade dos materiais lenhosos vão também influenciar na eficiência da sua combustão (Kanury, 1994).

Em alguns estudos realizados, verificou-se que a energia libertada na combustão da biomassa apresenta uma relação muito estreita com análise elementar (carbono, hidrogénio, azoto e enxofre), análise imediata (cinzas, voláteis e humidade) e com os constituintes lenhosos (celulose, hemi-celulose e lenhina), permitindo realizar estimativas a partir da composição química conhecida.

1.5. Biomassa em estudo: Cortiça

Na presente dissertação, a biomassa estudada é a cortiça, mais propriamente resíduos provenientes da indústria da cortiça. A cortiça, como já foi referido anteriormente, está integrada na categoria de biomassa florestal.

A utilização da cortiça como combustível torna-se um dos principais meios para contrabalançar a produção de poluentes atmosféricos inimigos do ambiente. O estudo da composição química da cortiça iniciou-se no século XVIII com a necessidade de introduzir produtos alternativos devido a escassez de outros. Desde então, têm surgido mais estudos de investigação havendo ainda muito por estudar devido á sua matriz bastante complexa.

Portugal é responsável por 32% de uma área mundial de $2,28 \times 10^{10} \text{ m}^2$ de sobreiros e em 2010 produziu 52,5% de cortiça. Pode-se concluir que tem uma posição dominante no mundo da indústria da cortiça representando uma importante fração no comércio externo nacional (um terço do total das exportações) e conseqüentemente gera uma grande quantidade de resíduos. A possibilidade de utilizar estes resíduos para a produção de energia é fundamental para um desenvolvimento sustentável e para este setor da atividade (Almeida *et al*, 2014).

A cortiça é de cor acinzentada e apresenta uma grande homogeneidade, que lhe confere propriedades químicas, físicas e mecânicas únicas, além de ser um produto 100% natural. O seu tecido vegetal é constituído por células mortas em camadas sucessivas e as suas membranas sofrem de suberificação por conterem suberina. Esta substância lipídica (gordurosa) que se acumula na parede celular confere-lhe impermeabilização. A estrutura da parede celular da cortiça é constituída por três camadas: uma parede primária fina e lenhificada; uma parede secundária formada por camadas alternadas de suberina e ceras; e uma parede terciária de lenhina e celulose (Silva, 2010).

Por definição, a cortiça é o parênquima suberoso originado pelo meristema súbero-felodérmico do sobreiro (*Quercus suber*, L.), constituindo o revestimento do seu tronco e ramos (casca exterior).

A cortiça tem na sua composição química os seguintes constituintes:

- ✓ 45% de suberina (ácidos gordos responsáveis pela elasticidade da cortiça);
- ✓ 27% de Lenhina (composto isolante que confere rigidez);
- ✓ 12% de Polissacáridos (componente que se encontra nas paredes das células que ajudam a definir a textura);
- ✓ 6% de Taninos (compostos polifenólicos responsáveis pela cor);
- ✓ 5% de Ceróides (compostos hidrofóbicos que asseguram a impermeabilidade da cortiça);
- ✓ 5% de cinzas.

Estas percentagens são variáveis consoante os tipos de cortiça e as diferentes condições e formas de crescimento do sobreiro (tipo de solo, clima, condições vegetativas e tipo de exploração florestal). No entanto, existem outros fatores que eventualmente podem influenciar esta composição como, por exemplo, as diferentes técnicas de análise.

De todas as características da cortiça, as mais destacáveis são as seguintes:

- A leveza - contém 90% de ar encerrado em células impermeáveis e cada centímetro cúbico contém entre 30 e 42 milhões de células, o que lhe confere a tão conhecida flutuabilidade;

- A elasticidade, a compressibilidade e a impermeabilidade que justificam o seu emprego na indústria de rolhas, e que se deve à presença de suberina e à grande flexibilidade das membranas celulares;

- A eficiência isoladora do ponto de vista acústico térmico e vibratório, que se deve ao facto do ar se encontrar encerrado em minúsculos compartimentos estanques, isolados por um material de baixa densidade e não higroscópico.

A cortiça possui ainda muitas outras propriedades que a distinguem enquanto matéria-prima: é inodora; conserva a sua eficiência indefinidamente; é retardador de combustão; é compacta e resistente e pode considerar-se imputrescível e inalterável (DGDR, 2000).

1.6. Organização da dissertação

Esta dissertação enquadra-se na temática não só ambiental como energética. Pretende-se com este trabalho realizar um estudo de gasificação de cortiça num reator de gasificação de leito fluidizado, à escala piloto em processo semi-batch. O objetivo deste estudo é otimizar a produção de um gás combustível que pode vir a ser fonte de produção de energia elétrica.

Assim sendo, esta dissertação encontra-se organizada em 6 capítulos: Introdução, Estado de Arte, Instalação e procedimento experimental, Resultados Experimentais, Discussão dos resultados e por ultimo Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros.

Na Introdução, primeiro capítulo, abordam-se três temas fundamentais. O primeiro destes incide num breve e sucinto enquadramento da dependência energética atual e da necessidade de alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis, surgindo então o segundo tema: aproveitamento energético da biomassa. No que diz respeito à biomassa, é efetuado o seu enquadramento histórico, sendo identificados os principais benefícios e impactos e abordada a importância da sua utilização. Por fim, apresenta-se então a matéria-prima estudada, a cortiça, e são apresentados valores da sua caracterização. Faz-se uma breve abordagem ao material, mencionando as suas propriedades físicas e químicas.

No capítulo seguinte, Estado de Arte, é feito um enquadramento do tema estudado procurando-se apresentar uma síntese da história e do processo de gasificação tendo como base a literatura mais recente relativa a este assunto. Neste capítulo são destacados temas importantes como princípios de gasificação, variáveis do processo, tecnologias de gasificação e análise dos gases produzidos.

No 3º capítulo apresenta-se a metodologia utilizada para efetuar todo o trabalho experimental realizado, sendo descritos os procedimentos usados nas diferentes fases experimentais e as condições operatórias de acordo com os objetivos propostos.

O capítulo 4 refere-se aos resultados experimentais obtidos e discussão dos mesmos relativos à influência dos parâmetros estudados no processo de gasificação: temperatura, caudal de ar, quantidade de biomassa. Aqui também são quantificados parâmetros relevantes para a avaliação da eficiência do processo de gasificação.

Por fim, no capítulo 5 serve para apresentar as conclusões principais e sugestões para trabalhos futuros.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Fontes de Conversão: Métodos Termoquímicos

A eficiência energética dos processos é importante porque esta traduz uma diminuição dos custos energéticos e a eliminação de desperdícios/resíduos sem perda da qualidade de produtos e serviços.

Atualmente existem vários processos destinados à preparação e à conversão de diferentes tipos de biomassa em energia térmica, elétrica ou mecânica (processos químicos, bioquímicos ou termoquímicos). A produção de energia térmica é a aplicação mais usual da biomassa (Brás *et al*, 2006).

Segundo Basu (2006), os métodos termoquímicos baseiam-se na utilização de calor como fonte de transformação da biomassa. Estes baseiam-se na conversão da biomassa residual, obtida das atividades agrícolas e florestais e das indústrias de transformação agroalimentar e da madeira, através dos processos de combustão, de pirólise e de gasificação, com objetivo de produzir um gás combustível. A importância relativa de cada um destes processos depende das propriedades do combustível, da tecnologia implementada, das condições do processo de combustão (contínuo/descontínuo) e da quantidade de oxigénio presente no processo.

O gás proveniente dos processos de conversão da biomassa pode ter diversos usos alternativos, tais como: motores de combustão interna e externa, turbinas a gás para a produção de energia elétrica, assim como a combustão direta em caldeiras ou fornos para a produção de energia térmica para a produção de gás de síntese.

Os processos termoquímicos apresentam vantagens e desvantagens em relação às tecnologias de conversão bioquímicas. As principais vantagens são: a matéria-prima pode ser qualquer tipo de biomassa, incluindo resíduos agrícolas, resíduos florestais, subprodutos não fermentáveis de bio-refinarias, subprodutos das indústrias alimentares, resíduos urbanos orgânicos. Os produtos gasosos podem ser convertidos numa variedade de combustíveis (H_2 e gasolina sintética) e produtos químicos (metanol, ureia) como substitutos de alguns produtos à base de petróleo.

As principais desvantagens são o alto custo associado com a limpeza de alcatrões e contaminantes indesejáveis, como compostos alcalinos do gás produzido, e a ineficiência devido às altas temperaturas necessárias.

Segundo alguns autores, nomeadamente Brás *et al* (2006), Kumar *et al*, (2009) e Basu (2013), os métodos termoquímicos incluem:

Combustão - transformação da energia química dos combustíveis em calor por meio das reações de oxidação em que o carbono origina dióxido de carbono e o hidrogénio dá origem a água. Para fins energéticos a combustão é um método direto porque as reações sendo exotérmicas, são conduzidas com excesso de ar de modo a garantir combustão completa. A combustão ocorre em fornalhas com objetivo de aquecer água e/ou produzir de vapor em caldeiras, no entanto a eficiência global de produção de calor é baixa.

A pirólise é um processo de conversão da biomassa que permite obter um combustível de melhor densidade energética. Há um aquecimento da biomassa até altas temperaturas (entre os 200° e 500°C) numa atmosfera não oxidativa até que 75% a 90% da matéria volátil seja obtida na forma de vapor, gás ou hidrocarbonetos condensáveis (alcatrões). Além dos alcatrões e do gás combustível obtém-se o produto principal da pirólise que é o carvão.

A gasificação de biomassa, alvo de estudo desta dissertação, é um processo de conversão de combustíveis sólidos ou líquidos (que contenham carbono na sua composição) num produto gasoso com valor calórico útil que pode ser usado como gás combustível ou gás de síntese, por meio de reações termoquímicas que ocorrem a temperaturas muito altas. O objetivo é obter um gás em melhores características de transporte, melhor eficiência de combustão e também que possa ser utilizado como matéria-prima para outros processos. Esta definição exclui a combustão, já que nesta o produto gasoso final não tem valor calórico residual. No processo podem ser usados diferentes tipos de agentes oxidantes, entre eles vapor de água, ar, ou O₂, ou uma mistura destes em quantidades inferiores à estequiométrica de modo a permitir uma combustão incompleta. Conforme as quantidades de ar ou oxigénio obtém-se produtos distintos. No caso de se utilizar ar, obtém-se um gás pobre que se pode utilizar para a produção de eletricidade e vapor de água. No caso de se utilizar oxigénio puro, obtém-se um gás de síntese que pode ser transformado em combustível líquido ou utilizado na produção de diversos produtos, entre eles, amónia e metanol.

O gás assim produzido contém essencialmente monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H₂), metano (CH₄). Também são produzidos produtos típicos da combustão como dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), hidrocarbonetos, como eteno (C₂H₄) e etano (C₂H₆), gases inertes provenientes do agente oxidante, contaminantes tais como pequenas

partículas de material carbonoso, cinzas e alcatrões. As quantidades de cada constituinte variam de acordo com as condições operacionais do processo.

Atualmente, a alta demanda mundial por fontes de energia renováveis é uma das principais motivações na crescente aplicação dos sistemas de gasificação, que se reflete no aumento da produção de gás de síntese de alta qualidade. Na figura 2.1 são apresentadas tecnologias de queima, os produtos obtidos e as suas diferentes aplicações (Belgiorno *et al*, 2003).

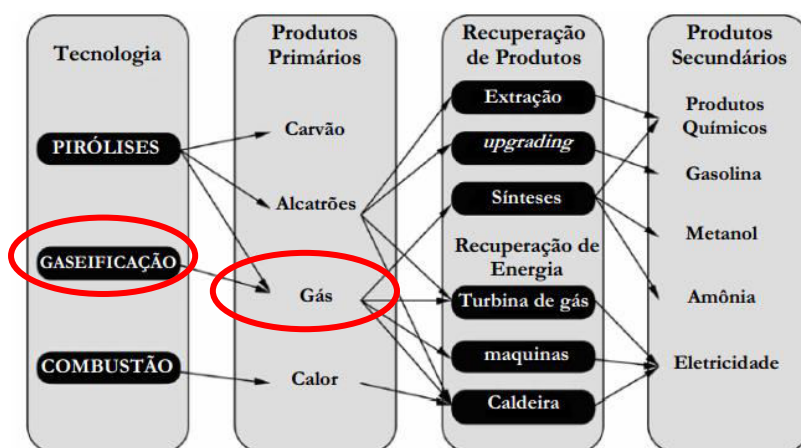


Figura 2. 1: Processos de conversão térmica e produtos finais (Belgiorno *et al*, 2003).

Nesta figura é destacado a vermelho a gasificação, processo de queima estudado no presente trabalho.

2.2. Histórico da Gasificação

O processo de gasificação pode parecer uma tecnologia recente, mas na realidade ele já tem mais de 100 anos de existência. Inicialmente, foi utilizada comercialmente pela primeira vez em 1800 para aquecimento e iluminação. A gasificação passou por várias fases e a sua evolução conduziu ao uso do processo noutras atividades, como na produção de energia para indústria cerâmica e metalúrgica.

Novas tecnologias foram criadas a partir da descoberta da síntese de *Fischer-Tropsch*, que consistia na transformação do gás de síntese em líquidos que poderiam vir a substituir combustíveis e matérias-primas na cadeia petroquímica. Em períodos de crise de abastecimento do petróleo, o principal combustível do século XX, foram criadas novas iniciativas e novas formas de utilização do processo como, por exemplo, os gasogênios, que consistia na gasificação da biomassa e carvão para movimentar veículos motorizados. No

entanto, em períodos de abundância do petróleo, a tecnologia inovadora acabava por cair no esquecimento, uma vez que o petróleo era muito mais eficiente e conveniente.

Em 1609, Jan Batista Van Helmont descobriu a produção do gás através do aquecimento da madeira ou carvão. Após esta descoberta, outros começaram a investigar e a desenvolver o processo. Os primeiros trabalhos com gasificação surgem em 1669, realizados por Thomas Shirley, e com o aperfeiçoamento do processo, surgem os primeiros resultados publicados por Robert Gardner, 1788; John Barber, 1791; Philippe Lebon, 1798 (Cardoso, 2014).

Com a diminuição das fontes de petróleo e gás natural além do aumento acelerado dos seus custos e da preocupação mundial com a emissão de gases poluentes, a gasificação foi reavida e tem sido vista como uma boa opção para substituição dos combustíveis fósseis.

Atualmente, vários projetos estão em desenvolvimento com o objetivo de usar o processo para geração das diversas formas de energia, utilizando a biomassa como combustível. A produção de energia elétrica é a técnica que tem sido utilizada mundialmente e nos últimos anos têm surgido projetos com novas técnicas do processo e com diversas fontes de biomassa.

2.3. Princípios de Gasificação: Reações Químicas do Processo

A gasificação tem como objetivo converter o máximo possível da biomassa em gases. Isso implica transformar não só a água e os voláteis da biomassa em vapor e gases respetivamente, como também converter o carbono fixo em gases.

As reações ocorridas no processo de gasificação são bastante complexas e o processo ocorre a temperaturas elevadas entre 800 e 1400°C, sendo esta temperatura influenciada pelas características do combustível utilizado e pelo tipo de gasificador.

Dependendo do processo de gasificação (circulação da biomassa e do gás), as etapas descritas abaixo decorrem em diferentes regiões do gasificador no caso dos reatores de leito fixo, ou em todo o seu volume de forma simultânea no caso dos reatores de leito fluidizado. Teoricamente, podemos dividi-las nas seguintes etapas (Basu, 2013):

1. *Secagem* - que se caracteriza pela remoção da humidade na amostra de biomassa e ocorre numa fase inicial de aquecimento do sistema;
2. *Pirólise ou decomposição térmica* - que se desenvolve a temperaturas próximas de 600°C. Nesta etapa ocorre a evaporação da água, decomposição dos carboidratos (hemi-celulose, celulose, lignina) a uma temperatura entre 250 e 300°C e a produção de alcatrão (350–450°C). Os

produtos desta etapa são: gases condensáveis (alcatrão), gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂, CH₄ e O₂) e carvão vegetal;

3. **Combustão** - onde ocorre a oxidação de uma parte do carbono fixo do combustível, método que constitui a fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gasificação. A combustão sendo uma reação química exotérmica, liberta calor para o sistema, que é crucial para que as reações subsequentes sejam realizadas com êxito;
4. **Gasificação** - compreende reações que envolvem a fase gasosa e sólida, assim como reações homogêneas entre os produtos já formados.

As reações químicas que ocorrem são basicamente as combinações de oxigênio do ar com o carbono e o hidrogênio e são classificadas como reações heterogêneas (gás – sólido) e reações homogêneas (gás-gás).

Desta forma, as reações químicas mais importantes das etapas descritas anteriormente são (Basu, 2013; John *et al*, 2002; Almeida *et al*, 2014; Couto *et al*, 2013):

- **Pirólise:** *Biomassa + Calor* → coque + gases + alcatrão + condensáveis **(1)**

Reações heterogêneas

- **Combustão:**
Oxidação do carbono: $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ **(2)** $\Delta H^\circ = -393,8 \text{ kJ/molC}$
Oxidação parcial: $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$ **(3)** $\Delta H^\circ = -111 \text{ kJ/molC}$

Considerou-se que as reações endotérmicas correspondem aos valores de entalpia positivos e as reações exotérmicas aos valores de entalpia negativos.

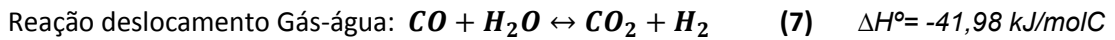
Estas reações são as que transformam o carbono sólido em carbono gasoso. Como o objetivo da gasificação é produzir o máximo de CO e H₂, os redutores preferenciais são CO₂ e H₂O e não oxigênio, pois os primeiros produzem CO enquanto o segundo produz CO₂.

As reações de oxidação só ocorrem obviamente com a presença de oxigênio.

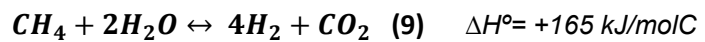
- **Gasificação:**
Reação Boudouard: $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$ **(4)** $\Delta H^\circ = +172,58 \text{ kJ/molC}$
Reação gás-água: $C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$ **(5)** $\Delta H^\circ = +131,38 \text{ kJ/molC}$
Formação do Metano: $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ **(6)** $\Delta H^\circ = -74,9 \text{ kJ/molC}$

A reação de Boudouard assume importância na faixa de temperatura de até cerca de 800 a 900°C.

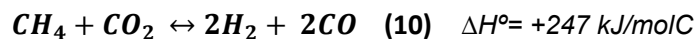
Reações homogêneas



Reação de reforma húmida do Metano:



Reação de reforma seca do Metano:



As equações acima descritas estão longe de refletir a complexidade do processo de gasificação de biomassa. Todavia, é através delas que estudos de gasificação permitiram concluir o seguinte (John *et al*, 2002; Basu, 2013; Nogueira e Lora, 2003):

- A maior parte do ar injetado num gasificador é consumido nas reações (1) e (2) para fornecer calor necessário para secar o combustível sólido, desagregação das ligações químicas e elevação da temperatura do reator para conduzir às reações de gasificação (4) a (10);
- A reação (4), a reação de Boudouard, é endotérmica e a formação de monóxido de carbono é favorecida com o aumento da temperatura e baixas pressões;
- A reação (5), conhecida como reação gás-água, é uma das principais reações de gasificação, sendo endotérmica é favorecida pelas altas temperaturas e baixas pressões;
- Altas pressão e baixas temperaturas favorece a formação do metano (CH_4), reação (6), devido à diminuição do número de moles no sentido dos reagentes para o produto;
- A reação (7), conhecida por deslocamento gás-água, é exotérmica e sendo assim, é favorecida por baixas temperaturas;
- As reações de reforma do metano (8,9 e 10) são reações endotérmicas, logo são favorecidas por altas temperaturas.
- O aumento do caudal de ar, mantendo o mesmo caudal de combustível, reduz a percentagem de formação de hidrocarbonetos, devido à combustão parcial dos alcatrões e hidrocarbonetos por parte do oxigénio. Em contrapartida o poder calorífico do gás é menor, devido também ao efeito de diluição do azoto;

O aumento da temperatura favorece as reações de formação de monóxido de carbono (4 e 5). Na prática, a composição de equilíbrio da fase gasosa apenas é atingida quando o tempo de permanência é suficiente, o que raramente acontece.

A composição dos produtos nas reações de misturas ricas ou pobres é diferente da obtida numa reação estequiométrica (CO_2 , H_2O e N_2). Numa mistura rica, existe a falta de oxigénio no processo para reagir com todo o carbono e hidrogénio disponível, favorecendo a formação de CO e H_2 . O processo de gasificação, cujo o objetivo é converter o combustível em CO e H_2 e o CO_2 e H_2O são indesejáveis, é realizado com a falta de oxigénio.

Geralmente, estes processos operam com 20% da quantidade de ar estequiométrico, isto é, 1,2 kg de ar/kg de biomassa. A quantidade de ar necessária para o processo pode ser determinada pela composição elementar da biomassa.

Como podemos constatar, a composição do gás de síntese depende da temperatura e pressão de operação. No entanto, a composição e humidade da biomassa, o meio de gasificação e tipo de gasificador também terão muita influência na composição do gás de síntese obtido.

2.4. Determinação dos parâmetros do processo de Gasificação

Para avaliar o desempenho da gasificação e concretizar os objetivos da presente dissertação é necessário recorrer a equações que permitem calcular os seguintes parâmetros:

- 1) Eficiência de conversão do carbono, η_c (%):

$$\eta_c = \frac{12 \times A}{\%C \times m_c} \times 100 \quad (11)$$

Em que A é o número total de moles de carbono que existe nos componentes CO_2 , CO e CH_4 presentes no gás de síntese, m_c é massa de biomassa alimentada ao reator (kg) e %C é a percentagem de carbono na biomassa.

- 2) Rendimento do gás seco, Y (m^3/kg):

$$Y = \frac{V_g}{(1 - \%h) \times m_c} \quad (12)$$

Onde V_g é o volume total de gás produzido (m^3 em condições PTN) durante a gasificação calculado a partir da composição volúmica do N_2 , considerando que o N_2 na biomassa é insignificante e %h é a percentagem de humidade da biomassa.

- 3) Eficiência do gás frio, η_g (%):

$$\eta_g = \frac{V_g \times PCS_{gás}}{m_c \times PC_{biomassa}} \times 100 \quad (13)$$

Onde $PCS_{gás}$ (kJ/m³) é o poder calorífico superior do gás produzido e o $PC_{biomassa}$ (kJ/kg) é o poder calorífico da biomassa.

4) Poder calorífico superior do gás produzido $PCS_{gás}$ (kJ/m³):

$$PCS_{gás} = (\%H_2 \times 30.52 + \%CO \times 30.18 + \%CH_4 \times 95) \times 4.18 \quad (14)$$

Onde % H₂, % CO e % CH₄ são as percentagens volumétricas no gás produzido durante o processo de gasificação.

2.5. Tecnologias de Gasificação

Desde que começaram a serem aplicadas técnicas de aproveitamento energético de biomassa que inúmeros modelos de gasificadores têm sido produzidos para aplicações industriais com características bem distintas. Segundo Basu (2006), os gasificadores podem ser classificados segundo a pressão (atmosféricos ou pressurizados) e segundo o tipo de leito (fixo ou fluidizado). Os gasificadores de leito fixo dividem-se em co-corrente, contracorrente e fluxo cruzado; os de leito fluidizado dividem-se em borbulhante e circulante.

Leitos fixos

Os gasificadores de leito fixo distinguem-se pela direção do fluxo gasoso, podendo ser descendente (downdraft) ou ascendente (updraft) e também podem ser classificados de acordo com a direção relativa do fluxo do combustível a ser transformado (neste caso, biomassa) e do gás produzido. Sendo assim, o processo pode ser considerado como gasificação em contracorrente, co-corrente e em fluxo cruzado (cross-flow).

A combustão de partículas de biomassa pode ser efetuada em reatores de leito fixo com sistema de grelha, denominados de fornalhas. São sistemas simples e eficientes, no entanto tem a limitação nas quantidades de entrada de biomassa por hora. Normalmente, operam com combustível de alta densidade e de granulometria grossa que só se move por ação da gravidade (Sousa, 2009). São adequados para a conversão de quantidades relativamente pequenas de biomassa e indicados para gasificar carvão e madeira. Desta forma, destacam-se:

- **Gasificador em contra-corrente (Updraft):** a biomassa é introduzida pelo topo e move-se no sentido descendente à medida que os gases se movem em sentido ascendente. Criando-se, desta forma, um sistema em contra-corrente, com a matéria a passar pelas várias zonas de conversão e a corrente gasosa de gasificação/combustão a sair pelo topo e as cinzas, ainda com uma certa fração de carbono do combustível não convertido a gás, saem

pela base do gasificador. Os gasificadores do tipo Updraft (figura 2.2) trabalham a baixas temperaturas ($T=200$ a 500°C) e produzem muito alcatrão e partículas, sendo por isso necessário um sistema de limpeza eficiente. A alimentação de combustíveis com teor elevado de humidade, operação em contínuo e simplicidade operacional do equipamento são grandes vantagens deste tipo de gasificador (John, 2009).

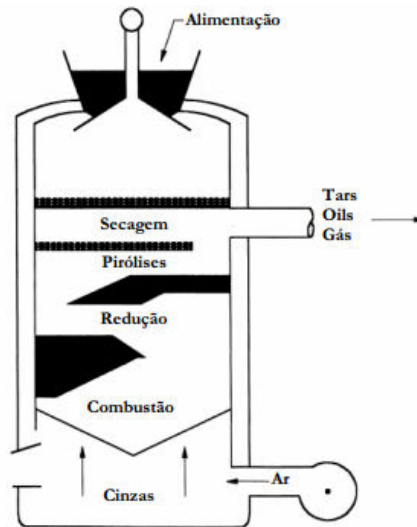


Figura 2. 2: Gasificador de contracorrente- Updraft (McKendry, 2002).

- **Gasificador em co-corrente (Downdraft):** a biomassa é introduzida na parte superior movendo-se de forma descendente e o ar é introduzido no topo ou na parte lateral. A extração do gás é feita pela parte superior. Este tipo de gasificador (figura 2.3) opera a temperaturas mais elevadas ($T=800^{\circ}\text{C}$) e apresenta uma distribuição uniforme. Com tempos de residência mais alargados e com cargas elevadas de alimentação, a quantidade de alcatrões no gás produzido é reduzida, resultante da melhor eficiência de gasificação/combustão. Como inconvenientes, a fase gasosa contém elevados teores de cinza e partículas de pó e o decréscimo da temperatura e taxas de alimentação demasiado baixas leva à formação de maior quantidade de alcatrões.

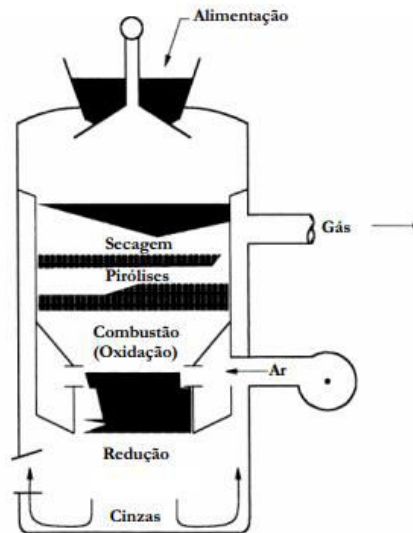


Figura 2. 3: Gasificador de corrente - Downdraft (McKendry, 2002).

- **Gasificador de fluxo cruzado (Crossdraft):** A alimentação da biomassa é feita na parte superior do gasificador como nos gasificadores anteriores e o ar é introduzido no lado oposto ao da extração do gás produzido. Este tipo é destinado a processos que atingem temperaturas superiores a 1500°C, como por exemplo a gasificação do carvão. Quando comparado com os outros gasificadores, o tipo Cross-Draft (Figura 2.4) produz um gás de baixo poder calorífico e com grande quantidade de voláteis.

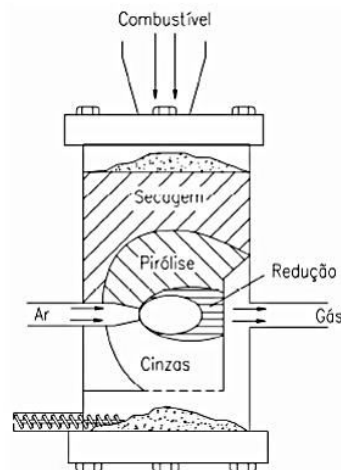


Figura 2. 4: Gasificador de fluxo cruzado – Crossdraft (Olofsson, 2005).

Na tabela que se segue estão resumidos alguns dos valores característicos de parâmetros mencionados anteriormente, relativos à gasificação em reatores de leito fixo.

Tabela 2. 1: Comparação de reatores de leito fixo (adaptado de Basu, 2006; Basu 2013; Knoef, 2005; Knoef, 2009).

Parâmetro	Downdraft	Updraft	Crossdraft
Humidade Biomassa (% w.b)	< 25	< 60	15
Cinzas (% d.b.)	< 5	< 15	1.0
Dimensões partículas (mm)	20-100	5-100	1-5
Densidade (kg/m ³)	> 500	> 400	200
Morfologia	Uniforme	Praticamente uniforme	Uniforme
Temperatura Saída Gás (°C)	700	200-400	1250
Alcatrões (g/m ³)	0.015-0.5	30-150	0.1
PCI do gás de síntese (kJ/m ³)	4.5-5	5-6	-
Eficiência do gás quente (%)	85-90	90-95	90
Observações	< PC ^{gás} ; teor partículas médio; < teor alcatrões	> PC ^{gás} ; teor partículas médio; > teor alcatrões	< PC ^{gás} ; teor partículas médio; > teor alcatrões

Leitos fluidizados

O desenvolvimento da gasificação em leito fluidizado teve como objetivo solucionar problemas operacionais dos reatores de leito fixo, como a alimentação com alto teor de cinzas na biomassa, perdas de pressão, problemas de escoamento e essencialmente surgiu para aumentar a eficiência do processo. Ao contrário dos anteriores, este tipo de gasificador é mais adequado à conversão de uma maior quantidade de biomassa por hora, ou seja, tem alta capacidade volumétrica. Apesar dos custos operacionais serem maiores, neste tipo de equipamento, que se baseia fundamentalmente na circulação de sólidos por ação de um fluido (gás ou líquido) é promovida uma circulação vigorosa das partículas que favorece as reações envolvidas no processo. A fluidização possibilita ainda, uma uniformidade da temperatura do leito, ou seja, impede a existência de gradientes de temperatura, de pontos muito ativos ou de regiões estagnadas no leito o que proporciona também um maior contacto superficial entre sólido e fluido, favorecendo a transferência de massa e calor.

Antes de se referirem as características do equipamento de gasificação em leito fluidizado é importante entender o seu princípio de funcionamento com o auxílio da figura 2.5. Neste reator, as partículas do combustível são mantidas suspensas num leito de partículas inertes (areia, cinzas ou alumina) fluidizadas pelo fluxo ascendente de ar. O inerte tem como principal função possibilitar um melhor contacto entre sólido-gás promovendo uma boa fluidização, distribuição homogénea da temperatura, aumentar as taxas de reação e consequentemente, aumentar a eficiência do processo (Bessa, 2011).

Um reator de leito fluidizado pode ser descrito como um leito de partículas que ao ser percorrido por uma corrente de gás faz com que este passe por fases sucessivas à medida

que aumenta o caudal de ar: leito fixo (a), leito fluidizado incipiente (b), leito fluidizado borbulhante (c) e finalmente leito fluidizado circulante (d).

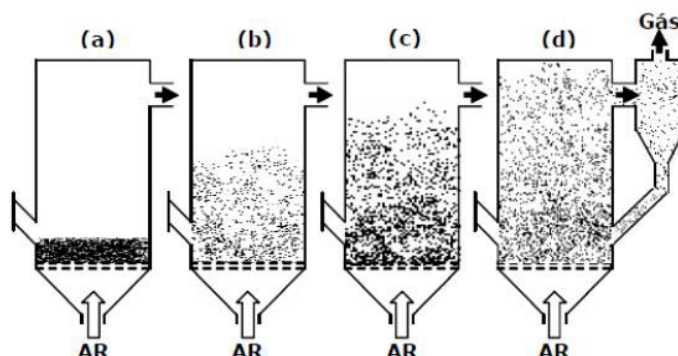


Figura 2. 5: Regimes de fluidização (adaptado de Radovanovic, 1986): (a) leito fixo; (b) fluidização borbulhante; (d) transporte pneumático - fluidização circulante (Bessa, 2001).

De acordo com a figura 2.5, quando o caudal de fluido é mínimo ($U_g < U_{mf}$), as partículas do leito permanecem fixas e o fluido escoar pelos espaços entre as partículas mantendo-se a altura do leito (a). Quando o caudal do fluido aumenta (b) há uma elevação da pressão na grelha e as partículas da areia começam a agitar-se, o peso aparente das partículas iguala á força de arrasto, o leito diz-se fluidizado e nessas condições a $U_g = U_{mf}$. As partículas começam a mover-se e ficam suspensas comportando-se como um líquido e a altura do leito vai aumentando. Quando a fluidização é promovida por um gás verifica-se a formação de bolhas no interior da suspensão (c) devido a incrementos adicionais de velocidade, o que leva ao aparecimento de duas fases distintas. Uma constituída somente por gás na forma de bolhas, e outra, composta por gás e material particulado fluidizado, denominada emulsão ($U_{mf} < U_g < U_t$). Estas bolhas quando sobem tendem a aumentar o seu tamanho devido à redução de pressão, podem coalescer com outras bolhas, e consequentemente arrastam grande quantidade de material particulado. O escoamento de gás contínuo provoca o aumento do número e do tamanho das bolhas (d). Quando a velocidade do gás atinge a velocidade terminal das partículas (U_t) começa a haver um arraste do material mais fino, diminuindo a pressão na sua base. Se as partículas arrastadas retornarem ao leito através de um ciclone, diz-se que se trata de um leito fluidizado circulante (Kunii *et al*, 1991).

Os gasificadores de leito fluidizado são considerados uma tecnologia limpa, pois as emissões dos poluentes são mantidas dentro de valores aceitáveis. Estes reatores operam usualmente a temperaturas na faixa de 700-900°C e este controle é realizado mediante a variação da relação ar/combustível do processo. Os gasificadores de leito fluidizado podem ser de leito borbulhante ou de leito circulante. O que os distingue é a velocidade com que o gás atravessa o leito.

No caso do leito fluidizado borbulhante (figura 2.6), a temperatura é uniforme em todo o leito e pode ser mantida pela fluidização, resultando produtos uniformes. A alimentação de biomassa é feita sobre o leito fluidizado que se encontra em cima da placa de distribuição, que é responsável pela introdução de ar no interior do equipamento. O nível da matéria fluidizada atinge metade da altura total do equipamento, servindo a metade superior para a queima de hidrocarbonetos gerados no processo de gasificação. A lenta difusão das bolhas de ar contribui para condições de oxidação e baixa conversão da biomassa, diminuindo a eficiência do processo de queima. As partículas arrastadas pelo processo não são enviadas de volta para o leito e atingem-se velocidades menores que a de transporte pneumático. Estes equipamentos possuem baixa conversão de carbono e menor eficiência do processo se comparado com os gasificadores de leito circulante, para aumentar a eficiência de conversão podem ser adicionados catalisadores ao processo (Basu, 2006 & John, 2002).

Sousa (2009) afirma que a adição de um catalisador (dolomite, olivina ou magnesite) promove a libertação de H_2 , um aumento do caudal de gás produzido e diminuições nos teores de hidrocarbonetos, alcatrões e H_2S .

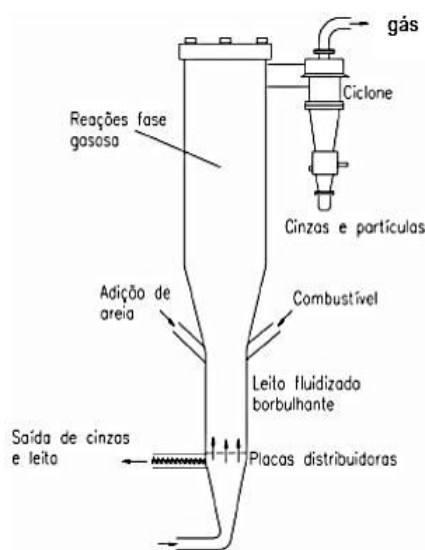


Figura 2. 6: Gasificador de leito fluidizado borbulhante (Olofsson, 2005).

Relativamente aos leitos fluidizados circulantes (figura 2.7), as partículas arrastadas pelos gases são enviadas de volta para o leito através de um ciclone, mantendo-se em recirculação. Relativamente ao leito, este encontra-se totalmente preenchido pela matéria, sendo necessário maior fluxo de ar/O_2 e/ou vapor de água para manter a fluidização do leito o que leva a um aumento da transferência de calor e conseqüentemente a uma maior taxa de conversão da biomassa. As restrições às dimensões das partículas de biomassa admitidas são menores, comparativamente com outros tipos de reatores. Opera no regime

de transporte pneumático e possui uma maior conversão de carbono, pelo maior tempo de residência das partículas.

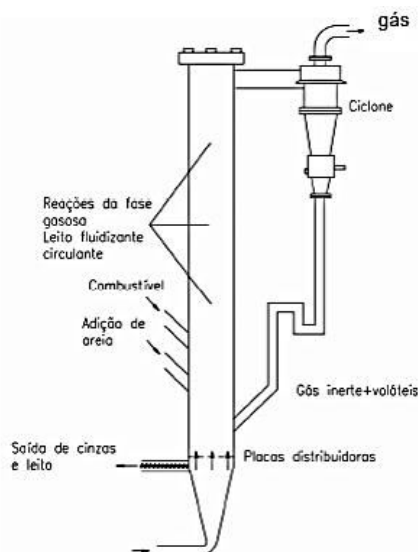


Figura 2. 7: Gasificador de leito fluidizado circulante (Olofsson, 2005).

Na tabela 2.2 estão resumidos alguns dos valores característicos da alimentação bem como a eficiência do gás quente para os dois tipos de reatores de leito fluidizado.

Tabela 2. 2: Características da alimentação para diferentes tipos de reatores de leito fluidizado (adaptado de Knoef *et al*, 2005).

Parâmetro	Borbulhante	Circulante
Dimensão das partículas da biomassa (mm)	10-100	10-100
Humidade (% w.b.)	<40	<50
Cinzas (%)	<20	<20
Morfologia	Uniforme	Uniforme
Densidade (kg/m ³)	>100	>100
Eficiência do gás quente (%)	85-90	90-95

As principais vantagens dos gasificadores de leito fluidizado em comparação com os de leito fixo são:

- Construção compacta que permite troca de calor e velocidade de reação elevadas, devido à mistura do leito;
- Flexibilidade face a alterações no conteúdo de humidade, de cinzas e outras características da alimentação;
- As cinzas são expelidas juntamente com o gás, na maioria como partículas sólidas, já que as temperaturas são na sua maioria inferiores ao ponto de fusão;

- A produção de alcatrão relaciona-se muito intimamente com a temperatura, pelo que seu controlo permite a sua minimização.

Como principais inconvenientes, destacam-se:

- Conteúdo elevado de sólidos e alcatrão no gás produzido, o que obriga a tratamento posterior;
- Temperatura elevada do gás produzido que arrasta metais alcalinos na forma de vapor (que tendem a criar depósitos corrosivos);
- Queima de carbono incompleta;
- Controlo exigente do caudal de ar, oxigénio ou vapor e da alimentação;
- Necessidade de consumo energético na compressão do ar ou oxigénio.

Além dos constituintes do gás produzido no processo de gasificação citados acima, o gás contém diversos inertes. É importante o seu tratamento após saída do gasificador, para a remoção de partículas sólidas, do alcatrão e possíveis compostos de enxofre, azoto, ácido clorídrico, entre outros. Estes contaminantes se não forem removidos, causam graves problemas nos equipamentos que utilizam o gás como combustível.

2.6. Influência dos parâmetros operacionais no gás produzido

Estudos científicos (Lv *et al*, 2004; Pooya *et al*, 2011; Shayan *et al*, 2013; Basu, 2006 e 2013) provam a importância e a influência de alguns fatores no processo e na qualidade do gás produzido. Esses fatores são:

- Razão de equivalência ou fator de ar;
- Tipo de reator;
- Tipo de agente de gasificação (ar, vapor ou oxigénio);
- Condições operatórias (Pressão, Temperatura, caudal de alimentação);
- Características da biomassa (físico-químicos e energéticos);

Razão de equivalência e Temperatura

O processo de gasificação é dependente da quantidade de oxigénio disponível para as reações. Para reações de gasificação em que a quantidade de oxigénio é inferior à estequiométrica utiliza-se a razão de equivalência, ou fator de ar.

A razão equivalência (ER), também conhecido como fator de ar, é definida como o quociente entre a razão ar-combustível real ($V_{a/c}$) e o ar-combustível estequiométrico ($V_{a/c_{est}}$). Isto é, representa a quantidade de oxigénio usada relativamente ao necessário para a combustão completa.

De acordo com Dogru *et al.* (2002), é um valor determinante na operação de um reator e pode tomar valores entre 0,2 e 0,4 no caso de gasificação de biomassa em leito fluidizado. Isto é, cada quilograma de combustível precisa de 20 a 40% da quantidade de ar estequiometricamente necessária para a combustão.

A qualidade do gás obtido por gasificação depende fortemente do valor da razão de equivalência empregue, o qual deve ser significativamente inferior a 1 para assegurar um estado longe de combustão completa. Um valor excessivamente baixo de ER (0,2) pode provocar vários problemas, incluindo a gasificação incompleta, a excessiva formação de carvão e a formação de gás com baixo poder calorífico. Por outro lado, um valor muito elevado de ER (0,4) resulta na formação excessiva de produtos de combustão completa, tais como CO₂ e H₂O, em detrimento de CO e H₂. Isto provoca também uma diminuição do poder calorífico do gás (Basu, 2006). Em sistemas de gasificação práticos, o valor de ER é normalmente mantido entre 0,20 a 0,40, onde se situa o ponto de maior eficiência. A existência deste ponto máximo está relacionada com temperatura do processo e com a conversão do carbono.

Lv *et al.* (2004) estudou o efeito da razão de equivalência (ER) entre 0,19 a 0,27 num gasificador de leito fluidizado (BFB), com a alteração do caudal de ar-vapor. A figura 2.8 indica que um aumento da razão de equivalência origina comportamentos diferentes na composição volumétrica dos gases obtidos.

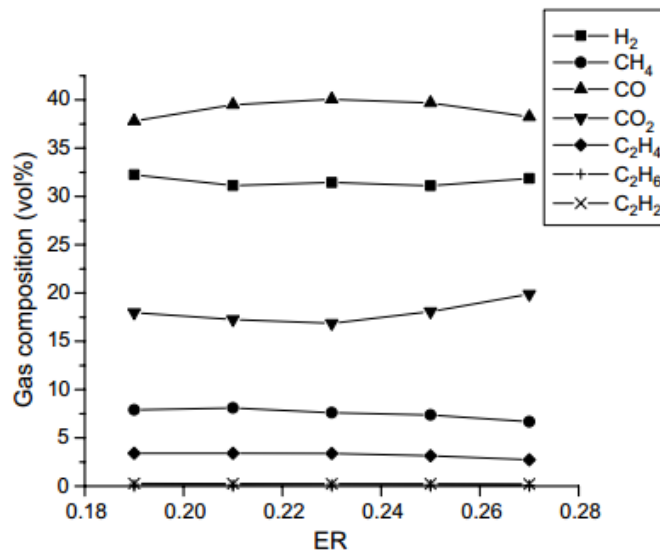


Figura 2. 8: Efeito da razão de equivalência na composição do gás. Taxa de alimentação: 0,512 kg/h; Temperatura:800°C; taxa de vapor:0,8 kg/h; caudal de ar: 0,5 a 0,7 Nm³/h (Lv *et al.*, 2004).

A composição volumétrica percentual do CO aumenta até à razão de equivalência de 0,23 e a partir desta, começa a diminuir. Quanto á composição do H₂, esta permanece constante com o aumento da razão da equivalência. A composição do CH₄ diminui

ligeiramente com o aumento da razão de equivalência e é mais evidenciado a partir do valor de 0,23 de ER.

Lv *et al.* (2004), também avaliou o rendimento do gás, eficiência de conversão do carbono e o poder calorífico do gás produzido em função da razão de equivalência. Na tabela 2.3 apresentam-se os valores dos resultados obtidos deste estudo.

Tabela 2. 3: Resultados experimentais do efeito da razão de equivalência nos parâmetros de gasificação (Caudal de Biomassa: 0,512 kg/h; tamanho das partículas da biomassa: 0,3-0,45 mm; reator temperatura: 800°C; taxa de vapor: 0,8 kg/h, adaptado de Lv et al, 2004).

Ar (Nm ³ /h)	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7
ER	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27
Rendimento do gás (Nm ³ /kg biomassa)	2,13	2,25	2,37	2,18	1,88
Poder calorífico do gás (kJ/Nm ³)	8817	8839	8708	8164	7277
Eficiência de conversão do Carbono (%)	76,26	84,49	90,60	84,00	70,6

Como se pode ver na tabela 2.3, o aumento da ER nem sempre promove o aumento dos parâmetros do processo de gasificação (rendimento do gás, poder calorífico do gás, eficiência de conversão do carbono).

Isto acontece, porque o aumento da razão de equivalência origina temperaturas altas de gasificação, o que promove aceleração do processo e por conseguinte, melhor qualidade do produto formado. Por outro lado, maiores razões de equivalências degradam a qualidade do gás devido às reações de oxidação.

Face a estes resultados, Lv *et al.* (2004) dividiu o estudo em duas fases, uma em que a razão de equivalência variou de 0,19 a 0,23 e outra que variou de 0,23 a 0,27. Na primeira fase, observa-se um efeito positivo da razão de equivalência que fez com que o rendimento do gás aumentasse de 2,13 para 2,37 Nm³/kg biomassa, o poder calorífico do gás aumentasse de 8817 para 8839 kJ/Nm³ e por fim, também se verificou o aumento da eficiência de conversão do carbono. Na segunda fase, o decréscimo do rendimento e do poder calorífico do gás e da eficiência de conversão do carbono é devido a reações de oxidação assim como à diminuição das concentrações de CO, CH₄ e ao aumento da concentração de CO₂, de acordo com a figura 2.2. Este estudo serviu para concluir, que não se deve usar valores inferiores a 0,23 de razão de equivalência porque reduz a temperatura da reação, nem valores superiores a 0,23 de razão de equivalência porque há um consumo excessivo do H₂ e de outros gases nas reações de oxidação. Assim, tem de ser encontrado um valor ótimo para a razão de equivalência, que neste caso específico foi o 0,23.

Outro estudo, realizado por Paasen (2004), num gasificador BFB atmosférico utilizando o ar como agente oxidante e lenha como biomassa, comprovou a influência da razão de equivalência na temperatura do leito e na zona de transporte (zona acima da

superfície do leito) como se pode verificar na figura 2.9. Um aumento da razão de equivalência origina aumento da temperatura quer do leito quer da zona de transporte.

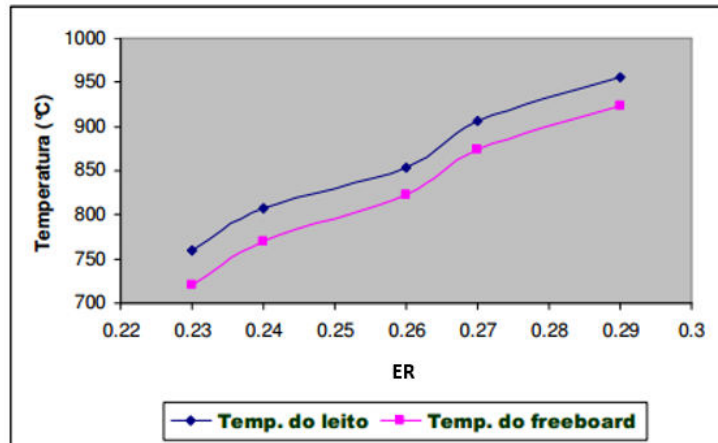


Figura 2. 9: Variação da Temperatura do leito em relação ao ER (Paasen, 2004).

A temperatura é um parâmetro de grande influência na operação dos gasificadores, assim como na qualidade final do gás obtido. Deve ser condicionada principalmente pela razão de equivalência utilizada, isto é, pelas quantidades de ar-combustível que participam na reação. É necessário garantir que a temperatura atinja o valor adequado para que o carbono presente no combustível seja transformado por completo e não se acumule nas cinzas, o que constitui uma “perda” de energia no sistema.

Este parâmetro tem efeito na concentração dos compostos no gás produzido. Os intervalos de temperatura mais adequados de acordo com a configuração dos gasificadores encontram-se no subcapítulo 2.5.

Outro estudo sobre a influência da razão de equivalência na composição volumétrica do gás produzido (Aguiar, 2003), realizado num gasificador do tipo BFB atmosférico e utilizando casca de arroz como biomassa e ar como agente oxidante, é apresentado na figura 2.10. Este estudo foi realizado numa gama de trabalho de razões de equivalência de 0,21 a 0,31.

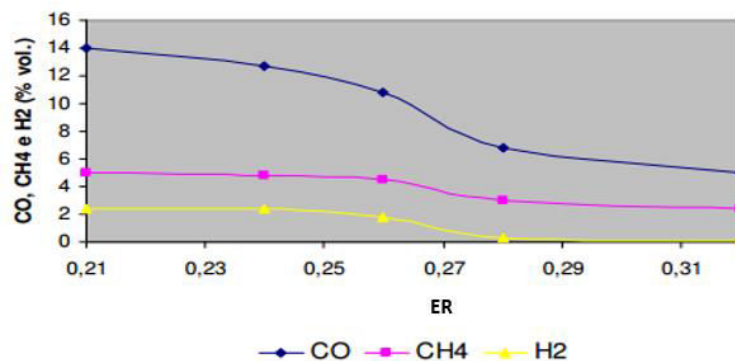


Figura 2. 10: Influência da ER na composição volumétrica percentual do gás obtido (Aguiar, 2003).

Através da figura, observa-se que a partir do valor de ER (0,26) reflete-se num decréscimo acentuado na composição percentual dos compostos CO, CH₄ e H₂.

Outros estudos realizados (Lora, 2004) foram feitos no sentido de avaliar a influência da ER no rendimento do gás frio e no poder calorífico do gás. De acordo com a figura 2.11, verificou-se que um aumento deste parâmetro leva um aumento do rendimento do gás frio e do gás quente. No entanto, o rendimento do gás quente é sempre superior, como seria de prever, ao rendimento do gás frio. Atingiu-se um pico ótimo de eficiência para valores de razão de equivalência à volta de 0,3.

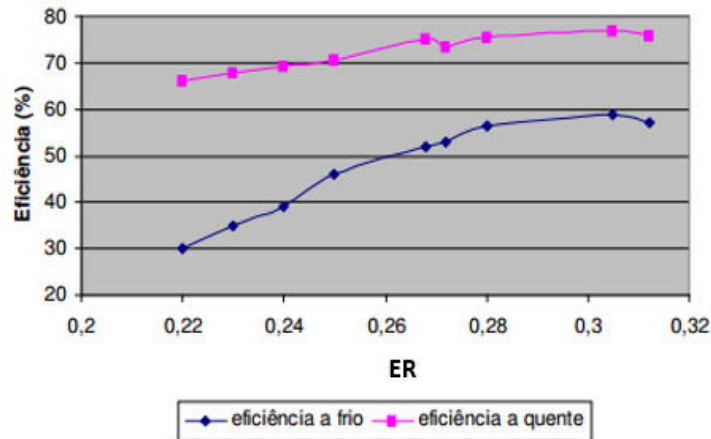


Figura 2. 11: Influência da ER no desempenho do reator (Lora, 2004).

Como já foi referido, a ER também influencia o poder calorífico do gás e na figura 2.12 pode ser observada uma queda do poder calorífico do gás produzido para razões de equivalências acima de 0,28.

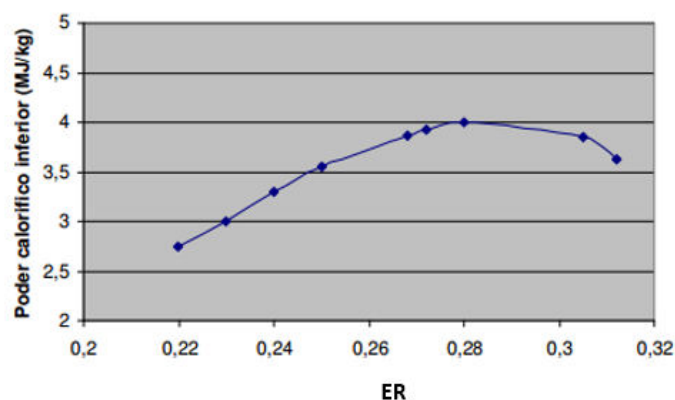


Figura 2. 12: Influência da ER no poder calorífico do gás (Lora,2004).

É importante informar que a eficiência de um reator de gasificação pode ser expressa numa base de gás “frio” ou “quente”. Sendo que a primeira é o quociente entre o potencial de energia química do gás produzido e o potencial energético da biomassa alimentada e a segunda é o quociente entre energia química e calorífica do gás e o conteúdo energético da biomassa. Por isso, sistemas muito bem isolados termicamente, podem levar a valores de eficiência perto dos 100%. Normalmente, a maioria dos autores quando compara rendimentos entre gasificadores utiliza, a eficiência a frio, porque esta evita a obtenção de valores que seriam influenciados pelo calor sensível do gás, que na verdade não é relevante para o processo.

Um estudo sobre a influência da temperatura, realizado também pelo Lv *et al.* (2004), executado numa gama de 700 a 900°C e para uma dada gama de ER. Provou que a concentração de H₂ e CO é favorecida pelo aumento da temperatura, enquanto que a concentração do CH₄ tem comportamento contrário. Este facto pode ser justificado pelo Princípio de Lê Chatelier, que diz que temperaturas altas favorecem os reagentes nas reações exotérmicas, enquanto nas reações endotérmicas são favorecidos os produtos. As reações de reforma do metano (8,9 e 10) são favorecidas pelo aumento da temperatura, o que resultou num aumento da concentração de H₂ e uma diminuição da concentração de CH₄. Por outro lado, o conteúdo de CO é determinado pela reação (3) que é uma reação exotérmica. Logo, temperaturas mais elevadas não favorecem a produção de CO. Como mostra a figura 2.13, para temperaturas abaixo dos 830°C, o teor de CO é mais elevado que o teor de H₂. No entanto, para temperaturas superiores a esta, o teor de H₂ ultrapassa o teor de CO e concentrações de C_nH_m exibem uma ligeira diminuição.

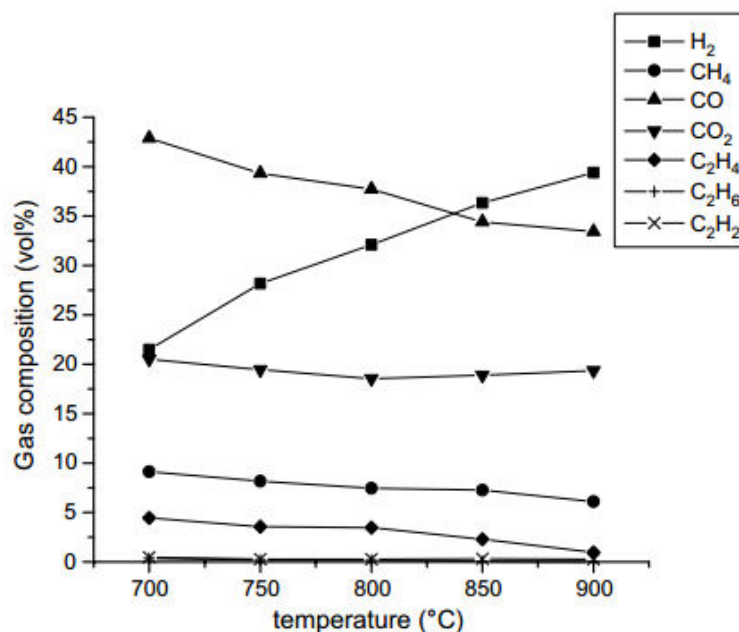


Figura 2. 13: Efeito da temperatura na composição do gás

(Biomassa: 0,445 kg/h; Caudal de ar: 0,5 Nm³/h; Taxa de vapor: 1,2 kg/h) (Lv *et al*,2004).

Neste estudo experimental, chegou-se à conclusão que a introdução de vapor no processo de gasificação é favorável para melhorar a qualidade do gás produzido. Contudo, o uso excessivo de vapor leva a uma redução da temperatura de gasificação e consequentemente, degradação da qualidade do gás produzido.

Noutros estudos realizados (Pinto *et al*, 2003 e 2005) observou-se o mesmo comportamento no que diz respeito à influência da temperatura na composição e rendimento de gasificação. O aumento da temperatura, numa gama de 750 a 900°C em ensaios de gasificação de carvão, biomassa e resíduos de plásticos, conduzem a uma maior taxa de gasificação. Este facto é explicado pela redução dos teores de hidrocarbonetos (C_nH_m) e alcatrões libertados, diminuição da percentagem de CO₂ no gás de síntese e o aumento de H₂ promovida pelas reações de oxidação e gasificação.

Agente de Gasificação

Os agentes gasificantes utilizado nos diferentes tipos de gasificadores têm grande influência na qualidade final do gás produzido. Os principais agentes de gasificação utilizados são ar, o vapor ou o oxigénio puro. Podem também ser utilizados uma mistura deles como ar-vapor, oxigénio-vapor e oxigénio-ar-vapor (Pooya *et al*, 2011). Embora, o uso do oxigénio ou vapor como agente gasificante melhore a qualidade do gás produzido, o alto custo e consumo de energia para gerar vapor ou oxigénio faz com que este uso seja insustentável nas aplicações industriais.

Qualquer um deles, tem influência no poder calorífico, na composição percentual (concentrações de CO, H₂ e CH₄ que estão condicionadas pelo desenvolvimento das reações envolvidas na gasificação), no teor de alcatrão, assim como no processo em geral (Basu, 2013).

A tabela 2.4 apresenta as vantagens e desvantagens de três tipos de agentes de gasificação, comparando-os.

Tabela 2. 4: Vantagens e desvantagens de três tipos de agentes de gasificação. (Adaptado: Wang *et al*, 2008, Tijmensen, 2000).

Agentes de gasificação	Vantagens	Desvantagens
Ar	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Baixo custo; ➤ Combustão parcial da biomassa para fornecimento de energia necessária ao processo; ➤ Teor de partículas e de alcatrão moderados dependentes do tipo de gasificador. 	<p>Baixo poder calorífico do gás (presença de N₂).</p>
Vapor	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elevado poder calorífico do gás; ➤ Elevado teor de H₂ no gás. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Requer fonte externa de calor; ➤ Aumento do teor de alcatrão no gás produzido e necessidade de limpeza catalítica.
Oxigénio	<ul style="list-style-type: none"> ➤ O gás de síntese não é diluído pelo N₂; ➤ Elevado poder calorífico do gás produzido; ➤ Ausência do alcatrão no gás produzido como consequência das altas temperaturas de operação; ➤ Permite a gasificação de biomassa em estado líquido. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Requer altas temperaturas de gasificação; ➤ Normalmente só é utilizado em gasificadores de fluxo arrastado.

A influência do agente gasificante e da pressão do reator na qualidade final do gás produzido, em especial no poder calorífico do gás é mostrado na tabela 2.5.

Tabela 2. 5: Influência do agente oxidante e da pressão de operação na qualidade do gás obtido (adaptado de Lora *et al*, 2003).

Agente de gasificação	Ar	Vapor de água	Oxigénio
Pressão de operação	Atmosférico	Atmosférico	Pressurizado
Poder calorífico (MJ/Nm ³)	4-7	10-18	12-28

Constatam-se melhores valores de poder calorífico do gás produzido, quando é utilizado o vapor de água como agente gasificante.

Nogueira e Lora (2003) afirma que se pode gasificar um combustível sólido utilizando oxigénio puro como agente oxidante em situações peculiares, reduzindo as perdas de energia associadas à presença de gases inertes, como o azoto que constitui 79% em volume do ar atmosférico. Se assim for, o gás produzido apresenta um poder calorífico mais elevado, porém o alto custo da produção de oxigénio puro é uma limitação económica importante desta alternativa. Quando é utilizado ar como agente oxidante, os gases produzidos no processo têm um poder calorífico mais baixo na faixa de 4-7 MJ/m³. Normalmente, os gases combustíveis de baixo poder calorífico são usados na combustão ou

máquinas de produção de energia, enquanto que os gases de médio/alto poder calorífico são utilizados como alimentação nos processos de conversão de produtos químicos, como por exemplo: metano e metanol.

Couto *et al.* (2013) teve como objetivo estudar a influência do tipo de agente gasificante no processo de gasificação que levou o autor a fazer uma compilação de resultados no que diz respeito às composições percentuais dos constituintes do gás produzido assim como do poder calorífico. O resultado deste estudo apresenta-se na tabela 2.6. O vapor de água aumenta notavelmente a produção de CO e H₂. No caso dos reatores de leito fixo, a produção do H₂ e CO é favorecida usando o O₂ como agente gasificante, aumentando também o poder calorífico do gás.

Tabela 2. 6: Influência do tipo agente de gasificação e do tipo de gasificador na composição final do gás obtido (adaptado de Couto *et al.*, 2013).

Agente Oxidante	Composição (% vol, base seca)					PCgás (MJ/m ³)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	
Ar (downdraft)	17	21	13	1	48	5,7
Ar (updraft)	11	24	9	3	53	5,5
O ₂ (downdraft)	32	48	15	2	3	10,4
Ar (BFB)	9	14	20	7	50	5,4
Ar (CFB)	14,1	18,7	14,7	3,5	47,7	n.d.
Ar (BFB)	9,5	18	13,5	4,5	45	n.d.
Vapor (CFB)	34,2	27,2	22,7	1,1	4,8	n.d.
Vapor (BFB)	52	23	18	7	n.d.	n.d.

Os diferentes tipos de gasificadores referidos na tabela anterior (downdraft, updraft, BFB, CFB), são descritos no ponto 2.5 deste trabalho.

Pressão

Como já referido, a pressão também um fator a ser considerado. A variação da pressão no reator afeta a composição dos gases produzidos no processo. Quando a pressão é aumentada no reator, os teores de CO e H₂ diminuem e os teores de H₂O, CO₂ e CH₄ aumentam. À primeira vista parece ser desvantajosa porque diminui o poder calorífico do gás produzido.

No entanto, esta situação pode ser contornada se for colocado um compressor antes do reator a operar com gás frio, e o gás produzido a alta pressão pode ser imediatamente conduzido para um processo seguinte sem passar por um compressor (Basu, 2013).

Características da Biomassa

As propriedades físico-químicas da biomassa são fatores importantes a ter em conta na performance de um processo de gasificação. No subcapítulo 1.4 encontra-se todos os fatores que influenciam no processo.

Como já foi dito anteriormente, o teor de humidade da biomassa influencia a temperatura do reator. Quanto mais alto for este teor mais energia será necessária para dar início ao processo e, por sua vez, a energia que é fornecida ao processo pela combustão da biomassa no gasificador não será suficiente. O aumento de valores de humidade acima de 25% diminui a temperatura do processo de gasificação, ou seja, a presença de água faz com que seja necessária mais energia para vaporizá-la e conseqüentemente, menos energia estará disponível para as reações endotérmicas responsáveis pela produção de H_2 e CO . Os teores de H_2 , CO_2 e H_2O aumentam e os teores de N_2 , CO diminuem, fazendo com que o poder calorífico dos gases também diminua. Isso deve-se ao fato de que uma diminuição de temperatura do reator favoreça a produção de CO_2 em detrimento de CO . O ideal seria até 20% de humidade na biomassa.

Caso de um estudo nas mesmas condições operatórias

Todos estes estudos correspondem a gasificadores que operam em contínuo no que diz respeito à entrada de biomassa e à entrada do agente oxidante. É importante salientar que na presente dissertação o estudo da gasificação vai ser realizado num sistema semi-batch, ou seja, a entrada de ar é contínua, mas a entrada da biomassa é descontínua. Na verdade, estas condições operatórias podem ter uma importante influência no processo de gasificação.

Foi analisado recentemente num estudo, usando um gasificador de leito fluidizado semi-batch e ar como agente de fluidização, a influência do efeito da razão ar/combustível (A/C) no desempenho da gasificação de partículas de bagaço de azeitona (Almeida, 2015).

Este trabalho veio provar que uma redução do caudal de ar para a mesma carga de biomassa leva a uma redução da razão A/C e conseqüentemente uma redução da razão entre a velocidade superficial do gás (U_o) e a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) ou seja, maior tempo de residência do gás produzido. A velocidade superficial do gás e a carga de biomassa no equipamento são dos parâmetros mais importantes no dimensionamento e operação do equipamento pois determinam a sua performance, controlam a taxa de formação e poder energético do gás e a formação de carvão e alcatrões.

No trabalho experimental referido, foram testados três caudais de ar diferentes. Na tabela 2.7 encontram-se os resultados obtidos no desempenho da gasificação para uma carga de biomassa.

Tabela 2. 7: Parâmetros da gasificação obtidos para três razões ar/combustível diferentes (adaptado de Almeida, 2015).

Caudal de ar (kg/h)	0,36	0,25	0,17
U_0/U_{mf}	2	1,4	1
(A/C) (kg ar/kg biomassa)	1,80	1,25	1,13
Eficiência de conversão de carbono (%)	62,6	62,0	63,1
Rendimento do gás seco (Nm³/kg)	2,11	1,75	1,67
Eficiência do gás frio (%)	36,2	39,9	43,4
HHV_g (MJ/Nm³)	3,9	5,2	5,9

Estes resultados revelam que a diminuição do caudal de ar resulta na melhoria de todos os parâmetros de avaliação do desempenho da gasificação. O poder calorífico do gás (HHV_g) de 5,9 MJ/Nm³, foi obtido com a razão ar/combustível mais pequena, que corresponde ao gás produzido com um maior teor de gases combustíveis. Os mais altos valores da eficiência de conversão do carbono e da eficiência do gás frio correspondem também à razão A/C mais baixa.

Relativamente ao efeito da carga de biomassa, não tão menos importante, verificou-se que mantendo um caudal de ar constante, não se observou um melhor desempenho da gasificação. Na tabela 2.8, pode-se visualizar a redução de todos os parâmetros da gasificação com o aumento da carga de biomassa.

Tabela 2. 8: Parâmetros da gasificação obtidos para três carga de biomassa diferentes (adaptado de Almeida, 2015).

Biomassa (g)	3	5	7
Eficiência de conversão de carbono (%)	70,6	62,0	59,5
Rendimento do gás seco (Nm³/kg)	1,9	1,7	1,6
Eficiência do gás frio (%)	56,2	39,9	41,1
HHV_g (MJ/Nm³ b.s)	5,8	5,2	5,0

Uma menor carga de biomassa parece melhorar o desempenho da gasificação, obtendo-se valores mais elevados para todos os parâmetros da gasificação.

2.7. Métodos de análise: Cromatografia Gasosa -TCD

O conhecimento da composição elementar da matéria-prima do processo, em estudos de gasificação de biomassa, é essencial para a avaliação/estimativa da composição e do potencial calorífico do produto final, o gás de síntese.

A análise da composição do gás resultante da gasificação térmica (denominado gás de síntese ou *syngas*) de diferentes biomassas é geralmente efetuada por cromatografia gasosa com detetor de condutividade térmica (GC-TCD). Este tipo de cromatografo está equipado com 2 detetores de TCD e um conjunto de 4 colunas de enchimento específicas para a análise simultânea de 10 compostos, constituintes principais do gás: hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, oxigénio, azoto, etano, eteno, entre outros.

O detetor de condutividade térmica é universal e sensível à concentração do soluto no gás de arraste (normalmente é He ou H₂). O seu funcionamento baseia-se na alteração da condutividade térmica do gás de arraste (referência) na presença das substâncias eluídas (amostra), isto porque os materiais quando são submetidos a uma diferença de temperatura transmitem calor de acordo com a sua condutividade térmica. Um filamento metálico (de Tungstênio, Ouro ou liga W-Re) que está montado dentro de um orifício que, por sua vez, está dentro de um bloco metálico (cela) é aquecido através de uma corrente elétrica constante. Este bloco também é aquecido, mas a uma temperatura mais baixa, por onde o gás de arraste proveniente da coluna passa continuamente. À medida que o gás de arraste puro circula pela cela, a taxa de perda de calor do filamento para o bloco é constante e a temperatura do filamento não varia.

No momento em que um componente é separado da coluna, ele vai sair misturado com o gás de arraste e passa pelo detetor térmico, nessa altura a condutividade térmica do meio é modificada e a temperatura do filamento muda. Isto causa uma instabilidade na variação na resistência elétrica que está montado num circuito de ponte de *Wheatstone* e que converte a variação da resistência elétrica numa diferença de potencial, que depois é registada e gera os picos do cromatograma.

A análise qualitativa do gás é feita com base nos tempos de retenção de cada um dos compostos que são comparados com os tempos de retenção do cromatograma padrão. O cromatograma padrão é obtido através de uma mistura de calibração contendo os diferentes gases analisados. A análise quantitativa do gás é realizada por comparação da área dos picos do cromatograma correspondentes a cada um dos constituintes da amostra do gás, com as áreas obtidas para misturas de calibração de composição e teor rigorosamente conhecidos. A área abaixo das curvas serve para calcular o número total de

moles produzidas de cada gás. Um exemplo de um cromatograma correspondente aos ensaios realizados neste trabalho encontra-se em anexo A com os respetivos tempos de retenção dos compostos e retas de calibração.

3. Instalação Experimental

Neste capítulo apresenta-se a instalação experimental do reator e faz-se a descrição experimental e das condições operatórias dos ensaios realizados. A instalação experimental encontra-se montada no laboratório investigação do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) no Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Esquema da Instalação

A instalação existente no laboratório é apresentada esquematicamente na figura 3.1.

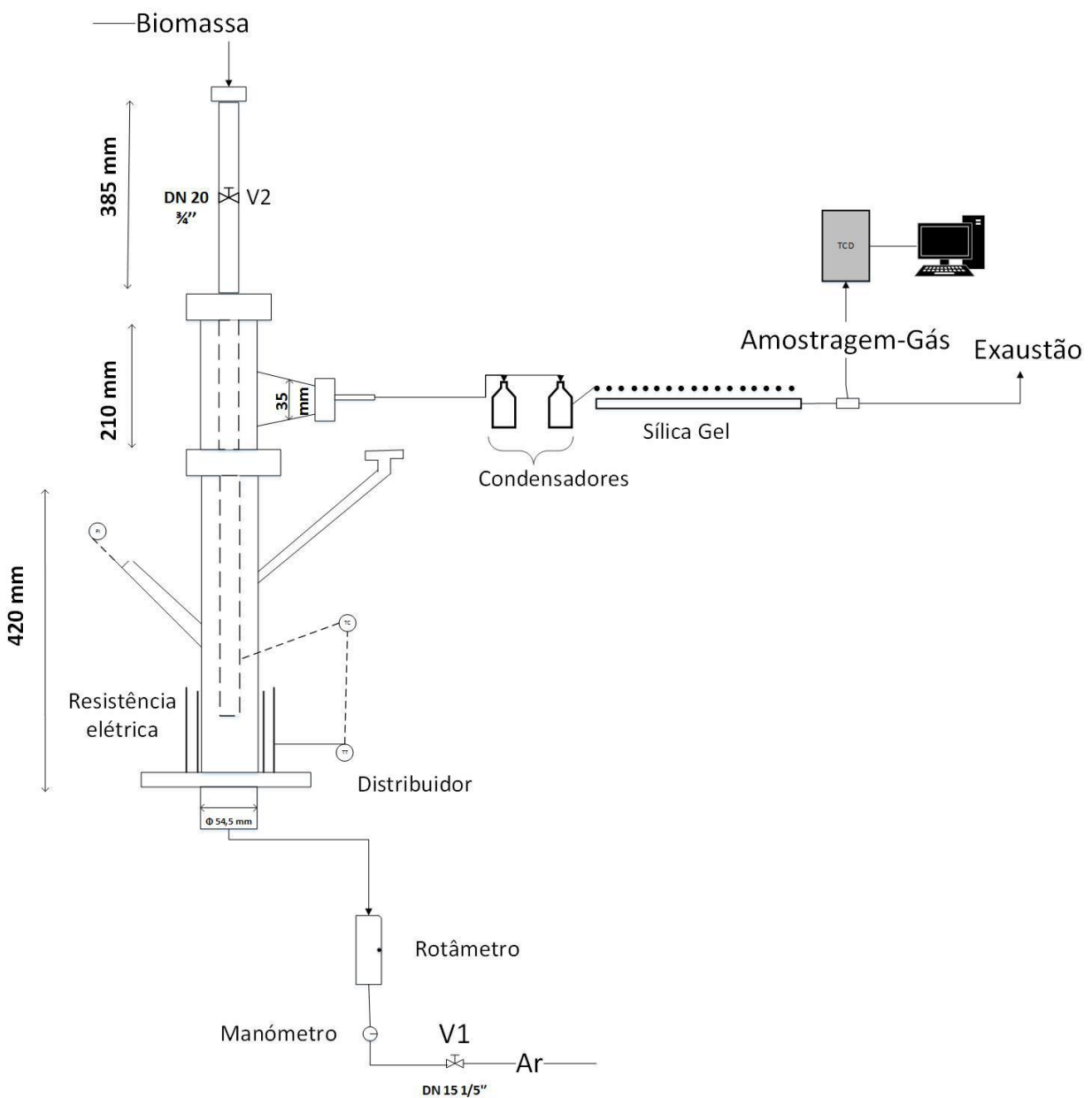


Figura 3. 1: Esquema instalação experimental presente no laboratório CIETI do ISEP.

Como já foi referido anteriormente, o reator em estudo é um gasificador de leito fluidizado borbulhante. Este tipo de gasificador contém no seu interior um leito de areia fluidizado que tem como vantagem uniformizar a temperatura do mesmo proporcionando um melhor contacto entre o sólido e o fluido (gás) e também uma melhor troca de calor entre partículas. Este opera à pressão atmosférica e em semi-contínuo. Nestes tipos de gasificadores simples, é possível realizar estudos com vários tipos de combustíveis sólidos com diferentes granulometrias e usando condições operatórias diferentes.

A figura 3.2 corresponde a uma fotografia da referida instalação.

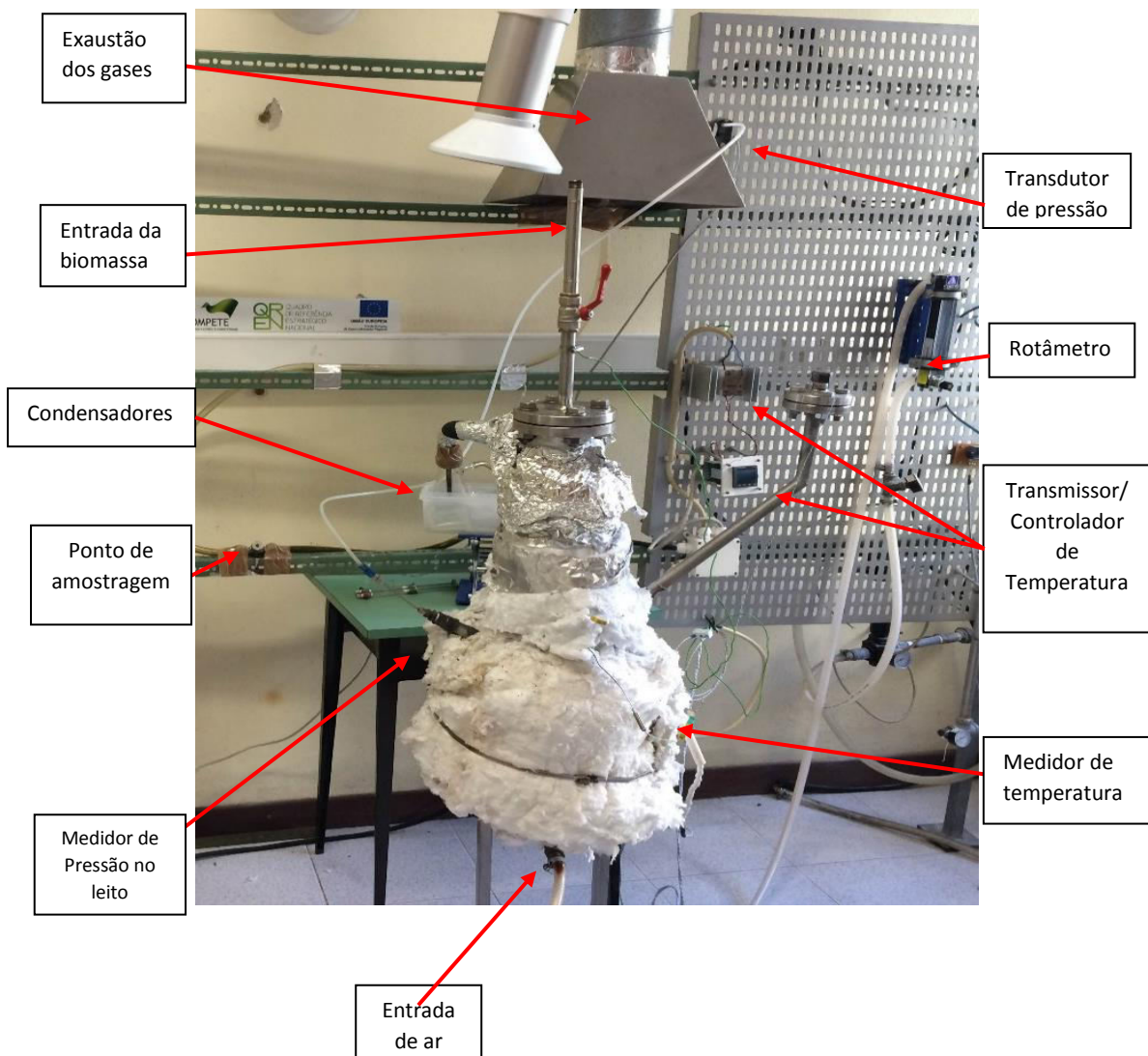


Figura 3. 2: Fotografia da instalação experimental com a respetiva legenda presente no laboratório CIETI do ISEP.

Sistema de alimentação da Biomassa

A alimentação da biomassa é realizada na parte superior do reator e este sistema é constituído por um tubo em aço inoxidável de 1" soldado à tampa do reator e termina perto do leito de areia. O tubo é equipado com uma válvula on-off V2 (válvula de admissão de biomassa) que deve ser mantida fechada durante o período de aquecimento do reator para evitar perdas de calor. Quando a carga é introduzida, a válvula encontra-se fechada e só depois é aberta e com o auxílio de um pistão a carga cai no leito por gravidade. Deve dizer-se que a origem de entupimentos na fase da alimentação da carga depende não só da gama de granulometria das partículas de biomassa, mas também do peso da biomassa.

Como já foi referido anteriormente, a biomassa escolhida foi a cortiça. Segundo Almeida (Almeida, 2014), que caracterizou as partículas de cortiça para o estudo do processo de gasificação, pode-se verificar que estas apresentam boas características no que toca ao poder calorífico (PCS_c) de modo a ser utilizado como matéria-prima nos processos de gasificação de biomassa. A granulometria escolhida para os ensaios das partículas de cortiça situa-se na gama de 1,25 a 2 mm. Na tabela seguinte encontram-se os resultados da sua caracterização.

Tabela 3. 1: Caracterização das partículas de cortiça (Adaptado: Almeida, 2014).

Humidade (w/w%)	16,0
PCS_c (kJ/kg)	16158,6
Análises aproximadas (wt/w% base seca)	
Voláteis	94,0
Sólidos fixos	6,0
Análises finais (w/w%) (w/w% b.s)	
Carbono	48,1
Hidrogénio	6,3
Nitrogénio	0,5
Oxigénio, <i>diff.</i>	29,1

Como as partículas de cortiça utilizadas na fase experimental da presente dissertação têm as mesmas características que as de (Almeida, 2014), não foi necessário realizar uma nova caracterização da biomassa. Deste modo, os resultados tabelados serviram para efeito de cálculos necessários para a determinação dos parâmetros do processo de gasificação.

Alimentação do agente de Fluidização/Gasificação

O leito de areia é fluidizado com ar comprimido. O caudal de ar é introduzido pela parte inferior do reator e é medido por um rotâmetro. O caudal de ar antes de entrar no rotâmetro é controlado por uma válvula V1 (válvula de admissão de ar) e a sua pressão por um manómetro. Na figura 3.3 está apresentado de forma ampliada o rotâmetro presente na instalação.

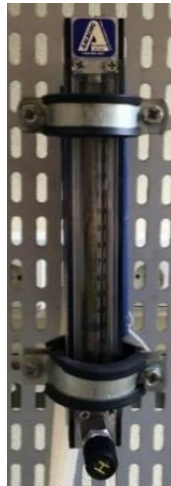


Figura 3. 3: Fotografia do rotâmetro da instalação.

Este rotâmetro é da marca Aalborg 044-40-A e a respetiva curva de calibração, para 20°C e 1 barg encontra-se no anexo A.

Para garantir as condições de fluidização do leito foram estimadas a velocidade mínima de fluidização bem como a velocidade terminal do ar através do leito de areia. Estes cálculos encontram-se no anexo C.

Reator

O reator é feito de tubo de aço inoxidável com um diâmetro interno de 54 mm e uma altura de 800 mm.

A parte que suporta o reator é envolvido por tijolos refratários perfurados onde se encontra uma resistência elétrica de 3 kW. Estes são termicamente isolado por lã cerâmica da marca “Kaowool” para diminuir as perdas de calor para o exterior.

Os ensaios experimentais foram realizados para temperaturas a partir dos 750°C, que correspondem à temperatura mínima a que foi avaliada a gasificação, em vários artigos consultados.

Distribuidor

O distribuidor está montado na base do reator e é constituído por uma chapa de aço uniformemente perfurada com uma matriz de 10 x10 furos de 0,6 mm de diâmetro. O dimensionamento deste componente pode ser consultado em (Pimenta, 2007).

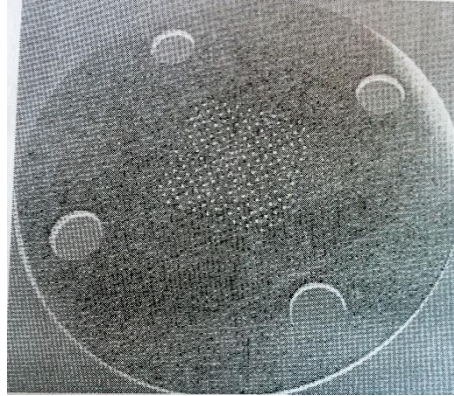


Figura 3. 4: Distribuidor.

Medição e Controlo da Temperatura e Pressão do Leito

A medição da pressão do leito é feita através de um tubo capilar de aço inserido no reator junto ao distribuidor (figura 3.5) que está ligado a um transdutor de pressão que permite medir a diferença de pressão entre o leito e a atmosfera. Esta diferença de pressão permite ir controlando a altura do leito.

O transdutor da presente instalação (figura 3.6) da marca Omega e modelo PX142-002D5V permite leituras na gama de pressões diferenciais entre 0 e 2 psi (0 a $1,38 \times 10^4$ Pa) e encontra-se ligado a um sistema de aquisição de dados ISK 200 da marca GANTNER com o software Signasoft6000. A respetiva curva de calibração é apresentada no anexo A.



Figura 3. 5: Medidor de Pressão no Leito

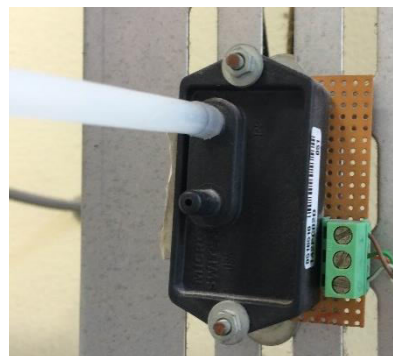


Figura 3. 6: Transdutor de pressão.

A medição da temperatura do leito é realizada através de um termopar do tipo K (figura 3.7) inserido no interior do leito junto ao distribuidor conectado a um transmissor/controlador de temperatura. Este termopar ligado a um sistema de controlo permite, de acordo com a temperatura de referência, ligar/desligar a resistência do reator.



Figura 3. 7: Localização do Termopar tipo K no reator.

Leito

O material de enchimento do leito é areia de sílica cujo diâmetro médio das partículas é de 375 μm . Para os ensaios experimentais utilizou-se uma altura de areia correspondente a aproximadamente 13 cm.

Sistema de tratamento do gás de produção

A instalação está equipada com dois condensadores na parte lateral do reator. Cada condensador contém 50 ml de propanol com 100 ml de água e estão mergulhados em gelo. Este sistema permite condensar a água e os alcatrões formados que são arrastados pelo gás na saída do gasificador. A parte que será analisada é a parte não condensável.

A sílica- gel, que se encontra entre os condensadores e o ponto de amostragem, tem como função eliminar a humidade existente no gás até chegar ao ponto de amostragem. Isto porque o detetor térmico do cromatografo gasoso, responsável pela determinação da composição do gás, é sensível à água.

É importante uma boa exaustão dos gases, uma vez que, o espaço é fechado e o gás é constituído essencialmente por monóxido de carbono e outros componentes que podem ser prejudiciais á saúde e não convém serem inalados.

3.1. Procedimento Experimental

De acordo a instalação experimental apresentada na figura 3.2, refere-se de seguida o procedimento experimental que serviu para a realização de todos os ensaios referentes às varias condições operatórias. Numa primeira fase, e antes do ensaio de gasificação, foi necessário preparar a instalação no que diz respeito às condições exigidas para a realização de cada ensaio.

Preparação da instalação:

1. Ligou-se a resistência elétrica do reator fixando a temperatura de referência desejada para a realização do trabalho (dependendo da temperatura, normalmente um tempo de espera de 1,5 a 2 horas);
2. Regulou-se o rotâmetro para a posição do caudal de ar de entrada pretendido;
3. Pesou-se, numa balança, uma massa de raspa fina de cortiça consoante o desejado;
4. Quando a temperatura no leito atingia o valor previamente fixado, dava-se início ao ensaio.

Realização do Ensaio:

1. Colocou-se a massa de cortiça na parte superior do reator com a válvula fechada. De imediato abriu-se a válvula e com ajuda do pistão empurrou-se a massa rapidamente para dentro do reator. De imediato, procedeu-se ao fecho do mesmo roscando o pistão ao reator;
2. Nesse momento, da carga da biomassa, iniciou-se a contagem com o cronómetro;
3. Em diferentes tempos de amostragem (10, 20, 30, 40, 60, 90, 120s) foram retiradas amostras de gás produzido no ponto de amostragem usando para o efeito 7 seringas;
4. Injetou-se individualmente cada seringa num cromatografo gasoso para determinação da composição do gás de cada tempo de amostragem;
5. Retirou-se o pistão (para verificar se existe massa que não foi gasificada);
6. Desligou-se a resistência;

3.2. Condições operatórias

Como foi referido, todos os ensaios realizados foram feitos usando a raspa fina de cortiça como biomassa. Pretendeu-se neste estudo avaliar o efeito da relação entre o caudal de ar e a massa de combustível e da temperatura do leito nos parâmetros de gasificação.

3.2.1. Análise da influência da carga de biomassa e do caudal de ar

Para estudar a influência da relação ar/combustível, os ensaios foram realizados a 850°C e para dois caudais de ar, 0,25 e 0,33 kg/h, a 20°C e 1 barg.

Numa primeira fase, para a posição P30 que corresponde a 0,25 kg/h de ar, pesou-se a massa de cortiça correspondente a 2,5; 3; 5 e 7 gramas. Numa segunda fase, para a posição P35 que corresponde a 0,33 kg/h de ar, os ensaios foram feitos com massas de cortiça correspondentes a 2; 2,5; 4; 5 e 6 gramas de forma a obter a mesma razão A/C que o obtido para os ensaios da primeira fase.

3.2.2. Análise da influência da temperatura do Leito: $782^{\circ}\text{C} < T_L < 900^{\circ}\text{C}$

Estes ensaios foram feitos para um caudal de ar de 0,33 kg/h a 20°C e 1barg relativo, para uma massa de 2g e para as temperaturas de 782, 800, 850, 900°C.

4. Resultados e discussão

Neste Capítulo apresentam-se os principais resultados obtidos dos ensaios experimentais realizados. Como já foi referido anteriormente, foram estudados três fatores no processo de gasificação, a influência da carga de biomassa, do caudal de ar e a temperatura do leito.

4.1. *Evolução da composição do gás de produção ao longo do tempo*

É muito difícil prever a composição exata do gás a partir do processo de gasificação, uma vez que num gasificador real todas as reações ocorrem simultaneamente. A importância do estudo do equilíbrio químico dos componentes do gás permite muitas vezes fornecer uma visão útil para a compreensão do desempenho de um gasificador por meio de pesquisa experimental.

É importante uma análise prévia da evolução da composição do gás produzido para que se possa conhecer o tipo de comportamento de cada composto formado ao longo do tempo. Os gases detetados e quantificados no processo de gasificação foram: H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 . O comportamento das curvas de cada composto que constitui o gás produzido foi semelhante em todos os ensaios, obtendo-se valores de percentagens volumétricas diferentes em cada ensaio. Por este motivo e a título de exemplo, apresenta-se na figura 4.1, o resultado de um ensaio correspondente às seguintes condições de operação:

- Temperatura do leito a $850^{\circ}C$;
- Caudal de ar de $0,25\text{ kg/h}$;
- Massa de cortiça de $7g$.

Como se pode constatar neste ensaio, figura 4.1, os compostos CO , CH_4 , H_2 e CO_2 atingem a sua maior concentração aos 10 segundos. Ao longo do tempo, à medida que as reações vão ocorrendo, a percentagem volumétrica dos compostos CO , CH_4 , H_2 vai diminuindo como seria de esperar. A percentagem volumétrica do CO_2 mantém-se praticamente constante. O N_2 sendo inerte foi excluído da representação, para melhor visualização dos outros compostos mais relevantes do processo. O processo de gasificação termina quando já não há produção dos gases CO , CH_4 , H_2 e esta constatação permite determinar o tempo de integração do ensaio de gasificação. Neste caso, foi de 90 segundos o tempo total de gasificação.

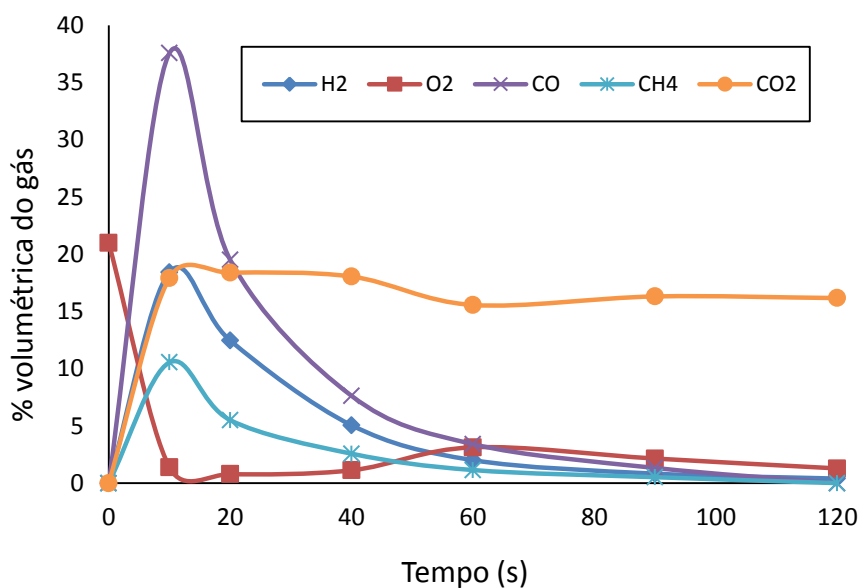


Figura 4. 1: Composição do gás produzido vs tempo.

Dependendo das condições operatórias fixadas, o processo pode levar mais ou menos tempo a ocorrer, ou seja, a evolução da percentagem volumétrica de cada composto gasoso ao longo do tempo é de extrema importância para determinar o tempo de integração do processo de gasificação.

4.2. Influência da carga de biomassa e do caudal de ar

Considerando-se que a gasificação é um processo de oxidação parcial que é determinado pelas quantidades de ar e combustível introduzidas no reator, é possível afirmar que este é um fator que influencia o processo de gasificação.

Como já foi referido, a influência da carga de biomassa foi estudada para uma gama de massas (2 a 7g) e para dois caudais de ar diferentes, 0,25 kg/h e 0,33 kg/h, impondo sempre uma temperatura do reator de 850°C.

4.2.1. Influência da massa de cortiça na evolução da composição dos gases, H₂, CO e CH₄, ao longo do tempo.

Dos vários parâmetros do processo a serem estudados, conseguiu-se avaliar a influência da carga de biomassa na produção dos gases H₂, CO e CH₄ com um caudal de ar constante. Nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 está representado o efeito da massa nas evoluções das composições do H₂, CO e CH₄ respetivamente, para um caudal de 0,25 kg/h de ar.

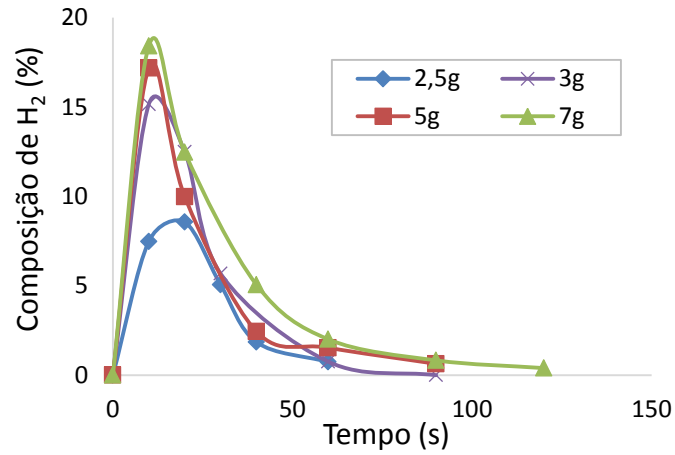


Figura 4. 2: Influência da massa de cortiça na produção de H₂.

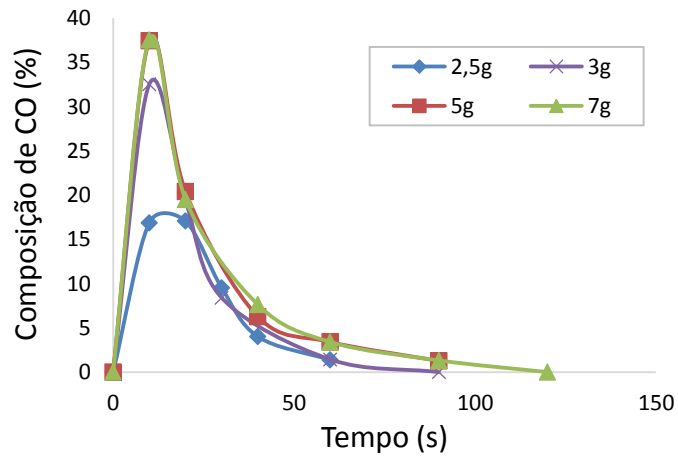


Figura 4. 3: Influência da massa de cortiça na produção de CO.

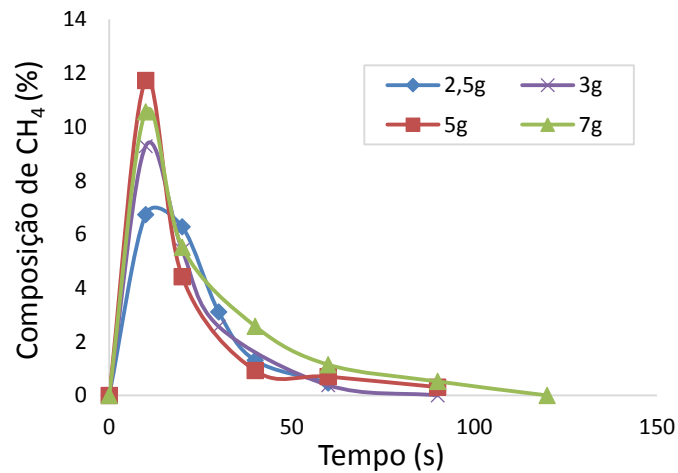


Figura 4. 4: Influência da massa de cortiça na produção de CH₄.

Através da análise, demonstrou-se que a produção do H₂, CO e CH₄ é favorecida pelo aumento massa de cortiça nesta gama de trabalho. Para os três

compostos, existe um crescimento significativo das suas composições volumétricas, passando de valores relativamente baixos para quase o dobro. No entanto, a partir das 5 g, este aumento já não é tão acentuado.

O mesmo comportamento foi observado para o outro caudal de ar estudado (0,33 kg/h).

4.2.2. Evolução da composição média do gás de produção

A massa de cortiça e a razão A/C mostrou ter influência na composição média do gás produzido, como se verifica nas figuras 4.5 e 4.6, para os dois caudais de ar estudados. Estas composições correspondem a valores médios estimados através da integração das curvas composição vs tempo para todos os ensaios realizados e válidos.

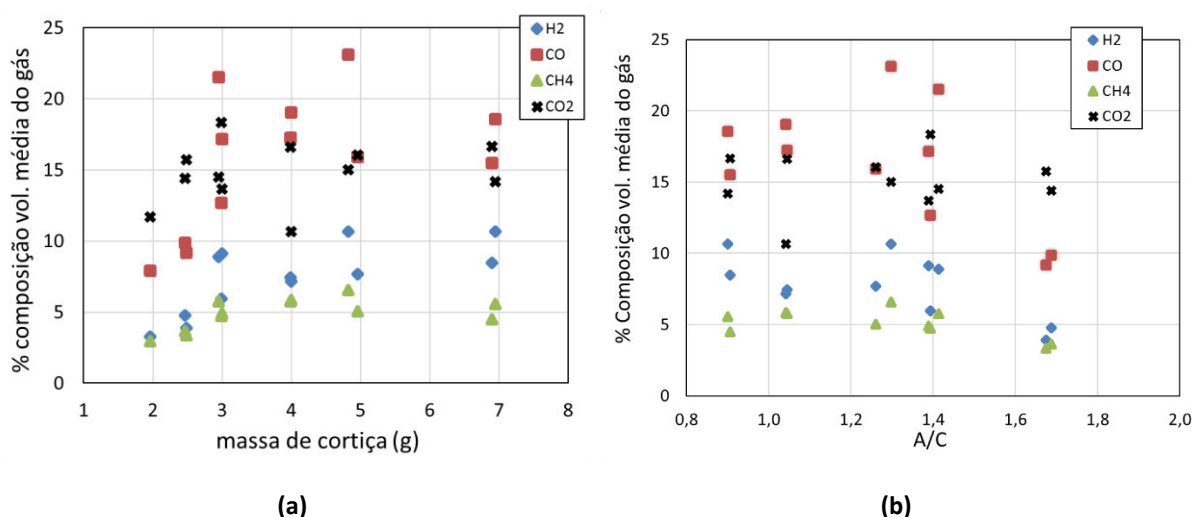


Figura 4. 5: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) na composição média do gás produzido, para um caudal de ar: 0,25 kg/h.

A figura 4.5 mostra que o teor de CO aumenta significativamente até à aos 3 g de cortiça, a que corresponde uma razão A/C de cerca de 1,4 e a partir deste valor, decresce ligeiramente. O teor de H₂ aumenta em toda a gama de massas estudadas. Por fim, o teor de CH₄ aumenta ligeiramente até às 3 g, e em seguida decresce ligeiramente. Quanto ao CO₂ pouco se altera com o aumento da razão A/C.

Não foi possível, no tempo disponível para a realização do trabalho, esclarecer o comportamento verificado nos ensaios realizados com massa inferiores a 3g.

Para um caudal de ar de 0,33 kg/h (figura 4.6) observou-se a mesma tendência de comportamento que se obteve para o caudal de ar de 0,25 kg/h para massa superior a 3 g, com exceção do teor de H₂.

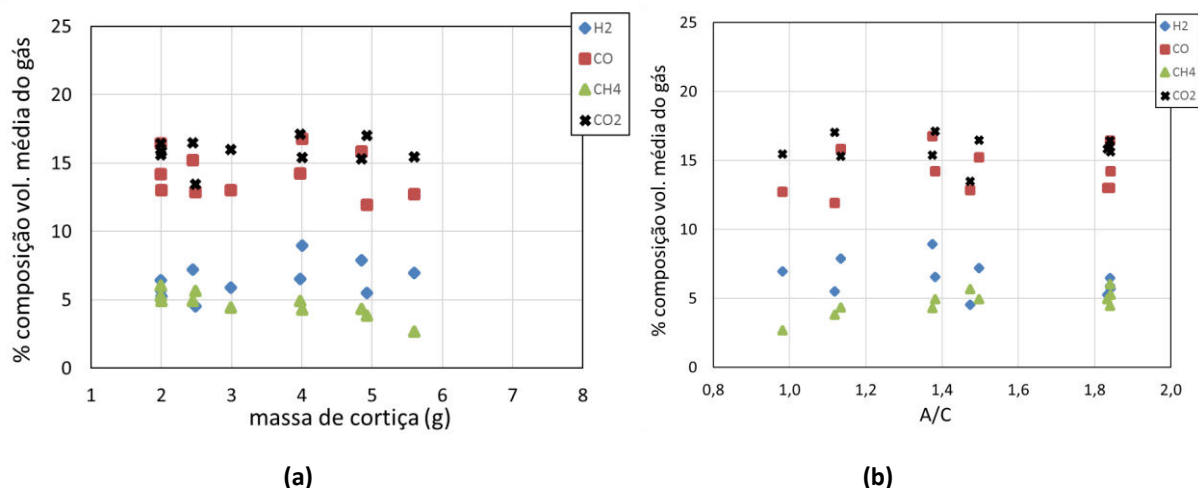


Figura 4. 6: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) na composição média do gás produzido, para um caudal de ar: 0,33 kg/h.

A composição média percentual do CO mantém-se ligeiramente constante até à massa de cortiça de 4 g e em seguida, decresce. O teor de H₂ parece apresentar uma ligeira tendência para aumentar até às 4 g que corresponde à razão A/C de 1,4, e depois diminui para um valor aproximadamente constante. O teor de CH₄ diminui consideravelmente com o aumento da massa de cortiça. O teor de CO₂ pouco se altera com o aumento da massa de cortiça e também se verifica com o aumento da razão A/C.

Verifica-se que existe uma zona crítica de trabalho comum aos dois caudais de ar testados, que é na razão A/C próxima de 1,4. Nesta zona há uma grande dispersão dos resultados que aumenta a incerteza experimental.

4.2.3. Estudo dos parâmetros de gasificação

Para avaliar o desempenho da gasificação foi avaliado o comportamento dos quatro parâmetros de gasificação definidos no subcapítulo 2.3.

Os resultados obtidos para a eficiência de conversão de carbono em função da massa de cortiça e da razão A/C e apresentam-se na figura 4.7, para os dois caudais de ar testados.

O exemplo deste cálculo dos quatro parâmetros de gasificação, pode ser encontrado no anexo B.

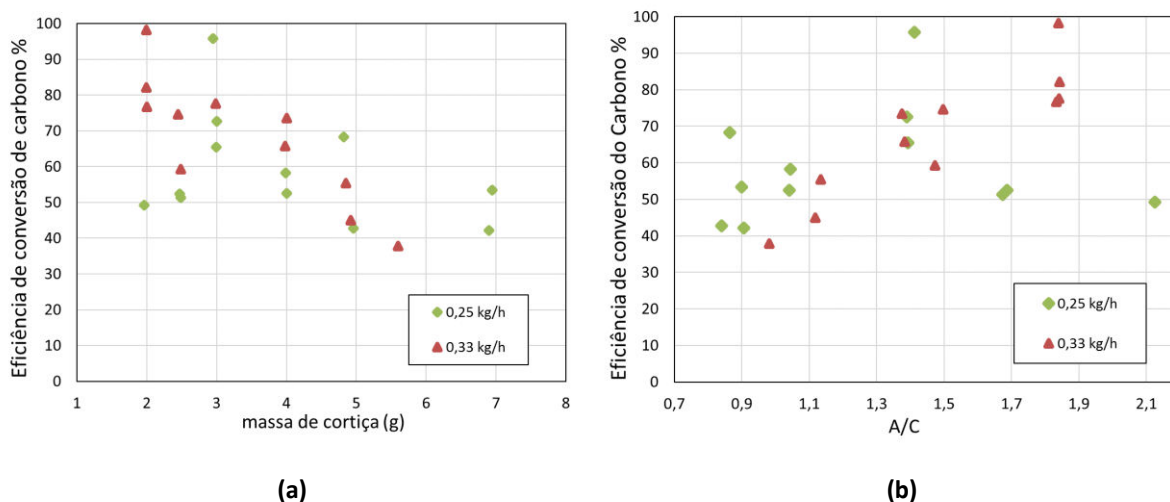


Figura 4. 7: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) na Eficiência de conversão do carbono.

Os resultados apresentados na figura 4.7 mostram que, de uma forma geral, a eficiência de conversão do carbono diminui com o aumento da massa de cortiça.

Para um caudal de 0,33 kg/h de ar, verifica-se um aumento gradual deste parâmetro com o aumento da razão A/C, atingindo valores mais altos para massas de biomassa mais pequenas. Neste caso, para 2 g, a eficiência do carbono atingiu o valor médio de 85,6%. Para o caudal de 0,25 kg/h, o valor médio de 77,9% para a eficiência de conversão de carbono foi obtido nos ensaios realizados com 3 g de cortiça.

Este parâmetro relaciona a quantidade de carbono no gás de síntese com a quantidade de carbono presente na biomassa, logo seria de esperar este comportamento. As concentrações de CH_4 e CO aumentam até à razão de 1,4 e logo de seguida, as concentrações diminuem, o que leva a eficiência aumentar e depois a diminuir (figura 4.5). Obteve-se melhores valores de eficiência de conversão de carbono para o caudal de 0,33 kg/h, na gama de massas de 2 a 4 g.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o processo é favorecido por um caudal de ar menor até valores de razão A/C de 1,3. A partir deste valor de razão A/C o processo de gasificação parece ser favorecido por caudais de ar maiores.

O rendimento do gás seco reflete o volume de gás produzido. A figura 4.8 mostra os resultados obtidos com os dois caudais de ar estudados.

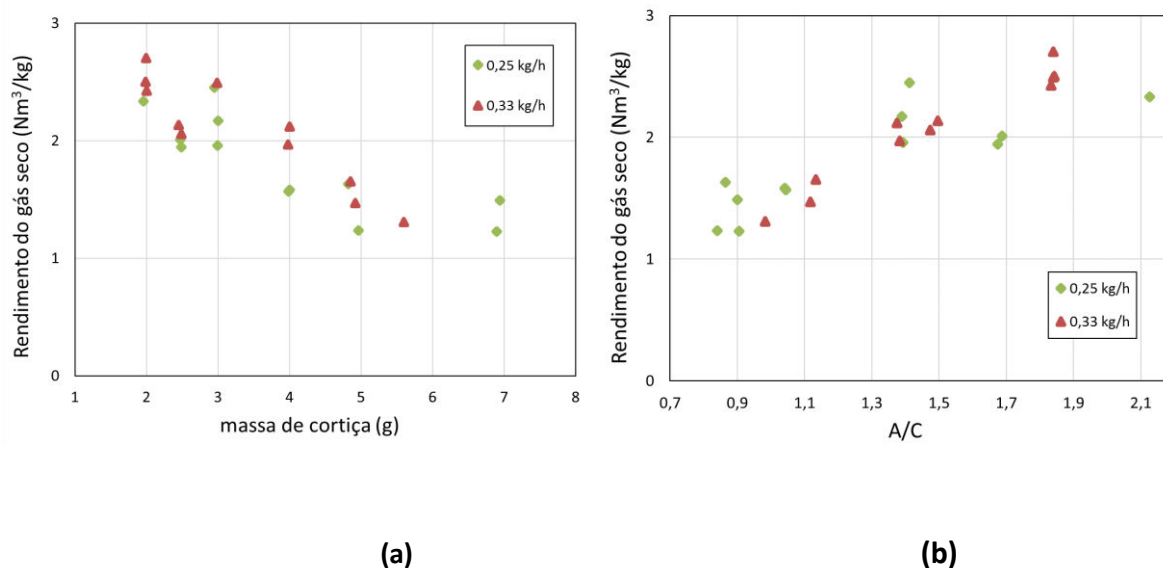


Figura 4. 8: Influência da massa de cortiça **(a)** e da razão A/C **(b)** no Rendimento do gás seco.

Observando os resultados da figura 4.8, constatou-se que o rendimento do gás seco diminui com o aumento da massa, isto é, com a diminuição da razão A/C. Como se pode ver na figura 4.5 e 4.6, as composições volumétricas dos gases produzidos aumentam com a razão A/C, logo seria de esperar este efeito no rendimento do gás seco.

Para o caudal de 0,25 kg/h de ar, o valor médio obtido para o rendimento do gás seco foi de 2,1 Nm³/kg para o intervalo de massas de 2 a 3 g. Enquanto que, para um caudal de 0,33 kg/h de ar foi de 2,39 Nm³/kg para o mesmo intervalo de massas.

Não foi observada uma grande diferença nos valores obtidos com os dois caudais de ar testados. No entanto, até razão A/C de 1,3 foram obtidos valores ligeiramente superiores de rendimento do gás seco para o caudal de 0,25 kg/h de ar. A partir de 1,3, o rendimento de gás seco é favorecido pelo caudal de ar maior. É também, nesta gama de trabalho que se obtêm os valores mais elevados para este parâmetro.

Diferentes autores propõem várias formas para o cálculo de eficiência de gasificadores de biomassa. A maneira mais utilizada para a avaliação do desempenho de um gasificador é expressa, na maioria das vezes, pela eficiência do gás frio, onde o gás é arrefecido até a temperatura ambiente e o alcatrão e água são removidos. A equação (2.4), que está apresentada no subcapítulo 2.3, estabelece uma relação entre a energia contida no gás produzido e na biomassa e é chamada de eficiência de gás frio.

Na figura 4.9 é mostrada a influência da massa de cortiça e da razão A/C na eficiência do gás frio, respetivamente.

Através dos resultados obtidos, a mesma tendência verificada na eficiência de conversão de carbono é novamente verificada nestes resultados, ou seja, observa-se uma diminuição da eficiência do gás frio com o aumento da massa.

Para o caudal de 0,33 kg/h, o valor médio obtido da eficiência de gás frio foi de 62,95% que corresponde às 2 g. Para o caudal de 0,25 kg/h de ar, o valor médio obtido foi de 60,6% que corresponde às 3 g.

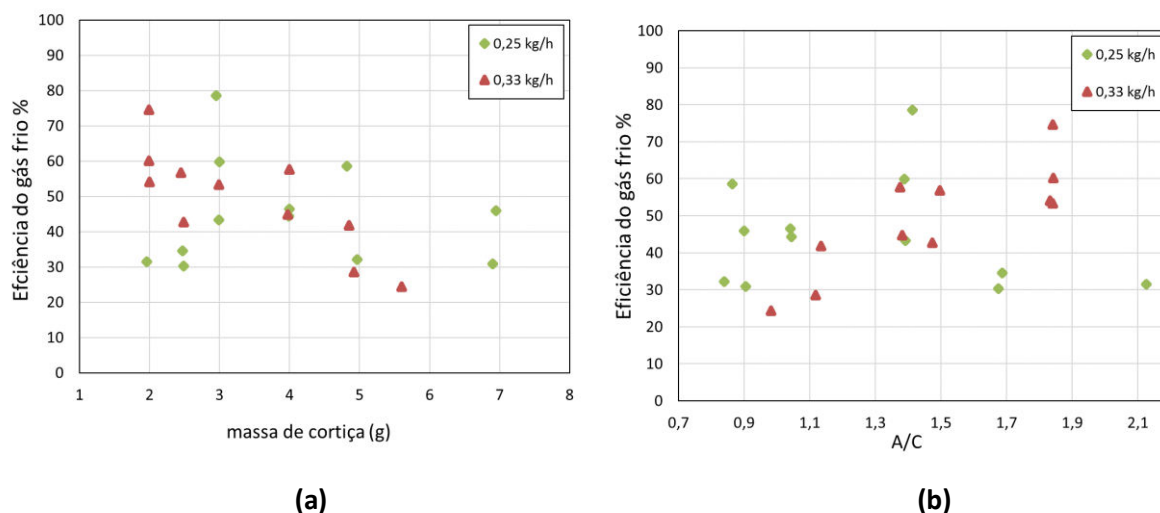


Figura 4. 9: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) na Eficiência do gás frio.

Nesta análise também se verificou que para razões inferiores a 1,4 o processo é favorecido pelo caudal de 0,25 kg/h de ar e para razões superiores a 1,4 é favorecido pelo caudal de 0,33 kg/h de ar. Este parâmetro é calculado a partir do rendimento do gás produzido, logo seria de esperar o mesmo comportamento com a razão de equivalência.

Por último, a massa de cortiça mostrou ter, igualmente, um papel preponderante no poder calorífico do gás produzido (PCSg), como se verifica nas figuras 4.10. Este parâmetro é determinado através da composição volumétrica do gás produzido.

De uma forma geral verificou-se uma ligeira tendência para a redução do PCS do gás de produção com o aumento da massa de cortiça, para o caudal de ar de 0,33 kg/h. Por outro lado, verificou-se um aumento significativo do parâmetro com o aumento da massa de cortiça para o caudal de ar de 0,25 kg/h.

Para o caudal de 0,25 kg/h de ar, o valor mais elevado obtido foi à volta de 5,96 Nm³/kg. Como as concentrações de H₂, CO e CH₄ diminuem com o aumento da razão de equivalência, resultou na diminuição do poder calorífico do gás produzido.

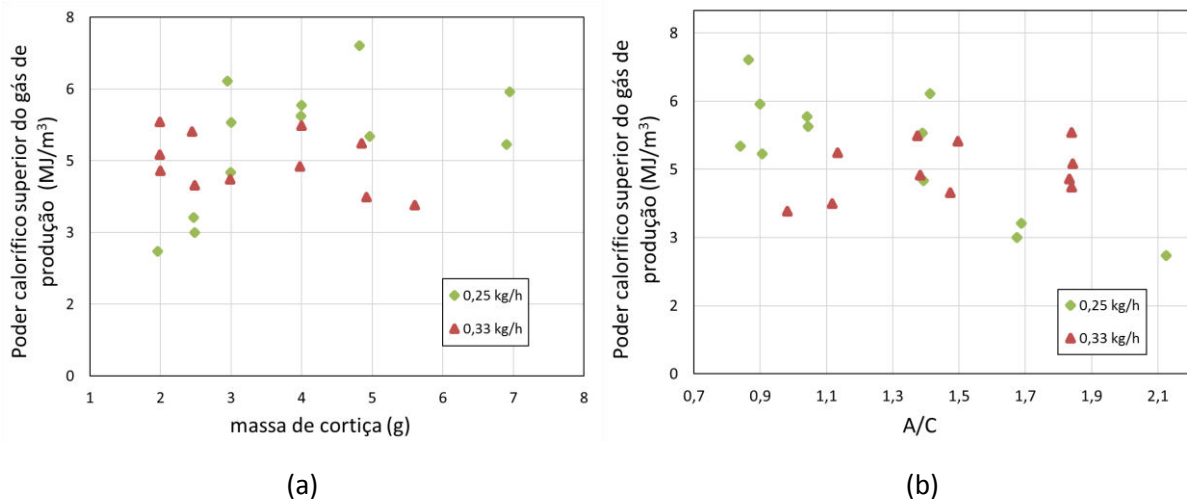


Figura 4. 10: Influência da massa de cortiça (a) e da razão A/C (b) no Poder calorífico do gás.

O valor máximo obtido para o caudal de 0,33 kg/h, foi cerca de 5,81 Nm³/kg que corresponde às 4 g. O facto de o poder calorífico do gás estar a diminuir depois das 4 g pode ser explicado pela concentração de H₂ que aumenta ligeiramente até as 4 g e depois diminui. A concentração do CO mantém-se praticamente constante com o aumento da massa. E a concentração de CH₄ diminui (figura 4.6). Como o poder calorífico superior do CH₄ é o mais elevado dos compostos referidos, contribui para uma diminuição do parâmetro observado a partir das 4 g.

O conjunto dos resultados obtidos neste estudo, mostra que para razões A/C inferiores a 1,4, se observa um melhor desempenho de gasificação, isto é, com valores mais elevados dos parâmetros de gasificação, quando se utiliza um caudal de 0,25 kg/h de ar. Para razões superiores a 1,4, o caudal de 0,33 kg/h de ar melhora os parâmetros de gasificação obtendo-se dessa forma melhores resultados.

4.3. Influência da Temperatura do Leito

De acordo com os resultados anteriores apresentados, os melhores resultados obtidos foram nas seguintes condições operatórias: um caudal de ar de 0,33 kg/h e 2 gramas de biomassa. De facto, nestas condições atingiu-se valores mais altos nos quatro parâmetros analisados.

No caso de reatores de leito fluidizado, a temperatura de operação está limitada pela temperatura de sinterização das partículas que compõe a mistura (inerte, cinzas), a qual geralmente não é superior aos 950°C.

Desta forma, procedeu-se ao estudo da influência da temperatura do leito para as seguintes temperaturas: 782°C, 800°C, 850°C e 900°C. Foram realizados ensaios para cada temperatura a um caudal de 0,33 kg/h e 2 gramas de cortiça.

4.3.1. Influência da temperatura na evolução da composição dos gases, H₂, CO e CH₄, ao longo do tempo.

Neste estudo, também é perceptível o efeito da temperatura do leito na composição dos gases obtidos, H₂, CO e CH₄. A título de exemplo, na figura 4.11, mostra o efeito da temperatura na evolução destes gases ao longo do tempo em quatro temperaturas diferentes. À medida que a temperatura aumenta, o pico correspondente à máxima produção do H₂ aumenta progressivamente, obtendo-se maiores concentrações de H₂ com o aumento da temperatura do leito. Ou seja, para o mesmo intervalo de tempo de gasificação do gás, obteve-se produções maiores com o aumento da temperatura do leito.

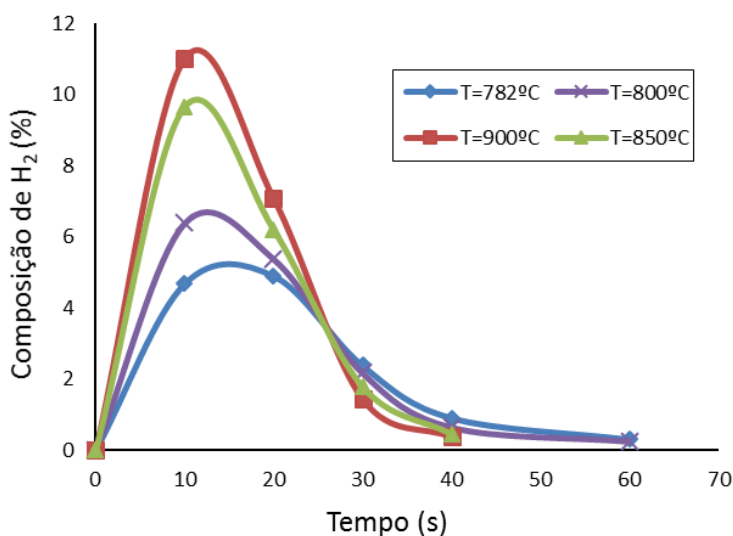


Figura 4. 11: Influência da Temperatura na produção de H₂.

Nas figuras 4.12 e 4.13 também se verificou que a produção de CO e CH₄ também aumenta com o aumento da temperatura do leito. Verifica-se que a partir da temperatura 850°C não se nota um aumento significativo na produção dos gases CO e CH₄. Poderá ser uma temperatura, na qual a cinética das reações muda.

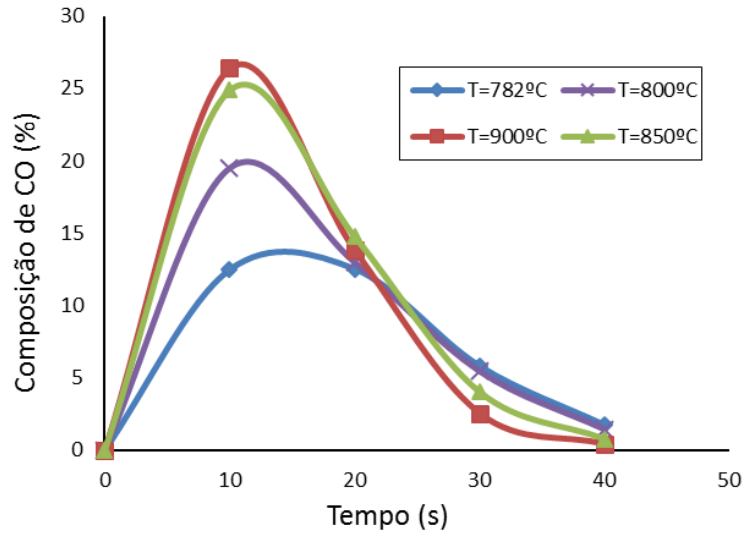


Figura 4. 12: Influência da Temperatura na produção de CO.

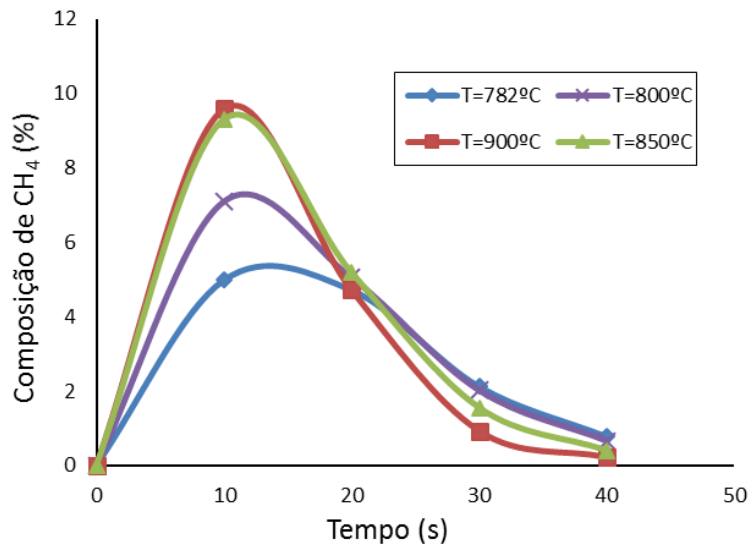


Figura 4. 13: Influência da Temperatura na produção de CH₄.

4.3.2. Evolução da composição média do gás de produção

No processo de transformação termoquímica, a temperatura e a cinética tem um efeito considerável na composição volumétrica do gás de produção.

Na figura que se segue, apresenta-se a evolução da composição do gás de produção, na gama de temperaturas estudadas.

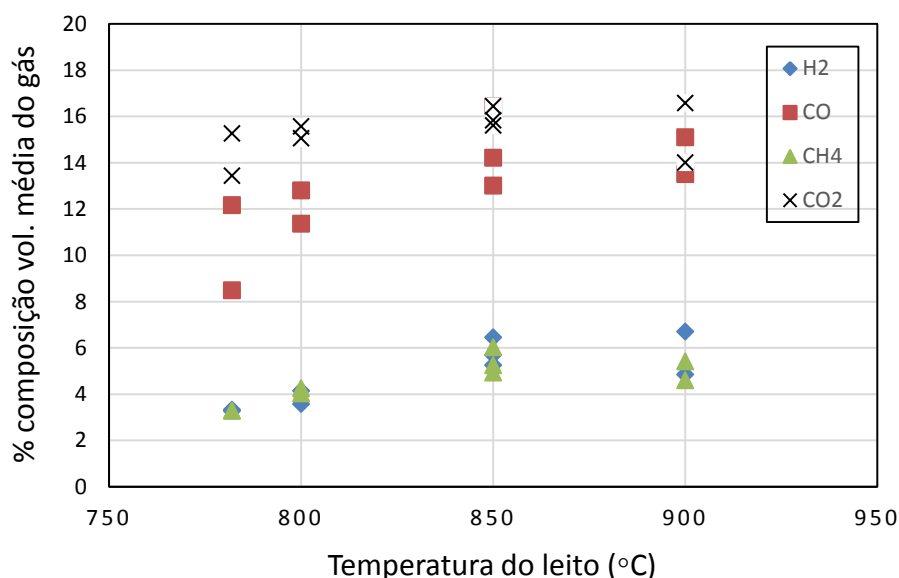


Figura 4. 14: Influência da Temperatura do leito na composição média do gás produzido.

Verificou-se que o teor de CO aumentou na casa dos 8-12% para valores na ordem dos 15%, com o aumento da temperatura na gama de temperaturas estudadas. O teor de H₂ aumenta até à temperatura de 850°C, na casa dos 3% até aos 6%, e depois apresenta uma ligeira tendência para estabilizar. Em contrapartida, o CH₄ aumenta até a temperatura de 850°C atingindo um valor médio de cerca de 6%, apresentando uma ligeira diminuição para temperaturas superiores. O teor de CO₂ sofre um ligeiro aumento em toda a gama de temperaturas estudadas com valores na casa dos 13% a 16%.

A tendência da evolução dos gases em função da temperatura pode ser justificada com base nas reações químicas que ocorrem em simultâneo no processo de gasificação descritas no subcapítulo 2.3. A produção de H₂ e CO observada pode ser justificada pelas reações Boudouard (4) e gás-água (5) pelo facto de serem endotérmicas. O aumento da temperatura favorece a produção destes gases. No entanto segundo Basu (2006) estas reações perdem importância para temperaturas superiores a 850°C.

A humidade da biomassa utilizada pode também influenciar no sentido da formação do hidrogénio. Uma certa quantidade de humidade na biomassa melhora a reação gás-água (5), especialmente a altas temperaturas devido à natureza endotérmica desta reação e favorecer a reação de deslocamento gás-água (7).

Este efeito da humidade da biomassa na concentração do H₂ foi provado por (Narvaez et al, 1996), em que o aumento da humidade de 10% a 25%, de uma determinada biomassa, resultou num aumento da concentração de H₂ de 5% a 9%, a uma temperatura do leito de 800°C.

Por outro lado, o aumento do CO₂, até à temperatura de 850°C, pode ser justificado pela reação de deslocamento gás-água (7) pois na presença de água o CO formado é consumido, produzindo H₂ e CO₂. Sendo a reação (7) exotérmica, deixa de ter importância à medida que a temperatura aumenta. Este facto é evidenciado a partir dos 850°C em que a concentração de CO₂ se mantém praticamente constante.

O aumento do CH₄, até aos 850°C, deve-se à reação de metanização (6). Esta reação é exotérmica o que faz com que seja desfavorecida pelo aumento da temperatura, como se verifica para temperaturas superiores a 850°C. O aumento do H₂ e a diminuição do CH₄, após os 850°C, pode ser explicado pelas reações de reforma húmida (8) e seca (10) do metano. Nestas reações o metano formado pela reação de metanização é consumido produzindo mais H₂, justificando o decréscimo do CH₄ (Pooya et al, 2011). A estabilização do CO₂ para as temperaturas mais elevadas também pode estar relacionada com o favorecimento da reação (10).

4.3.3. Estudo dos parâmetros de gasificação

O efeito da temperatura no desempenho da gasificação foi novamente avaliado através da determinação dos quatro parâmetros de gasificação: eficiência de conversão de carbono, rendimento do gás seco, eficiência do gás frio e poder calorífico superior do gás produzido.

Os resultados da conversão de carbono estão representados na figura 4.15, na gama de temperaturas estudadas.

Verificou-se que há uma tendência crescente na conversão do carbono com o aumento da temperatura. A conversão de carbono atinge o máximo à temperatura de 850°C entre 70-100% e após a esta temperatura, diminui ligeiramente para um valor médio de cerca de 80%. O aumento acentuado deste parâmetro deve-se ao aumento destacado da produção CO, CH₄ e CO₂. Como já foi explicado anteriormente, o

aumento da temperatura melhora claramente este parâmetro, devido às reações endotérmicas de Boudouard (4) e gás-água (5), onde o carbono é o máximo convertido em produto gasoso. O decréscimo após a temperatura de 850°C deve-se às concentrações de CO₂ e CO também não aumentar consideravelmente.

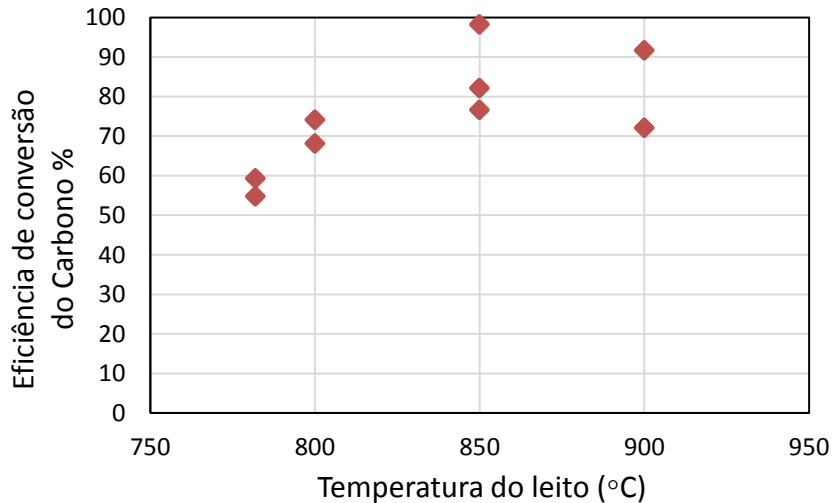


Figura 4. 15: Efeito da Temperatura na Eficiência de conversão do carbono.

Por outro lado, a temperatura mostrou ter pouca influência no rendimento do gás seco, como se pode verificar na figura 4.16. No entanto existe um ligeiro aumento significativo do parâmetro até à temperatura de 850°C e em seguida, uma ligeira diminuição.

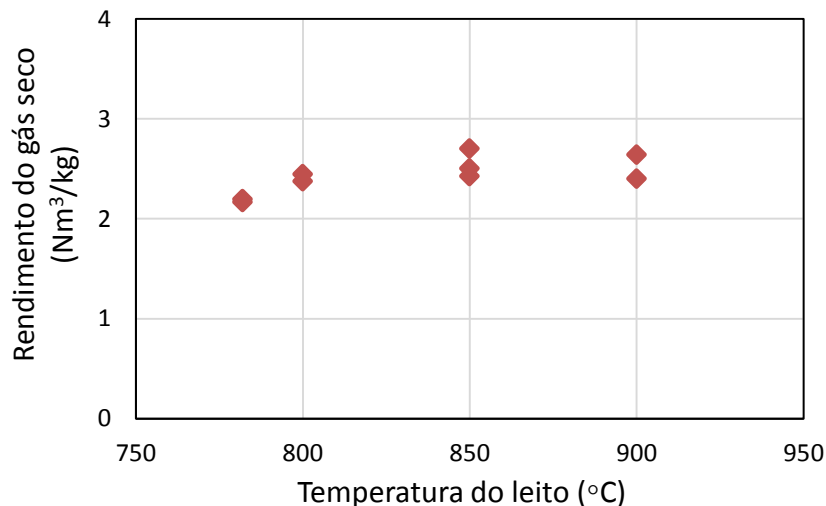


Figura 4. 16: Efeito da Temperatura no Rendimento do gás seco.

Como o rendimento de gás seco é calculado através do volume de gás produzido, logo este é favorecido pelo aumento da temperatura.

Este aumento pode ser justificado pelo facto, de temperaturas elevadas promover a taxa inicial da pirólise, o que faz aumentar a produção do gás. E as reações endotérmicas (4) e (5), também influenciam neste aumento. Os valores máximos obtidos, para este parâmetro, situam-se na casa dos 2,7 Nm³/kg para a temperatura de 850°C.

Sendo o poder calorífico superior, uma indicação da energia química do gás produzido a mesma tendência é verificada para o poder calorífico do gás de produção, como se pode ver na figura 4.17.

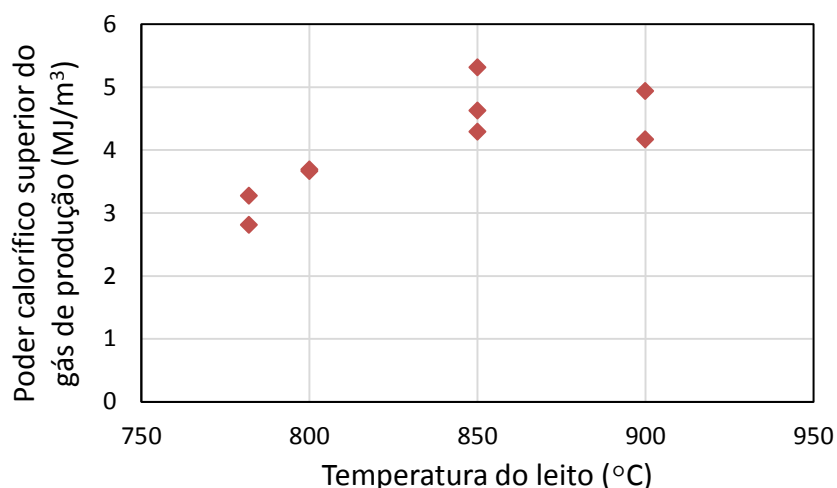


Figura 4. 17: Efeito da Temperatura no Poder calorífico do gás.

O aumento da temperatura resultou, notoriamente, num aumento do poder calorífico superior do gás, de 3 MJ/m³ para 5 MJ/m³. Como foi explicado anteriormente, temperaturas altas melhoram a evolução dos gases combustíveis, especialmente o H₂ e CO através das reações (4), (5) e (7), que por sua vez resulta num aumento do poder calorífico superior do gás produzido.

Para temperaturas superiores a 850°C, o poder calorífico superior do gás diminui ligeiramente, para valores entre 4-5 MJ/m³. Este comportamento é devido ao decréscimo do teor de CH₄ com o aumento da temperatura. Embora os teores de H₂ e CO aumentem com a temperatura, o poder calorífico individual do CH₄ é o mais elevado que os outros dois, o que contribui para a ligeira redução. O valor máximo obtido foi na casa dos 5 MJ/m³.

Por fim, o cálculo da eficiência do gás frio depende do rendimento do gás seco e poder calorífico superior do gás. Este parâmetro é a contabilização da energia que estava presente na biomassa e que foi transferida para o gás. Apresenta-se os resultados obtidos deste parâmetro na figura 4.18.

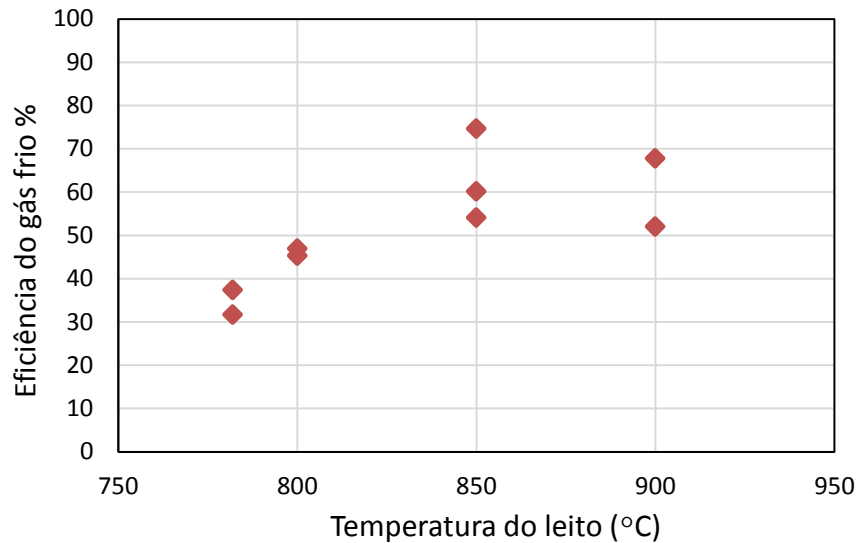


Figura 4. 18: Efeito da Temperatura na Eficiência do gás frio.

Mais uma vez, verificou-se um aumento significativo da eficiência do gás frio de 35% para 63%, entre os 782°C e 850°C. Para temperaturas superiores a 850°C, a eficiência do gás frio diminui para valores entre 50-70%. O valor máximo obtido deste parâmetro foi de 63% para a temperatura de 850°C.

Como o rendimento de gás seco e o poder calorífico do gás aumenta, então seria de esperar um aumento deste parâmetro.

Através da análise dos quatro parâmetros, verifica-se que existe uma temperatura comum a todos onde se obtém melhores resultados, que corresponde a 850°C. Todavia, é uma temperatura que é sensível a oscilações pois trata-se de uma zona onde a cinética química influencia o processo.

5. Conclusões e Sugestões futuras

Este trabalho visou a valorização da cortiça como biomassa em processo de gasificação e subsequente otimização do gás de produção. O trabalho consistiu no estudo do processo de gasificação da cortiça e foi realizado no reator de leito fluidizado e em regime semi-batch, usando o ar como agente de gasificação. Este estudo foi dividido em duas partes: estudo da influência da quantidade de biomassa e do caudal de ar e o estudo da influência da temperatura do leito.

Em termos genéricos, os resultados demonstraram que, quer a quantidade de cortiça quer o caudal de ar, tem uma influência significativa na performance do processo de gasificação. Um aumento da massa de cortiça para os dois caudais de ar estudados, resulta numa diminuição dos parâmetros de gasificação estudados, à exceção do poder calorífico superior.

Para a eficiência de conversão de carbono, obteve-se valores elevados para o caudal de ar, de 0,33 kg/h na gama de massas de cortiça 2 a 4 g. O valor médio obtido, para este caudal e para as 2 g de cortiça, foi de 85,6%

Relativamente ao rendimento do gás seco, conclui-se que este é favorecido pelo caudal de ar de 0,33 kg/h em toda a gama de massas estudadas, atingindo o valor máximo de 2,39 Nm³/kg.

Quanto à eficiência do gás frio, é verificada a mesma tendência que foi verificada nos anteriores parâmetros no que toca ao decréscimo com o aumento da massa. Os valores elevados obtidos foram de cerca de 62,95% para o caudal de 0,33 kg/h de ar.

Por fim, no estudo do poder calorífico superior do gás de produção, verificou-se que é favorecido pelo caudal de ar de 0,25 kg/h, uma vez que, com este caudal foi atingido o maior valor deste parâmetro que foi cerca de 5,96 Nm³/kg.

Como o estudo dos parâmetros de gasificação foi feito com base na relação ar-combustível (A/C), pode-se concluir que para o caudal de 0,25 kg/h de ar, se obtém melhor desempenho de gasificação para razões inferiores a 1,4. Por outro lado, para razões superiores a 1,4, o caudal de ar de 0,33 kg/h parece favorecer a performance da gasificação. É, também, nestas condições que se obtêm os valores mais elevados dos parâmetros de gasificação.

Quanto ao estudo da influência da temperatura do leito, pode-se concluir que esta tem um papel preponderante na performance do processo de gasificação da cortiça. Todos os parâmetros de gasificação estudados apresentam valores crescentes com o aumento da

temperatura até aos 850°C. Para temperaturas superiores a 850°C, todos os parâmetros apresentam um ligeiro decréscimo nos resultados, à exceção do rendimento do gás seco que se mantém praticamente constante.

Obteve-se valores elevados de eficiência de conversão de carbono à temperatura de 850°C, entre 70-100%. Para o rendimento do gás seco, obteve-se valores na casa dos 2,7 Nm³/kg para a mesma temperatura. O poder calorífico superior do gás atingiu valores cerca de 5 MJ/m³. Por fim, foram obtidos valores de eficiência do gás frio na casa dos 63%.

Apesar dos melhores resultados nos quatro parâmetros que caracterizam a gasificação, terem sido obtidos para a temperatura de 850°C, É a esta temperatura que se regista a maior incerteza experimental que se associa à alteração da cinética química do processo de gasificação.

• **Sugestões para trabalhos futuros**

Uma vez que tempo constituiu um fator limitante face aos problemas que se foram detetando no decorrer do trabalho experimental e com a intenção de melhorar e complementar o estudo que foi realizado, propõe-se as seguintes alternativas para trabalho futuro:

- Estudar a influência da carga de biomassa e do caudal de ar a uma temperatura superior a 850°C;
- Estudar o efeito da temperatura para outro caudal de ar;
- Avaliar o processo de gasificação com outros agentes de gasificação;
- A nível de instalação, adaptar a instalação e torná-la contínua na parte da alimentação da biomassa. Neste caso, seria importante um analisador contínuo de gases.

Face aos resultados apresentados no trabalho, estes demonstram a possível viabilidade de valorização energética da cortiça como biomassa em processos de gasificação.

6. Lista de Referências

ADENE/INETI, (2001), Fórum Energias Renováveis em Portugal, Relatório Síntese. Ed. ADENE/INETI, Lisboa.

Aguiar, S. R. (2003). *Avaliação Experimental de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante para biomassa*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, UNIFEI.

Almeida, A., Teixeira, J., Ribeiro, A., Pereira B. I., Neto P., and Pilão R., (2014), "Gasification of cork particles in a fluidised bed reactor, a preliminary study", CIETI, Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Almeida, A.,Vieira, M., Ribeiro, A., Pereira, I., Neto, M., Pilão, R., (2015), "Effect of Air/Biomass Ratio on the Gasification of Olive Bagasse Particles", CIETI, Instituto Superior de Engenharia do Porto.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica (2009), Resolução Normativa nº176, de 28 de novembro de 2005, [http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf) (acedido em 12 de setembro, 2015).

APA. (2013). Relatório do Estado do Ambiente. Portugal. <http://www.apambiente.pt/> (acedido em 15 de setembro, 2015).

Basu P., (2006), *Combustion and gasification in Fluidized beds*, Taylor& Francis Group, 89pp.

Basu, P., (2013), *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Practical Design and Theory*. Academic Press, 2nd edition, 530pp.

Beça, A., (2011), *Estudo prévio da queima de carvão de cortiça em leito fluidizado e obtenção de dados cinéticos*, Faculdade de Engenharia do Porto.

Beça, A., (2001), *Estudo Prévio da queima de carvão de cortiça em leito fluidizado e obtenção de dados cinéticos*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica.

Belgiorno, V., De Feo, G., Della Rocca, C., Napoli, R. M. A., (2003), *Energy from gasification of solid wastes, Waste Management*, v.23, 1-15p, 2003.

Brammer I. G, Bridwater A. V., (2002). *The influence of feedstock drying on the performance and economics of a biomass gasifier-engine CHP SYstem*. Biomass and Bioenergy, v.22, p.271-281.

Brás, A., Miranda, F., Hipólito, L., Dias L. (2006), *Biomassa e Produção de Energia*, Direção Regional de Agricultura de Entre o Douro e Minho.

Brito, P., Rodrigues, L., & Oliveira, A. (2010). *Aproveitamento Energético de Biomassa*, Centro interdisciplinar de Investigação e Inovação, Instituto Politécnico de Portalegre.

CAM, (2013), Comissão de agricultura e mar, *Relatório de grupo de trabalho da biomassa*, 8-12p.

Cardoso, M., (2014), *Da iluminação das cidades no século XIX às biorrefinarias modernas: história técnica e econômica da gaseificação*, Tese de Mestrado, São Paulo.

Couto, N., Rouboa, A., Silva, V., Monteiro, E., Bouziane, K., (2013), "Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas", *Energy Procedia* (36), 596 – 606p.

Demirbas, A., (2004), "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 30, 219-230p.

DGDR (Direção Geral de Desenvolvimento Rural) (2000), *O Sobreiro e a Cortiça, Um Património Universal uma Herança a conservar*. Ministério da agricultura, do desenvolvimento Rural e das Pescas. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural. Direcção-Geral de desenvolvimento Rural. Lisboa.

DGS (1998), Direção-geral das florestas, *Plano de Desenvolvimento Sustentável da Floresta Portuguesa*, Ministério da agricultura do desenvolvimento rural e das pescas, 5p.

Dias, J., Azevedo, J.L.T. (2001). *Progress report for the AL/2000/220 project Biomass Residue Utilization as fossil fuel substitute for power generation and district heating in the mediterranean region*. Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Dias, João (2002), *Utilização da Biomassa: Avaliação dos Resíduos e Utilização de Pellets em Caldeiras Domésticas*, Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico.

Dogru, M., Howarth, C.R., Akay, G., Keskinler, B., Malik, A. A., (2002), *Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier*, *Energy*, vol.27, 415-427p.

EEA (2006), Agência Europeia do Ambiente. <http://www.eea.europa.eu/pt/themes/energy> (acedido em 12 de setembro, 2015).

IEA. (2012), *International Energy Statistics - EIA* Retrieved September 8, 2015, <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=81&aid=2&cid=r3,&syid=2000&eyid=2012&unit=TBPD> (acedido em 9 de setembro, 2015).

INETI (2003), Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Sector da Produção de Energia, Guia técnico, 37p.

Jenkins, B., Baxter, L., Miles Jr., T. e Miles, T., (1996), "Combustion properties of biomass", *Biomass Usage for Utility and Industrial Power*, Utah, Ed. Engineering Foundation Conferences.

John, R., Nicholas, P. C., (2002), *Gasification Technologies*, Taylor & Francis Group.

Kanury, A., (1994), *Combustion characteristics of biomass fuels*, *Combustion Science and Technology* (97), 469 – 491.

Klock, U., Muniz, G.I.B., Hernandez, J.A. & Andrade, A.S. (2005). *Química da Madeira*, Setor de ciências agrárias, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal.

Knoef, H., Quaak, P., Stassen, H., (2005), *Handbook Biomass Gasification*, BTG biomass technology group BV, Holanda.

Knoef, H., Quaak, P., Stassen, H., (2009), *Energy from Biomass: A review of combustion and Gasification Technologies*, The world Bank Washington D.C.

Kumar, A., Jones, D., Hanna, M. (2009), *Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology*, in *Energies* 2 (556-581).

Kunii, D., Levenspiel, O., (1991), *Fluidization Engineering*, 2ª ed., Butterworth.

- Li C., Suzuki K. (2009). *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification- An overview*. Renewable and sustainable energy reviews, v.13, p.594-604.
- Lora, E., Ángel, J., Leite M., Rocha, M., Sales, C., Mendoza, M., Coral, D., (2004), "Gaseificação e Pirólise para a conversão de biomassa em eletricidade e biocombustíveis"; capítulo 6.
- Lv, P., Xiong, Z., Chang, J., Wu, C., Chen, Y., and Zhu, J., (2004), "An experimental study on biomass air-steam gasification in fluidized bed", *Bioresource Technology*, vol. 95, 95-101p.
- McKendry, P., (2002) "Energy Production from Biomass (Part 3): gasification technologies", *Bioresource Technology*, vol. 83, 55-63p.
- McKendry, P., (2002), "Energy Production from Biomass (Part 1): overview of biomass", *Bioresource Technology*, vol. 83, 37-46p.
- Moita, F. (2010). *Energia Solar Passiva*.
- Nogueira, L. A. H., LORA E.E.S, (2003), "Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações", 2ª ed. Rio de Janeiro, Interciência, 199p.
- Olofsson, I., Nordin, A., Soderlindu, (2005), Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels.
- Paasen, S. V. B. V., Kiel, J. H. A., (2004), "Tar Formation in Fluidised-bed Gasification – Impact of gasifier operation conditions", 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection", Rome, Italy.
- Pinto, F. André, R., Franco, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Matos, M., Cabrita, I., (2003), "Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system", *Science Direct, Fuel* 82 ,1967-1976, Elsevier Publications (www.sciencedirect.com);
- Pinto, F. André, R., Franco, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Matos, M., Cabrita, I., (2005), "Fluidized bed co-gasification of coal and olive oil industries wastes", *Science Direct, Fuel* 84, 1635-1644, Elsevier Publications.
- Pooya, L., Zainal, A., (2011), "Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study," *Bioresource Technology*, vol. 102, 2068-2076p.
- Preto, E., Mortoza. G., (2010), *Geração de energia elétrica utilizando a biomassa*, Departamento Engenharia Elétrica.
- Shayan, K., Gerspacher, R., Gupta, R., Spiteri, R., (2013), "Study of factors affecting syngas, quality and their interactions in fluidized bed gasification of lignite coal". *Fuel* 103, 308-320p.
- Silva, M. (2010), *A cortiça- suas características e propriedades*, Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais.
- Sousa, P., (2009), *Technological Development of Biomass Energetic Potential at Industrial Level*.
- Spagarino, D. (2012). Denise Tavares Lima de Almeida. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Teixeira, P. (2010). *Monitorização da Implementação das Diretivas Comunitárias sobre a Utilização de Fontes Renováveis de Energia em Portugal*. Tese de mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 9p.

Tijmensen, M. J. A., (2000), The production of fisher Tropsh liquids and power through biomass gasification, Ph.D thesis, Utrech University.

Wang, L.; Weller, C. L.; Jones, D. D.; Hanna, M. A., (2008),” Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production”. *Biomass and Bioenergy*, vol.32, p. 573-581.

Anexo A - Calibração dos aparelhos de medida

Neste anexo apresentam-se todas as calibrações feitas aos aparelhos de medida.

A.1. Calibração do rotâmetro

As características do ar que circula no rotâmetro são: $M_{ar} = 28,9$ g/mol; $\rho_{ar} = 1,2021$ kg/m³ à T=20°C e P= 1 barg. Na figura A.1 encontra-se a curva de calibração do rotâmetro.

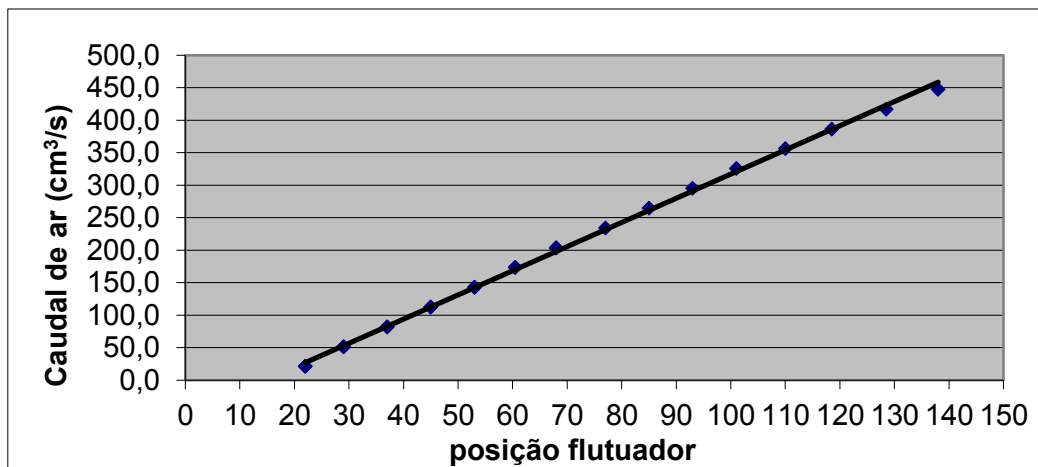


Figura A. 1: Curva de calibração do rotâmetro para a medição do caudal de ar à P= 1 barg e T=20°C.

Sendo x a posição do flutuador, apresentam-se as equações resultantes da calibração com as unidades respetivas:

$$Q_{ar} \text{ (cm}^3\text{/s)} = 3,72x - 54,49$$

$$\dot{m} \text{ (kg/h)} = 0,016x - 0,2296$$

A.2. Calibração do transdutor usado na determinação da queda de pressão no leito fluidizado e ao longo da zona de transporte

No livro da autoria Pimenta (2007) encontra-se a curva de calibração do transdutor PX142-002D5V, a diferença de pressão foi lida em mmH₂O e a tensão em volts. A expressão utilizada para calcular a altura do leito é a que se encontra na figura seguinte.

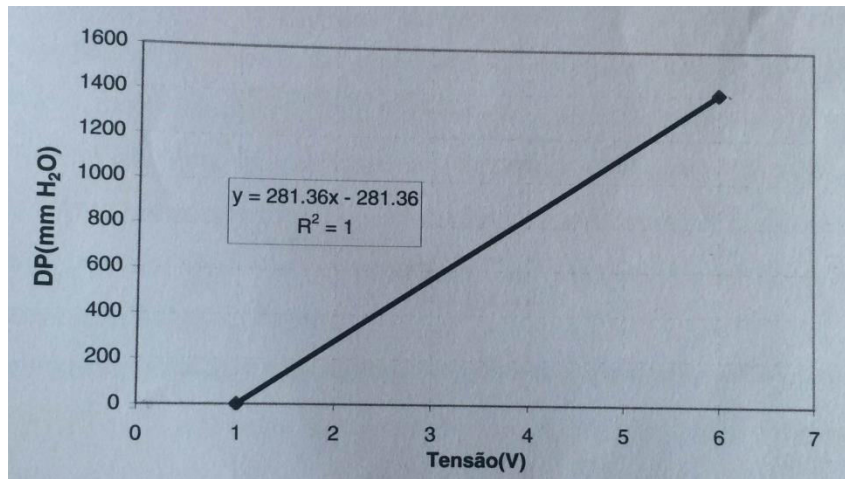


Figura A. 2: Curva de calibração do transdutor de pressão (Adaptado: Pimenta,2007).

A.3. Cromatografia Gasosa com TCD - retas de calibração para cada composto

Na figura A.3 consta uma cromatograma típico, com todos os compostos identificados.

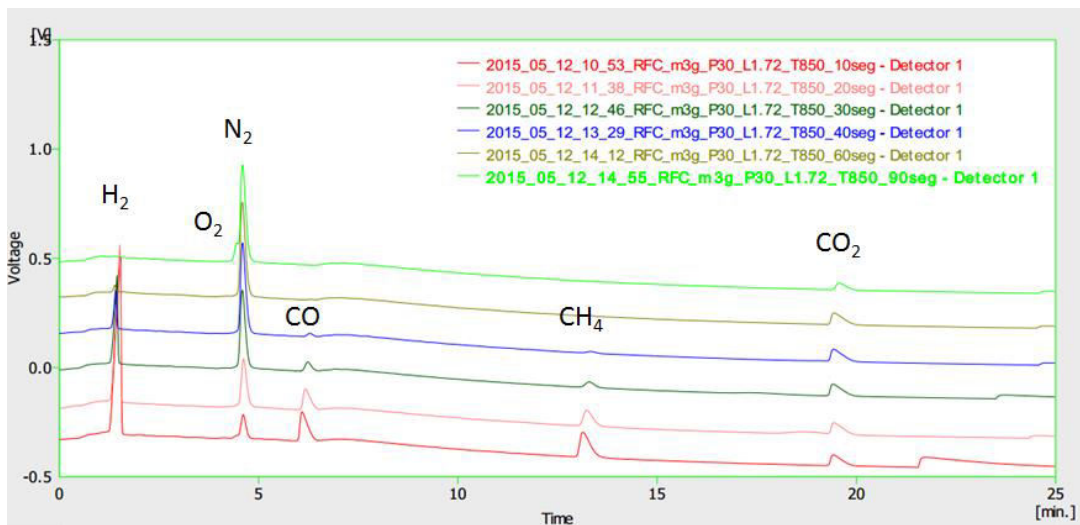


Figura A. 3: Cromatograma típico obtido por GC-TCD para análise quantitativa e qualitativa dos compostos presentes no gás produzido.

Como na figura indica, da esquerda para a direita, o nome do composto correspondente a cada pico: H₂, O₂, CO, CH₄ e CO₂. Na tabela A.1 estão apresentados os tempos de retenção de cada composto e a respetiva curva de calibração.

Tabela A. 1: Tempos de retenção e retas de calibração para cada composto em estudo.

Composto	Tempo de retenção usual (min)	Reta de calibração
H ₂	1,64	$m(mg) = \frac{\text{área}(mV.s)+127,3}{653108,7}$, R ² = 0,9998
O ₂	4,44	$m(mg) = \frac{\text{área}(mV.s)+19,2}{4195,9}$, R ² = 0,9957
N ₂	4,64	$m(mg) = \frac{\text{área}(mV.s)-7,9}{4652,8}$, R ² = 0,9995
CO	6,06	$m(mg) = \frac{\text{área}(mV.s)+7,2}{3923,9}$, R ² = 0,9984
CH ₄	13,1	$m(mg) = \frac{\text{área}(mV.s)+26,3}{28237,9}$, R ² = 0,9997
CO ₂	19,7	$m(mg) = \frac{\text{área}(mV.s)-31,9}{3290,4}$, R ² = 0,9980

Anexo B- Exemplos de cálculos para um ensaio típico

Neste anexo apresentam-se as condições de um ensaio, assim como os cálculos necessários para os resultados finais, que estão apresentados nas figuras 4.5 a 4.10.

Condições do ensaio

- m_c : 2g
- Q_{ar} = 0,33 kg/h
- Temperatura do leito: 850°C

B.1. Cálculo das composições volumétricas do gás de produção

Cada cromatograma obtido corresponde a um tempo de amostragem (10, 20, 30, 40, 60 e 90s). Cada pico do cromatograma corresponde a uma área de um respetivo composto nesse tempo de amostragem.

Através das retas de calibração apresentadas no anexo A.3, e considerando que se injetou 1 mL de gás de síntese no cromatógrafo, foi possível determinar a percentagem volumétrica de cada composto em cada tempo de amostragem.

Para o caso do H_2 , com $\rho_{20^\circ C}=0,0832 \text{ mg/m}^3$, obteve-se a seguinte percentagem volumétrica para um tempo de amostragem de 10s.

$$y_{H_2} = \frac{\text{Concentração} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right)}{\rho_{H_2, 20^\circ C}} = \frac{0,0082}{0,0082} * 100 = 9,86 \%(v/v) \quad (\text{B.1})$$

Na tabela seguinte pode-se ver para os restantes tempos as várias composições volumétricas obtidas.

Tabela B. 1: Composições volumétrica do H_2 em cada tempo de amostragem.

Tempo (s)	Área (mV.s)	Massa (mg)	Composição Volumétrica (%)
10	5231,3	0,00820	9,86
20	4312,2	0,00680	8,17
30	992,6	0,00171	2,06
40	192,5	0,000490	0,589
60	5,9	0,000204	0,245

Para os outros compostos, o procedimento é o mesmo. Na tabela B.2 apresentam-se as massas volúmicas (mg/m^3) a 20°C de cada composto presente no gás de produção.

Tabela B. 2: Massas volúmicas de cada composto, a 20°C.

Composto	$\rho_{20^{\circ}\text{C}}$ (mg/m ³)
O ₂	1,33
N ₂	1,65
CO	1,65
CH ₄	0,666
CO ₂	1,83

B.2. Cálculo das moles de gás

As moles de gás foram calculadas a partir do balanço ao N₂. Com a composição volumétrica e com $\rho_{20^{\circ}\text{C}}=0,0832$ mg/m³, obteve-se os moles de gás para um tempo de amostragem de 10s, pela seguinte equação:

$$n_{\text{gás}} = \frac{0,79 \cdot Q_{\text{ar}}}{3600 \cdot \text{Mar} \cdot \% \text{vol} (10\text{s})} = \frac{0,79 \cdot 0,33 \cdot 100}{3600 \cdot 28,9 \cdot 33,19} = 7,56 \times 10^{-6} \text{ kmol} \quad (\text{B.2})$$

Na tabela B.2.1 apresentam-se as moles de gás para os restantes tempos de amostragem.

Tabela B.2. 1: Moles de gás para cada tempo de amostragem.

Tempo (s)	Composição Volumétrica (%)	Kmol/s de gás
10	33,19	7,56 x10 ⁻⁶
20	43,22	5,80 x10 ⁻⁶
30	70,15	3,58 x10 ⁻⁶
40	75,74	3,31 x10 ⁻⁶
60	78,76	3,19 x10 ⁻⁶

B.3. Cálculo do volume de gás produzido (m³/min) em condições PTN

Com resultados obtidos do cálculo das moles de gás para cada tempo de amostragem (tabela B.2.1) e integração dos tempos foi possível determinar o volume de gás produzido no ensaio, como se verifica na tabela B.3.1.

A integração dos moles de gás foi calculada desta forma, para o tempo de amostragem de 10s:

$$dn_{gás} = \frac{3,18 \times 10^{-6} + 7,56 \times 10^{-6}}{2} = 5,37 \times 10^{-6} \text{ kmol} \quad (\text{B.3})$$

A área foi obtida da seguinte forma:

$$\text{Área (t: 10s)} = dn_{gás} (10s) * dt_{10s} \quad (\text{B.4})$$

O cálculo das moles totais é a soma de todas as áreas.

Tabela B.3. 1: Cálculo do volume de gás produzido.

Tempo (s)	dt (s)	kmol/s	dmol	Área
0	0	$3,18 \times 10^{-6}$	-	-
10	10	$7,56 \times 10^{-6}$	$5,37 \times 10^{-6}$	$5,37 \times 10^{-5}$
20	10	$5,80 \times 10^{-6}$	$6,68 \times 10^{-6}$	$6,68 \times 10^{-5}$
30	10	$3,58 \times 10^{-6}$	$4,69 \times 10^{-6}$	$4,69 \times 10^{-5}$
40	10	$3,31 \times 10^{-6}$	$3,44 \times 10^{-6}$	$3,44 \times 10^{-5}$
60	20	$3,19 \times 10^{-6}$	$3,25 \times 10^{-6}$	$6,50 \times 10^{-5}$
n_{gás} (kmol)				0,000202

Por fim, cálculo do volume de gás produzido (m^3/min) foi através da equação:

$$Vg = n_{gás} * V_{gás \text{ ideal}} = 0,000202 * 22,4 = 0,0045 \text{ m}^3 / \text{min} \quad (\text{B.5})$$

B.4. Cálculo das moles totais produzidas de cada composto num ensaio.

De acordo com as percentagens volumétricas obtidas da tabela B.1, neste caso do composto de H_2 , e as moles obtidas pelo balanço ao N_2 (tabela B.3.1), calculou-se o número de moles do H_2 em cada tempo de amostragem e em seguida, fez-se a integração com o objetivo de obter as moles totais produzidas de H_2 no ensaio (tabela B.4.1).

O número de moles de H_2 obtidos para o tempo de amostragem de 10s foi calculado da seguinte forma:

$$n_{H_2} = \frac{\% (v/v) * 7,56 \times 10^{-6}}{100} = \frac{9,86 * 7,56 \times 10^{-7}}{100} = 7,45 \times 10^{-7} \text{ kmol} \quad (\text{B.6})$$

As moles totais de H_2 são calculadas pelo somatório das áreas obtidas.

Tabela B.4.1- Cálculo das moles de H₂ no ensaio.

t (s)	dt (s)	%(V/V)	kmol/s	dmol	Área
0	0	0	0	0	-
10	10	9,86	7,45 x10 ⁻⁷	3,73 x10 ⁻⁷	3,73 x10 ⁻⁶
20	10	8,17	4,74 x10 ⁻⁷	6,10 x10 ⁻⁷	6,10 x10 ⁻⁶
30	10	2,06	7,37 x10 ⁻⁸	2,74 x10 ⁻⁷	2,74 x10 ⁻⁶
40	10	0,589	1,95 x10 ⁻⁸	4,66 x10 ⁻⁸	4,66 x10 ⁻⁷
60	20	0,245	7,81 x10 ⁻⁹	1,37 x10 ⁻⁸	2,73 x10 ⁻⁷
Kmol H₂/kg cortiça				0,00654	

Para os outros compostos presentes no gás, o procedimento é exatamente o mesmo. Obteve-se, neste ensaio, 0,0166, 0,00611 e 0,0166 kmol/kg cortiça para os compostos, CO, CH₄ e CO₂, respetivamente.

B.5. Cálculo da eficiência de conversão de carbono (%)

$$\eta_c = \frac{12 \cdot (\text{kmol CO} + \text{kmol CH}_4 + \text{kmol CO}_2) \cdot 100}{\%c \cdot m_c} = \frac{12 \cdot (0,0166 + 0,00611 + 0,0166) \cdot 100}{\frac{48,1}{100}} = 98,3\% \quad (\text{B.7})$$

B.6. Cálculo do rendimento do gás seco (m³/kg cortiça em condições PTN)

$$Y = \frac{V_g}{m_c \cdot (1 - \%h)} = \frac{0,0045}{2 \cdot (1 - 0,16)} \cdot 1000 = 2,70 \frac{\text{m}^3}{\text{kg (cortiça)}} \quad (\text{B.8})$$

B.7. Cálculo do Poder calorífico superior do gás de produção (MJ/m³ - PTN)

$$\text{PCS}_{\text{gás}} = \frac{(30,52 \cdot \%H_2 + 30,18 \cdot \%CO + 95 \cdot \%CH_4) \cdot 4,18}{1000} =$$

$$= \frac{(30,52 \cdot 6,46 + 30,18 \cdot 16,42 + 95 \cdot 6,03) \cdot 4,18}{1000} = 5,31 \text{ MJ /m}^3 \quad (\text{B.9})$$

B.8. Cálculo da eficiência do gás frio (%)

$$\eta_g = \frac{Y \cdot \text{PCS}_{\text{gás}}}{\text{PCS}_{\text{cortiça}}} \cdot 100 = \frac{2,7 \cdot 5,31}{16158,6} \cdot 100 = 74,6\% \quad (\text{B.10})$$

Anexo C- Cálculo da velocidade mínima de fluidização e velocidade terminal para os dois caudais de ar estudados.

A determinação da velocidade mínima de fluidização foi feita através da equação de Ergun apresentada por Kunii e Levenspiel (1991) e considerando como aproximação o fator de esfericidade (ϕ_s) igual a um.

O processo para calcular a velocidade mínima de fluidização foi então a seguinte:

Determinação de Re_{mf} pela equação de Ergun:

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} Re_{mf}^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} Re_{mf} = Ar \quad (C.1)$$

Em que;

$$Re_{mf} = \frac{\rho_g u_{mf} d_p}{\mu_g} \quad (C.2)$$

$$Ar = \frac{d_p \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (C.3)$$

Para a areia de sílica considera-se:

$$d_{ef} = d_{eq} \phi_s$$

$$d_{ef} = d_{eq} = 375 \mu m$$

$$\varepsilon_{mf} = 0,42$$

$$\rho_g = 2590 \text{ kg/m}^3$$

Para estimar as propriedades do ar em função da temperatura temos:

Para o cálculo da massa volúmica do ar, ρ_{ar} , admite-se comportamento de gás perfeito

$$\rho_{ar} = \frac{P^* M_{ar}}{RT} \quad (C.4)$$

Para o cálculo da viscosidade, μ_g , usa-se a correlação proposta por Frank White (1991):

$$\mu_g = 1,76 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2} \frac{273+111}{T+111} \quad (C.5)$$

Válida para $170 < T[K] < 1900$.

A velocidade terminal das partículas foi determinada pela equação obtida através de um balanço de forças feito uma partícula tal como apresentado por kunii e Levenspiel (1991). A equação resultante desse balanço é a seguinte:

$$u_t = \left(\frac{4d_p(\rho_p - \rho_g)g}{3\rho_g C_D} \right)^{0,5} \quad (C.6)$$

Em que o coeficiente de arrasto pode ser determinado pela equação desenvolvida por Kaskas em 1964 referida em Marcus (1990) e válida para todos os regimes de escoamento.

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + \frac{4}{\sqrt{Re_p}} + 0,4 \quad (C.7)$$

$$Re_p = \frac{\rho_g u_t d_p}{\mu_g} \quad (C.8)$$

Na primeira parte do trabalho, os ensaios foram realizados à temperatura de 850°C. Na tabela seguinte apresenta-se os resultados da velocidade mínima e terminal de fluidização pelas correlações anteriores.

Tabela C. 1: Resultados obtidos através das correlações anteriores.

Q_{ar} (kg/h)	u_0	u_{mf}	u_t	u_0 / u_{mf}
0,25	0,0962	$6,797 \times 10^{-2}$	2,83	1,42
0,33	0,127			1,87