



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo preliminar para o desenvolvimento de uma instalação piloto para gaseificação de biomassa florestal: análise dos tipos de gaseificadores e caracterização da biomassa

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Autor

Patrícia Marques Ferreira Pedrosa

Orientadores

Prof. Doutor José Carlos Miranda Góis

Eng^o Pedro Joshua Caels

Júri

Presidente Professor Doutor António Rui de Almeida Figueiredo
Professor Associado da Universidade de Coimbra

Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professor Doutor José Carlos Miranda Góis
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogais

Engenheiro Pedro Joshua Caels
Responsável pelo Dep. Eletromecânico da Aberta Nova,
Sociedade Agro-Florestal S.A.

Colaboração Institucional



**Aberta Nova,
Sociedade Agro-
Florestal S.A.**

Coimbra, Fevereiro, 2013

Agradecimentos

Ao Professor José Carlos Góis que orientou a presente dissertação, pela disponibilidade, paciência e empenho demonstrado.

Ao Engenheiro Pedro Caels que propôs e colaborou na orientação deste trabalho, pela atenção e disponibilidade.

À Aberta Nova, Sociedade Agro-florestal S.A. agradeço pela possibilidade de realização do presente trabalho e por todos os meios colocados à disposição.

Ao Professor Rui Figueiredo pelas facilidades conseguidas para o acesso ao Laboratório de Transmissão de Calor.

Resumo

Pelo seu carácter renovável, abundância, baixo custo e risco de incêndio, a biomassa florestal é vista pelos especialistas como uma das alternativas mais promissoras para um futuro energético sustentável, através do aproveitamento energético. De entre as tecnologias que proporcionam um aproveitamento energético eficiente e de baixo impacto ambiental encontra-se a gaseificação, que consiste num processo de conversão da matéria orgânica por oxidação parcial num gás combustível, constituído fundamentalmente por hidrogénio (H₂) e monóxido de carbono (CO), e em percentagens menores, por dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), metano (CH₄), hidrocarbonetos (C₂₊) e azoto (N₂). Entre outros fatores a produção de gás é afetada pela temperatura, pressão, teor de oxigénio no reator e o tipo e humidade do combustível.

Neste trabalho é apresentado um resumo bibliográfico dos sistemas de gaseificação, descrevendo a sua evolução histórica, os tipos de gaseificadores, as etapas do processo de conversão, os poluentes e as formas de limpeza do gás. É feita a caracterização físico-química da biomassa florestal (pinheiro bravo e eucalipto), tendo em conta a sua composição; é avaliado o processo de decomposição térmica e são estimados os parâmetros cinéticos da reação de decomposição, admitindo uma reação de decomposição de 1^a ordem, sendo obtido para a madeira de eucalipto uma energia de ativação de 198 kJ/mol e um fator pré-exponencial de $2,87 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. O potencial energético da biomassa foi medido para diferentes graus de humidade, tendo-se obtido para a madeira de eucalipto (seca) um PCS de 19,43 kJ/kg e para madeira de pinho bravo (seca) um PCS de 20,25 kJ/kg.

Palavras-chave: Gaseificação, biomassa, gaseificadores, decomposição térmica, poder calorífico.

Abstract

The abundance, renewable classification, low price and high risk of fire makes forest biomass as one of the most promising options for a sustainable energy future. Among the technologies that allows high energy efficient and low environmental impact using forest biomass appears gasification. Biomass gasification allows the conversion of organic matter into syngas by partial oxidation. The composition is mainly hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO), and in lower percentage carbon dioxide (CO₂), water (H₂O), methane (CH₄), hydrocarbons (C₂₊) and nitrogen (N₂). Syngas production is dependent on the temperature, pressure, oxygen content in the reactor and fuel type and moisture.

This paper presents an overview of the gasification systems, describes their historical development, types of gasifiers, the conversion process and the gas cleaning systems. Physical and chemical characterization of forest biomass (pine and eucalyptus) is described and the thermal analysis is carried out to estimate the kinetic parameters. The thermal decomposition of eucalyptus described by a 1st order reaction provides an activation energy of 198 kJ/mol and a pre-exponential constant of $2.87 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. The high heat value (HHV) of eucalyptus and pine were measured as a function of the moisture. Under dry basis a HHV of 19.43 kJ/kg for eucalyptus and a HHV of 20.25 kJ/kg for pine is obtained.

Keywords Gasification, biomass, gasifiers, thermal decomposition, heat value.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Siglas	viii
Simbologia.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Enquadramento e objetivos do trabalho.....	5
1.2. Organização da dissertação.....	7
2. ESTADO DA ARTE SOBRE GASEIFICAÇÃO	9
2.1. Tipo de gaseificadores	9
2.2. Desenvolvimento dos gaseificadores e estudo dos parâmetros que controlam a reação 15	
2.3. Reações químicas do processo de gaseificação	20
2.4. Fatores que influenciam a eficiência de gaseificadores.....	23
3. MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE	38
4.1. Caracterização da biomassa florestal	38
4.2. Análise térmica	41
4.2.1. Equipamento de análise e calibração	41
4.2.2. Condições de ensaio	44
4.2.3. Métodos de determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial ...	45
4.3. Medição do poder calorífico superior	49
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	51
5.1. Análise dos termogramas de TGA e DSC	52
5.2. Análise dos resultados de poder calorífico	58
6. CONCLUSÕES.....	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXO A CATEGORIAS DE INCENTIVOS À PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE EM PORTUGAL.....	67
ANEXO B SITUAÇÃO DA BIOMASSA FLORESTAL EM PORTUGAL.....	70
ANEXO C PROTOCOLOS DE ENSAIO.....	71
ANEXO D CÁLCULO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR DE UMA AMOSTRA DE EUCALIPTO - EXEMPLO	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tipos de gaseificadores (adaptada de http://www.exergy.se/goran/hig/re/01/biomass/index.html).	9
Figura 2.2 - Tipos de gaseificadores de leito fluidizado (adaptada de http://www.soi.wide.ad.jp/class/20070041/slides/05/index_43.html).	10
Figura 2.3 - Esquema de um gaseificador <i>updraft</i> (Fonte: ANDRADE, 2007).	11
Figura 2.4 - Esquema de um gaseificador <i>downdraft</i> (Fonte: ANDRADE, 2007).	12
Figura 2.5 - Esquema de um gaseificador de fluxo cruzado (Fonte: ANDRADE, 2007).	13
Figura 2.6 - Esquema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante (Fonte: ANDRADE, 2007).	14
Figura 2.7 - Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante (Fonte: ANDRADE, 2007).	14
Figura 2.8 - Veículos movidos a gás produzido por gaseificação de biomassa (Fonte: ANDRADE, 2007).	16
Figura 2.9- Esquema do processo de pirólise (Adaptada de BARRIO, 2002, Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass).	21
Figura 2.10 - Esquema do processo de combustão (Adaptada de BARRIO, 2002, Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass).	21
Figura 2.11 - Esquema do processo de gaseificação (Adaptada de BARRIO, 2002, Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass).	22
Figura 2.12 - Teor de alcatrão e de partículas para diferentes tipos de gaseificadores (Adaptada de BRAWN, 1986 <i>apud</i> ANDRADE 2007).	24
Figura 2.13 - Variação da temperatura do leito em função do fator de ar (ANDRADE, 2007).	27
Figura 2.14 - Variação do teor de alcatrão no gás em função da temperatura do leito (ANDRADE, 2007).	28
Figura 3.1 - Esquema de princípio da montagem experimental de gaseificação e produção de energia elétrica.	30
Figura 3.2 - Depósito de combustível com a drenagem de condensados e visor de combustão.	31
Figura 3.3 - a) Depósito de combustível, b) Flare, c) Ciclone e d) Base do gaseificador.	32
Figura 3.4 - Depósito de combustível.	32
Figura 3.5 - Drenagem de condensados de combustível (localizada no interior do depósito de combustível).	33
Figura 3.6 - Ciclone.	33
Figura 3.7 - Fornalha (zona de combustão).	34
Figura 3.8 - Grade de cinzas.	34
Figura 3.9 - Injetores e zona de redução.	35
Figura 3.10 - Vista geral do motor de combustão interna.	35
Figura 3.11 - Vista das condutas de escape dos gases do motor.	36
Figura 3.12 - Vista do circuito de refrigeração do motor.	37
Figura 4.1 - Distribuição do eucalipto, pinheiro bravo e sobreiro em Portugal continental (Fonte: DGRF, 2001 <i>apud</i> NETTO, 2008).	38

Figura 4.2 - Esquema representativo dos constituintes da madeira (ALMEIDA, 2006).....	39
Figura 4.3 - Rheometric Scientific STA1500®.....	42
Figura 4.4 - Balança analítica Mettler AE240, com capacidade até 40 g e com uma precisão máxima de 0,01 mg.	43
Figura 4.5- Representação do equipamento <i>Parr 1341</i>	50
Figura 4.6 - Conjunto do equipamento de medida calorimétrica presente no laboratório de Termodinâmica do DEM.	50
Figura 5.1 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=5$ °C/min, em atmosfera de N ₂).	52
Figura 5.2 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=10$ °C/min, em atmosfera de N ₂).	52
Figura 5.3 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=15$ °C/min, em atmosfera de N ₂).	53
Figura 5.4- Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=10$ °C/min, em atmosfera de N ₂ /O ₂ (85/15 % vol)).	55
Figura 5.5 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=15$ °C/min, em atmosfera de N ₂ /O ₂ (85/15 % vol)).	55
Figura 5.6 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de pinho bravo ($\beta=10$ °C/min, em atmosfera de N ₂ /O ₂ (85/15 % vol)).	57
Figura 5.7 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de pinho bravo ($\beta=15$ °C/min, em atmosfera de N ₂ /O ₂ (85/15 % vol)).	57
Figura 5.8 - Variação do poder calorífico (kJ/kg) da madeira de eucalipto em função da percentagem de humidade.	58
Figura 5.9 - Variação do poder calorífico (kJ/kg) da madeira de pinho em função da percentagem de humidade.	60
Figura C.1 – Bomba calorimétrica de oxigénio.....	72
Figura D.1 – Gráfico da curva da temperatura da água em função do tempo.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição típica de gases produzidos em diferentes gaseificadores retirados os eventuais valores de alcatrão (SANCHEZ, 1997 <i>apud</i> BRIDGWATER, 1991; BRIDGWATER, 1995 <i>apud</i> ANDRADE, 2007).....	24
Tabela 2.2 - Influência do agente de gaseificação no gás (KALTSCHMITT, 2001 <i>apud</i> ANDRADE, 2007).	25
Tabela 2.3 - Influência da pressão de operação do gaseificador no gás gerado (KALTSCHMITT, 2001 <i>apud</i> ANDRADE 2007).....	25
Tabela 2.4 - Dimensão típica da biomassa para diferentes tipos de gaseificadores (Handbook of Advanced Technologies for Energy Conversion of Biomass, 1996).....	26
Tabela 2.5 - Quantidade de alcatrão presente no gás gerado por diferentes tipos de gaseificação (QUAAK, 1999 <i>apud</i> ANDRADE 2007).....	26
Tabela 2.6 - Tabela comparativa entre sistemas de limpeza de gases de biomassa (BELGIORNO <i>et al.</i> , 2003).	29
Tabela 2.7 - Características de gaseificadores (HASLER, 1999 <i>apud</i> ANDRADE, 2007).29	
Tabela 4.1 - Composição química média das folhosas e resinosas (OLIVEIRA, 2003 <i>apud</i> DINIZ, 2008).	40
Tabela 4.2 - Composição química média das madeiras de eucalipto e pinheiro (Fonte: JERGER, D. <i>et al</i> , 1982 (1) e Empresa Geral de Fomento, 1981 (2) <i>apud</i> DINIZ 2008; BATISTA <i>et al</i> , 2004 (3)).	40
Tabela 4.3 - Composição elementar mássica média das madeiras de eucalipto e pinheiro (Fonte: (1) - OLIVEIRA, J., 2003; (2) - JERGER, D. <i>et al</i> , 1982 e (3) - PRAKASH, C.,1972, <i>apud</i> DINIZ 2008).	40
Tabela 4.4 - Análise química elementar (em base seca) de casca e folhas de eucalipto (<i>Eucalyptus Globulus</i>) (Fonte: BATISTA, 2012).	40
Tabela 4.5 - Tabela de Doyle (DOYLE, 1964) $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) = f(D)$	48
Tabela 5.1 - Parâmetros cinéticos da madeira de eucalipto.....	54
Tabela 5.2 - Poder calorífico superior da madeira de eucalipto para as diferentes condições da amostra.....	58
Tabela 5.3 – Valores do poder calorífico da madeira de eucalipto disponível na literatura.	59
Tabela 5.4 - Poder calorífico superior da madeira de pinho bravo para diferentes condições da amostra.....	59
Tabela 5.5 – Valores do poder calorífico superior da madeira de pinho bravo disponível na literatura.....	60
Tabela A.1 - Tarifas de aquisição de energia elétrica a partir de biomassa florestal para alguns países da UE (DL n°33-A/2007; OBERNBERGER & THEK, 2004; SORIA, 2007 <i>apud</i> NETTO, 2008).....	68
Tabela D.1 – Registo da temperatura da água no balde em função do tempo.....	74

SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

ASTM E698 - Método de cálculo de parâmetros cinéticos

DEM - Departamento de Engenharia Mecânica

DSC - Calorimetria de varrimento diferencial

EU - União Europeia

FER - Fontes de energia renováveis

GEE - Gases efeito de estufa

LEDAP - Laboratório de Energética e Detónica, Associação de Apoio

PC - Computador pessoal

TGA - Termogravimetria

SIMBOLOGIA

A - Fator pré-exponencial

E - Energia de ativação

PCI - Poder calorífico inferior

PCS - Poder calorífico superior

R - Constante dos gases perfeitos

T - Temperatura absoluta

1. INTRODUÇÃO

A situação energética portuguesa tem sido marcada pelo petróleo, gás natural e o carvão. Em 2011, estas três formas de energia primária representavam 76% no balanço energético nacional (DGEG, 2013a). A volatilidade do preço do petróleo, do gás natural e do carvão, estes últimos em menor escala, a par da insegurança do futuro do fornecimento, decorrente de conflitos como o que aconteceu recentemente na Argélia, fazem com que a maioria dos países esteja a apostar nas energias renováveis e na eficiência energética.

Em 2010 o contributo das fontes de energias renováveis (FER) no consumo total de energia primária foi de 22,8% contra 20% em 2009. É manifesto o crescimento da potência instalada em FER nos últimos anos para produção de eletricidade. Atingiu-se em 2010, 9777,98 MW_e de potência instalada, sendo 4917,25 MW_e em hídrica, 784,5 MW_e em biomassa, 3911,98 MW_e em eólica, 30 MW_e em geotérmica e 134,25 MW_e em fotovoltaica. Em 2010 foram produzidos 29566 GWh de energia elétrica a partir de FER (DGEG, 2013b).

A política energética europeia tem avançado em três frentes distintas: na procura de competitividade, que conduza ao crescimento económico e à criação de emprego; na segurança do abastecimento, reduzindo a dependência energética dos países; e na sustentabilidade, comprometendo-se com a redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE). Para 2020 as metas são (DGEG, 2013c):

- a redução em 20% das emissões de GEE relativamente às emissões de 1990;
- um contributo de 20% das energias renováveis para a produção de energia primária;
- a redução em 20% da produção global de energia primária;
- consolidação do *cluster* industrial associado às energias renováveis: obtenção de um Valor Acrescentado Bruto (VAB) de 3.800 milhões de euros e a criação de mais 100.000 postos de trabalho (a crescer aos 35.000 já existentes no sector) em 2020.

A biomassa é uma das FER com maior potencial de crescimento nos próximos anos face às crescentes preocupações ambientais. Pelo seu carácter renovável, abundância e baixo custo, a biomassa é vista por muitos especialistas com uma das alternativas mais promissoras para um futuro energético sustentável. Para este facto muito contribui um maior conhecimento que se tem dos ciclos naturais da Terra e dos impactes ambientais causados pela exploração e uso de combustíveis fósseis. Acresce ainda, o emergir de novas tecnologias de conversão energética da biomassa com elevada eficiência e com menores impactes ambientais (ABBASI, 2010; DEMIRBAS, 2009).

A maior parte dos incentivos à produção de energia a partir da biomassa estão circunscritos ao sector da eletricidade. Os incentivos à produção de eletricidade podem ser classificados em quatro categorias (ANEXO A). Em Portugal as medidas propostas para 2020 para a produção de eletricidade a partir de biomassa é a instalação efetiva da potência já atribuída (250 MWe), introduzindo mecanismos de flexibilidade na concretização dos projetos e a promoção da produção de biomassa florestal. Atualmente a potência instalada em centrais dedicadas a biomassa florestal corresponde a 12 MWe, repartida pelas centrais de Mortágua (9 MWe) e Centroliva (3 MWe), ambas utilizando a energia da combustão da biomassa. A Central de Mortágua foi projetada para o escoamento de cerca de 80 000 toneladas ano de biomassa e entregar à rede de distribuição de energia elétrica cerca de 60 GWh por ano, permitindo abastecer cerca de 35 mil habitantes (MADRP, 2005).

A biomassa florestal refere-se a toda a matéria florestal que é passível de ser utilizada para fins energéticos. Cabem nesta definição a rolaria, os cepos, os ramos e as folhas, embora nem todas estas frações sejam ou devam ser utilizadas. A biomassa florestal residual consiste na fração da biomassa florestal que é produzida como um resíduo das operações de exploração florestal (podas, desbastes, cortes, etc.) e refere-se aos topos, ramos, incluindo folhas ou agulhas, e cepos. A biomassa florestal existente pode ser transformada, pelas diferentes tecnologias de conversão, em energia térmica e elétrica, trazendo importantes benefícios sociais, económicos e ambientais. Uma contabilização dos resíduos florestais existentes nos povoamentos nacionais aponta para um potencial energético de 44,55 PJ por ano, o equivalente a 1 238 milhões de litros de petróleo (PEREIRA, 2013).

Segundo um estudo desenvolvido por um grupo de trabalho sobre biomassa florestal em 2001, a quantidade de material disponível anualmente representa um total de $2,2 \times 10^6$

toneladas¹, correspondendo a um potencial de aplicação com fins de valorização energética a cerca de 110 MWe de potência elétrica instalada, podendo, se aplicadas na totalidade, produzir até cerca de 230 MWe (Grupo de trabalho da biomassa florestal (2001), Relatório síntese do Fórum “Energias Renováveis em Portugal”, INETI Campus do Lumiar, *apud* ABELHA, 2005).

Este potencial só será possível de aproveitar se forem criadas bases económicas, que permitam a sua viabilidade, e se forem removidas algumas limitações existentes, como sejam (ABELHA, 2005):

- necessidade de acordo quanto ao ponto de compromisso, entre a quantidade de biomassa retirada (para minimização de riscos de incêndio e maximização de produção imediata) e a quantidade que fica para equilíbrio e proteção dos solos;
- definição e implementação de uma estratégia de gestão coordenada da floresta, com uma dimensão suficiente, que permita um desenvolvimento sustentável;
- estabilização do circuito oferta/procura de modo a assegurar o fornecimento do recurso biomassa;
- incentivos económicos à utilização do recurso biomassa, através da tarifa verde utilizada para as outras fontes renováveis;
- implantação de uma logística dotada de recursos humanos e equipamentos, apropriados às características das áreas florestais.

A proximidade geográfica da madeira tem sido apontada, como o principal determinante em termos de custos do material para o utilizador final (NOON e DALY, 1996 *apud* ABELHA, 2005) e raios de ação máximos entre 120 e 160 km têm sido referidos (DAVIDSON, 1999 *apud* ABELHA, 2005).

Entre as possibilidades de um aproveitamento energético eficiente e de baixo impacto ambiental da biomassa florestal, encontra-se a tecnologia de gaseificação, que consiste num processo de conversão da matéria orgânica por oxidação parcial num gás combustível,

¹ As $2,2 \times 10^6$ t de biomassa disponíveis anualmente representam mais de 20 % da energia primária do carvão. A quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) depositada em aterro, em 2002, foi de $2,5 \times 10^6$ t [REA 2001] e potencialmente, representa também mais de 20 % da energia primária do carvão. A quantidade de lamas residuais urbanas (LRU) depositada em aterro, em 2000 [EEA, 2002], poderia substituir cerca de 2 % do carvão utilizado para a produção de electricidade. Tudo somado, significa que o potencial energético destes resíduos poderia, em termos teóricos, substituir cerca de 50 % do carvão importado para produzir energia eléctrica (ABELHA, 2005).

constituído fundamentalmente por hidrogénio (H_2) e monóxido de carbono (CO), e em percentagens menores por dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), metano (CH_4), hidrocarbonetos (C_{2+}) e azoto (N_2). As reações processam-se a temperaturas elevadas, 500-1400 °C, à pressão atmosférica ou a pressões até 33 bar. O oxidante usado pode ser ar, oxigénio puro, vapor ou uma mistura desses gases. Em geral os gaseificadores que usam ar produzem um gás com maior concentração de N_2 com um poder calorífico inferior (PCI) entre 4 e 6 MJ/m³. Gaseificadores que usam oxigénio e vapor produzem um gás com uma concentração relativamente alta de H_2 e CO com PCI entre 10 e 20 MJ/m³ (CIFERNO e MARANO, 2002).

A gaseificação tem muitas vantagens em relação à combustão. A biomassa pode ser convertida em energia térmica e posteriormente em energia elétrica (cogeração), mas também em combustível para transportes – gás de síntese. A energia térmica pode ser aproveitada através da queima direta do gás em queimadores de secadores ou em caldeiras para geração de vapor. Para tal o gás não necessita de tratamento, podendo ser utilizado diretamente como sai do gaseificador. A co-combustão é uma alternativa bastante interessante para a utilização do gás de biomassa para geração de calor, que utiliza o gás em conjunto com outro combustível, a fim de complementar a energia necessária. Esta combinação permite diminuir as emissões de poluentes atmosféricos como o NO_x , quando comparada com a queima exclusiva de um combustível fóssil (ANDRADE, 2007).

Para a geração de energia elétrica em turbina a gás o gás necessita de tratamento para ajustar as percentagens de alcatrão e de partículas aos padrões de aceitabilidade do equipamento, de modo a evitar a ação corrosiva e abrasiva sobre as pás da turbina. Em motores de ciclo Otto, a utilização do gás de biomassa como combustível não obriga a fazer modificações nos mesmos, contudo para se conseguir maiores eficiências devem-se introduzir pequenas adaptações, como o avanço da ignição em 30 a 40°. Os motores a *diesel* não podem trabalhar apenas com o gás de biomassa; o gás pode substituir o *diesel* até 85%, mas no arranque do motor deve usar-se apenas o *diesel* e gradualmente introduzir o gás. No caso de motor Stirling, por a combustão ser externa, o gás não precisa ser extremamente limpo, necessitando apenas de possuir a energia adequada para o seu funcionamento (temperatura do gás da ordem de 700 a 800 °C), sendo por isso uma tecnologia promissora (ANDRADE, 2007).

No processo de gaseificação, o objetivo principal é maximizar a produção de CO, H₂ e CH₄, constituintes do gás combustível produzido. Os fatores que afetam a condição de equilíbrio dos gases são temperatura, pressão, humidade do combustível, teor de oxigénio no reator e o tipo de combustível (LORA e ANDRADE, 2009). As propriedades do combustível são pois da máxima importância na seleção de um gaseificador. Os diferentes modelos de gaseificação precisam de combustíveis com características específicas, tais como uma composição pré-definida. Não existem gaseificadores que consigam usar todos os tipos de combustíveis e produzir um gás limpo. Um reator projetado para a gaseificação de briquetes de madeira do tamanho de um punho, quando usado com estilhas de madeira, produzirá menos gás e um teor de alcatrão mais elevado. Os combustíveis que se encontram em diferentes tamanhos não são, geralmente, muito adequados para a gaseificação. Pedacos de madeira do mesmo tamanho (especialmente cubos e formas esféricas) são ideais. Em contraste com os gaseificadores concorrentes, os gaseificadores contracorrente podem gaseificar combustíveis que não têm propriedades de superfície uniformes, contudo esta vantagem tem o seu preço, já que o gás produzido possui um alto teor de alcatrão e tem de ser purificado com filtros caros, de modo a ser compatível com os motores.

1.1. Enquadramento e objetivos do trabalho

A Aberta Nova – Sociedade Agro-Florestal S.A., localizada na freguesia de Melides² tem por objetivo estratégico instalar e desenvolver, na Herdade da Aberta Nova, um conjunto de infraestruturas para a produção, transformação e valorização das matérias-primas de forma a promover o desenvolvimento e a sustentabilidade local. Este projeto-piloto visa constituir na Herdade da Aberta Nova um *cluster* de investigação e ensino na área das tecnologias sustentáveis funcionando como um pólo tecnológico e de incubação de projetos. A Herdade deverá ser, em si mesma, um modelo de eficiência ambiental e sustentabilidade, assegurando alojamento e auto-sustento aos seus trabalhadores permanentes, investigadores e estudantes.

² Segunda maior do concelho, localizada na faixa litoral, a 5 km do Oceano Atlântico e nas imediações da lagoa de Melides.

A Aberta Nova – Sociedade Agro-Florestal S. A. pretende construir na Herdade uma central de biomassa de 150 kW e tirar partido dos resíduos da atividade florestal, como a ramagem ou a madeira afetada pelo nematode do pinheiro - tendo sido este o principal critério de escolha deste tipo de central. As cinzas produzidas pelo processo são aproveitadas para a preparação de substratos para viveiro e agricultura.

A central de biomassa será inserida num conjunto “industrial”, designado de “zona de processamento florestal”. Esse pavilhão com 500 m² de construção será responsável pela receção de toda a matéria florestal. Inserido na arquitetura paisagística de toda a propriedade, esta nave terá um acabamento exterior e interior em madeira, quando assim permitido pelas normas de segurança aplicadas à construção. Neste espaço dará entrada toda a madeira na sua forma bruta e a estilha proveniente da produção direta no terreno. Dependendo da sua humidade, a estilha será diretamente armazenada em local seco ou passará pelo sistema de secagem. De seguida será igualmente armazenada, estando diretamente disponível para a alimentação do gaseificador, através de um mecanismo de tapete rolante. A central de gaseificação será construída de forma progressiva, em que a sua potência poderá ser duplicada ou triplicada através do acréscimo de módulos. Sendo cada módulo composto por um grupo motor-gerador com uma produção de aproximadamente 50 kVA, cada.

De todo o processo de cogeração, temos três principais fontes de reaproveitamento de energia térmica:

1. Arrefecimento do gás produzido. Processo que ocorre entre o gaseificador e o consumidor final, o motor;
2. Arrefecimento do próprio motor de combustão;
3. Arrefecimento dos gases de escape.

A energia térmica produzida será acumulada sob a forma de água quente em depósitos próprios para o efeito. O armazenamento da energia será efetuado a 90 °C e a 55 °C, uma quantidade muito reduzida será armazenada a 120 °C. De acordo com as necessidades e a capacidade de produção, está projetado a produção de 50 L de água quente por cada kW térmico disponível.

Os principais consumidores de energia térmica serão:

- Aquecimento de habitações e escritórios;
- Produção de AQS;
- Secagem de biomassa.

O excedente será dissipado nos viveiros e lagos existentes.

É no âmbito da construção de um *cluster* de investigação e ensino na área das tecnologias sustentáveis e de incubação de projetos, que surgiu a proposta de trabalho desta dissertação, cujo objetivo é o resumo bibliográfico dos sistemas de gaseificação e da sua evolução histórica e a caracterização físico-química e decomposição térmica da biomassa florestal da Herdade com maior potencial para a gaseificação.

Relativamente aos sistemas de gaseificação pretende-se caracterizar os diferentes tipos de gaseificadores e equipamentos auxiliares, as diferentes zonas características de cada gaseificador e os processos de conversão que aí ocorrem. Interessa ainda conhecer os diferentes fatores que influenciam a produção e composição do gás combustível e percentagem de alcatrão e partículas.

Sobre a biomassa florestal importa conhecer e caracterizar a influência que a composição, o tamanho, a humidade, entre outras propriedades, têm na eficiência do processo de gaseificação e no desempenho dos equipamentos de limpeza dos gases. Para avaliar a taxa de decomposição da biomassa com o aumento da temperatura e determinar os parâmetros cinéticos da reação de decomposição são realizados testes de análise térmica. Para quantificar o potencial energético da biomassa são realizados testes de calorimetria.

1.2. Organização da dissertação

A dissertação está organizada em sete capítulos. No capítulo 1 é discutida a política energética e a importância que a biomassa pode representar no conjunto das FER. Neste capítulo é feito ainda o enquadramento do cenário que conduziu a este estudo e são definidos os objetivos deste trabalho.

No capítulo 2 é feito um resumo bibliográfico dos diferentes tipos de gaseificadores, das reações do processo de gaseificação e da forma como as diferentes variáveis influenciam o desempenho do gaseificador e a eficiência da limpeza do gás.

No capítulo 3 é descrita a montagem experimental de gaseificação e alguns dos equipamentos principais, que foram construídos durante a realização deste trabalho.

No capítulo 4 é feita a caracterização física e química da biomassa florestal (madeira de eucalipto e madeira de pinho bravo) e são descritas as técnicas de medida e os equipamentos para os testes de análise térmica.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados da análise térmica e estabelecidas comparações com resultados disponíveis na literatura.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e definidas algumas propostas de trabalho futuro imediato, no âmbito do projeto de gaseificação.

No capítulo 7 estão as referências bibliográficas.

Em anexo são apresentadas as diferentes categorias de incentivos à produção de eletricidade a partir da biomassa, a situação da biomassa florestal em Portugal, os protocolos dos ensaios e um exemplo do processo de cálculo do poder calorífico superior.

2. ESTADO DA ARTE SOBRE GASEIFICAÇÃO

2.1. Tipo de gaseificadores

Segundo CIFERMO e MARANO (2002), os gaseificadores podem ser classificados de acordo com o tipo de leito, em fixo ou fluidizado.

O sistema de gaseificação de leito fixo tem a vantagem de utilizar tecnologia simples, no entanto estão limitados a caudais entre 10 a 15 t de biomassa seca por hora. Opera normalmente a temperaturas próximas dos 1000 °C. Dependendo da direção do fluxo de ar e de biomassa, os gaseificadores de leito fixo podem classificar-se em contracorrentes (*updraft*), concorrentes (*downdraft*) ou fluxo cruzado (*cross-flow*). Este tipo de gaseificadores são considerados eficientes para a gaseificação de madeira e carvão. A Figura 2.1 ilustra as principais diferenças que os distinguem.

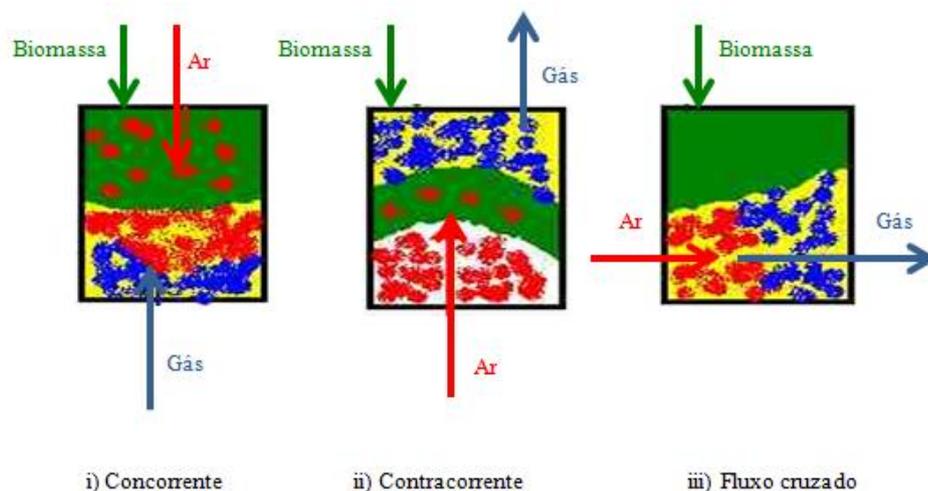


Figura 2.1 - Tipos de gaseificadores (adaptada de <http://www.exergy.se/goran/hig/re/01/biomass/index.html>).

O sistema de gaseificação de leito fluidizado tem a vantagem de distribuir uniformemente a temperatura e proporcionar um bom contato entre o gás (ar) e o sólido (biomassa), uma boa circulação das partículas de biomassa e uma boa velocidade de reação. A eficiência do processo é aumentada com a utilização de um leito de areia com uma granulometria média de 250 µm, de modo a aumentar a troca de calor entre as partículas.

Este tipo de gaseificador tem maior capacidade produtiva, permitindo trabalhar com uma vasta gama de combustíveis sólidos. Um gaseificador de leito fluidizado pode ser classificado em borbulhante e em circulante. A Figura 2.2 ilustra as principais diferenças que os distinguem.

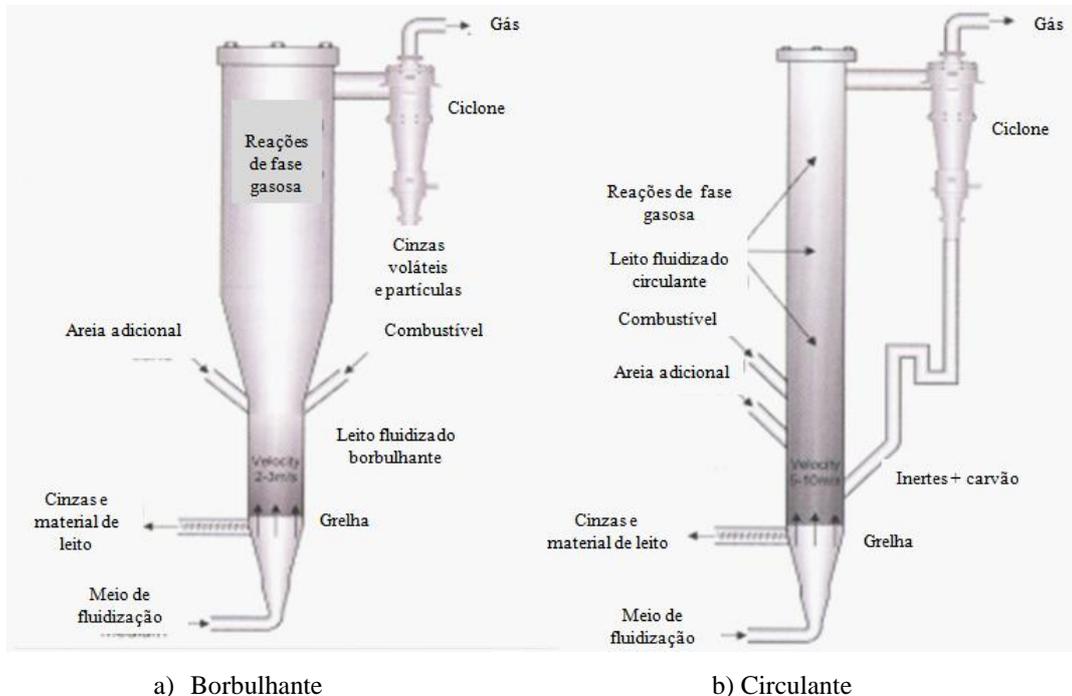


Figura 2.2 - Tipos de gaseificadores de leito fluidizado (adaptada de http://www.soi.wide.ad.jp/class/20070041/slides/05/index_43.html).

Gaseificadores de leito fixo

Gaseificador contracorrente (*updraft*)

A configuração contracorrente com a biomassa a entrar por cima, e o ar a entrar por baixo é a forma mais antiga e mais simples de um gaseificador. A Figura 2.3 mostra o esquema de princípio de um gaseificador *updraft* e as diferentes zonas do processo de reacção. O gás combustível sai por cima e as cinzas saem por baixo. O ar quando entra no gaseificador reage com o carvão vegetal que se forma no leito logo acima, libertando CO_2 e H_2O . Estes gases quentes ($\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$) são empurrados para cima ao longo do leito onde são reduzidos a CO e H_2 e arrefecidos até cerca de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Ainda quentes, fornecem o calor necessário para a pirólise e para a secagem de biomassa que está a entrar.

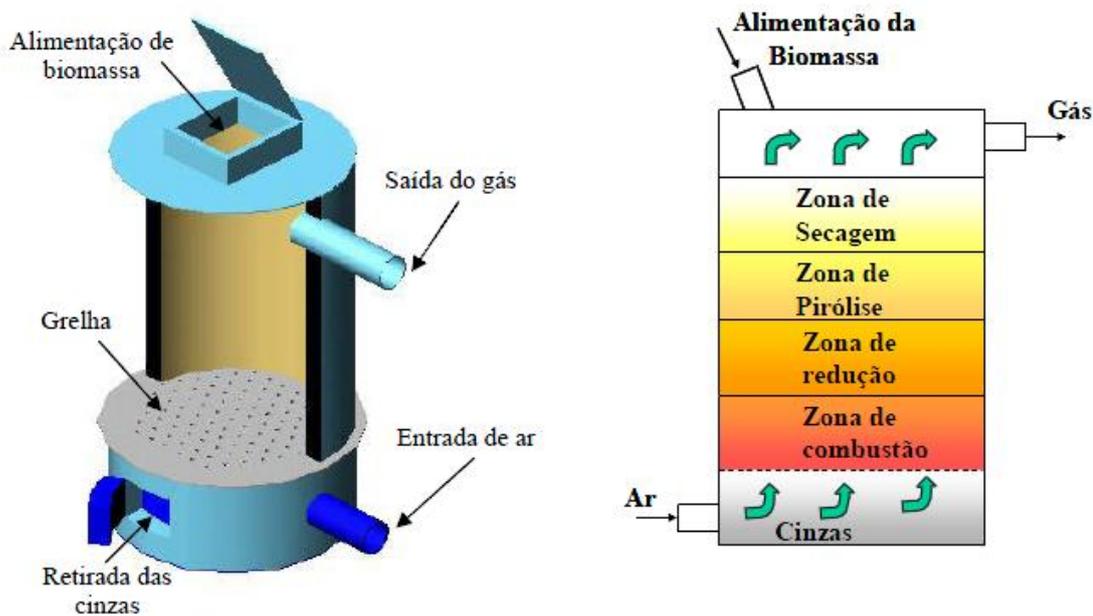


Figura 2.3 - Esquema de um gaseificador *updraft* (Fonte: ANDRADE, 2007).

As vantagens de gaseificação *updraft* são: é um processo simples e de baixo custo; é capaz de lidar com biomassa com elevado teor de humidade e conteúdo inorgânico; é uma tecnologia comprovada. A principal desvantagem de gaseificação *updraft* é que o gás gerado contém cerca de 10 a 20% do alcatrão gerado na pirólise, o que requer uma limpeza adequada antes de ser utilizado em motores de combustão interna ou turbinas.

Gaseificador concorrente (*downdraft*)

No gaseificador concorrente a biomassa é alimentada pela parte superior do gaseificador e o ar é fornecido por cima ou lateralmente (Figura 2.4). O gás gerado é direcionado para a parte inferior do equipamento podendo, o gás produzido, passar por regiões de alta temperatura, permitindo o craqueamento do alcatrão que é arrastado. Este tipo de gaseificador possibilita a utilização de combustíveis com elevado teor de matéria volátil, podendo queimar até 99,9% do alcatrão libertado na fase de pirólise. A inflamação da biomassa, com humidade reduzida (< 20%), com o ar ou oxigénio dá-se na parte superior do gaseificador (designada por zona de reação). A chama gera a ignição do gás, que queima intensamente, deixando 5 a 15% de carvão e gás de combustão quente. Estes gases de fluxo descendente reagem com o carvão a uma temperatura que varia entre 800 e 1200 °C, gerando mais CO e H₂, enquanto estão a arrefecer até temperaturas abaixo de 800 °C.

Finalmente, o carbono não convertido e as cinzas passam através da parte inferior da grelha e são enviados para a eliminação.

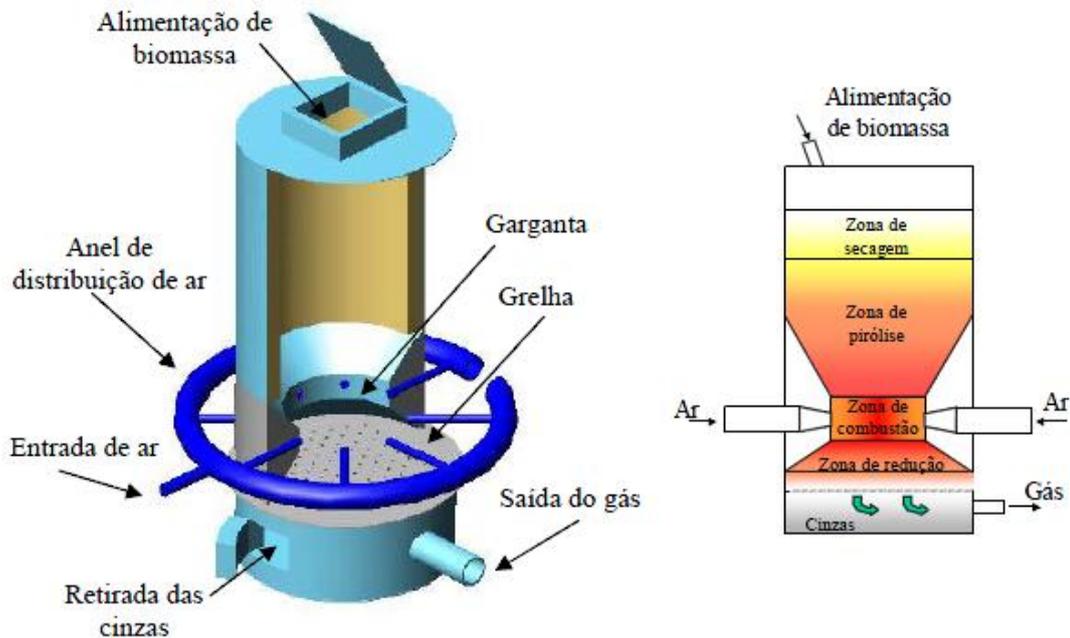


Figura 2.4 - Esquema de um gaseificador *downdraft* (Fonte: ANDRADE, 2007).

As vantagens de gaseificação *downdraft* são: 99,9% do alcatrão formado é consumido, o que dispensa um sistema de limpeza eficiente; os minerais permanecem com o carvão/cinzas, reduzindo a necessidade de um ciclone; é uma tecnologia comprovada com um processo simples e de baixo custo. As desvantagens da gaseificação *downdraft* são: a biomassa para alimentação requer um teor de humidade baixo (< 20%) e uma granulometria uniforme; o gás de síntese que sai do gaseificador está a uma temperatura elevada, o que requer um sistema de recuperação de calor secundário (para aquecimento de ar, secagem de biomassa); 4 a 7% de carbono continua a ser não-convertido, saindo com as cinzas pelo fundo do gaseificador.

Gaseificador de fluxo cruzado (*cross-flow*)

O gaseificador de fluxo cruzado é o mais simples e leve. O ar entra a alta velocidade induzindo uma circulação e flui através do leito de gás e carvão, promovendo uma temperatura elevada e um gás com pouco alcatrão. Nos gaseificadores de fluxo cruzado, o agente de gaseificação (normalmente ar) é introduzido por um dos lados do gaseificador, perto do fundo, sendo os gases retirados do lado oposto. Possui a vantagem de ser

economicamente viável para instalações abaixo de 10 kW e a limpeza ser muito simples. Uma desvantagem é a pouca capacidade de conversão de alcatrão. A Figura 2.5 descreve o esquema de princípio de um gaseificador de fluxo cruzado e as diferentes zonas do processo.

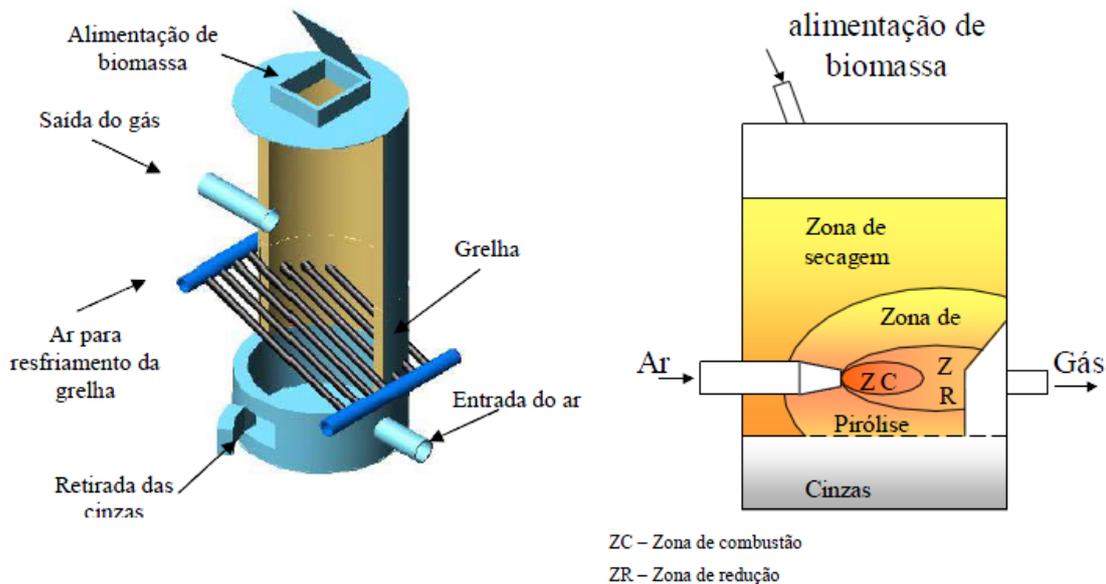


Figura 2.5 - Esquema de um gaseificador de fluxo cruzado (Fonte: ANDRADE, 2007).

Gaseificadores de leito fluidizado

Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

Neste tipo de configuração, o gás (ar, oxigênio ou vapor) é forçado a atravessar um leito de partículas inertes, até que a força de atrito entre as partículas e o gás contrabalança o peso dos sólidos. Quando este regime é atingido (fluidização mínima) ocorre borbulhamento e as partículas entram num "estado de ebulição" (Figura 2.6). As partículas fluidificadas tendem a quebrar a biomassa alimentada para o leito e asseguram uma boa transferência de calor ao longo do gaseificador.

As vantagens da gaseificação em leito fluidizado borbulhante são: produção de um gás produtor uniforme; distribuição quase uniforme de temperatura ao longo do gaseificador; é capaz de aceitar uma grande variedade de tamanhos de partículas de combustível; proporciona elevadas taxas de transferência de calor entre o material inerte, o combustível e o gás; proporciona uma elevada conversão com baixo teor de alcatrão e de carbono não-convertido. A principal desvantagem da gaseificação em leito fluidizado borbulhante é o tamanho de bolha grande que pode resultar num desvio de gás através do leito.

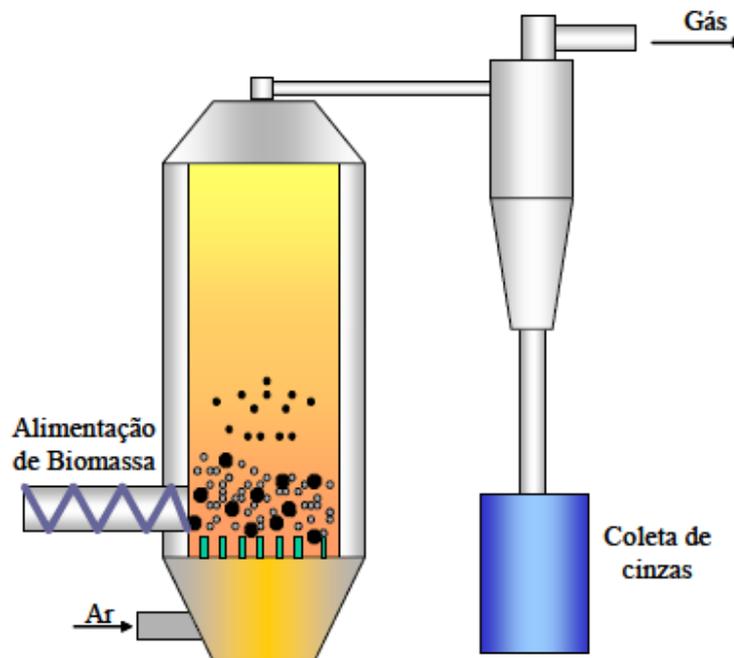


Figura 2.6 - Esquema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante (Fonte: ANDRADE, 2007).

Gaseificação de leito fluidizado circulante

O gaseificador de leito fluidizado circulante opera a velocidades de gás mais elevadas do que o ponto de fluidização mínima, resultando num arrastamento das partículas na corrente de gás. As partículas arrastadas no gás de saída (no topo do gaseificador) são separadas num ciclone e devolvidas ao gaseificador (Figura 2.7).

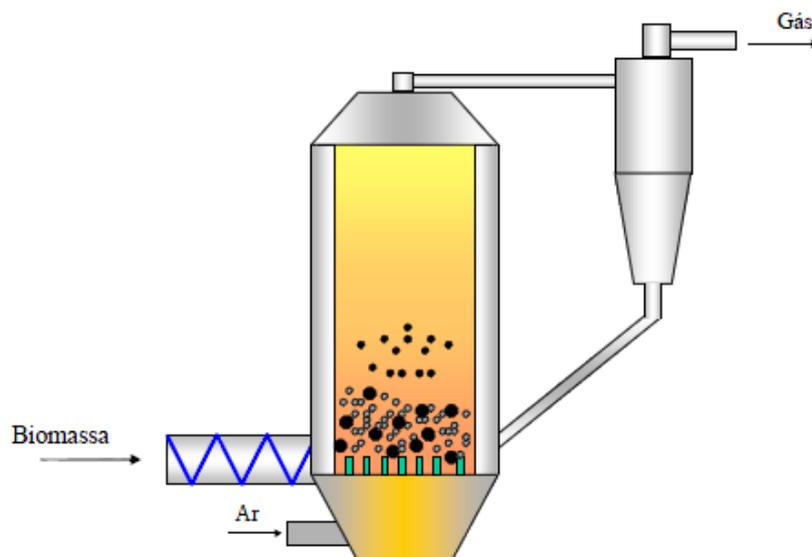


Figura 2.7 - Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante (Fonte: ANDRADE, 2007).

As vantagens da gaseificação em leito fluidizado circulante são: é adequado para reações rápidas; são possíveis elevadas taxas de calor de transporte, devido à capacidade de calor do material do leito; é possível obter altas taxas de conversão com baixo teor de alcatrão e de carbono não-convertido. As desvantagens da gaseificação em leito fluidizado circulante são: o tamanho das partículas do combustível determina a velocidade mínima de transporte (velocidades elevadas podem resultar em erosão do equipamento); a troca de calor é menos eficaz do que no leito fluidizado borbulhante.

2.2. Desenvolvimento dos gaseificadores e estudo dos parâmetros que controlam a reação

Segundo Stassen, (1995), desde o final do século XVIII que os princípios básicos da gaseificação de biomassa são conhecidos. Larson (1998, *apud* RIBEIRO, 2007) aponta Robert Gardner e John Barber em 1788 e 1791 como os responsáveis pelas primeiras patentes referentes à gaseificação. Foi por volta de 1798 que começaram as experiências de gaseificação de madeira e que Lebon tentou fazer uso dos gases. Em 1830 foram registradas as primeiras aplicações a nível comercial. Em 1850, a maior parte da cidade de Londres era iluminada com gás e registava-se um forte crescimento no número de gaseificadores na indústria tendo como matéria-prima madeira e carvão mineral. 1881 marca o início do uso de gás proveniente da gaseificação para acionar um motor de combustão interna (STASSEN, 1995).

Até 1900, o desenvolvimento técnico dos gaseificadores foi muito restrito. Em 1914, no início da primeira guerra mundial, os veículos equipados com sistema de gaseificação ainda não tinham adquirido um desenvolvimento suficiente para substituir a gasolina. Até 1918 foram efectuados muitos testes com camiões, em França, mas não produziram resultados relevantes (Larson, 1998, *apud* RIBEIRO, 2007). Mais tarde, em 1920, foram feitas demonstrações de aplicações estacionárias, em tratores e automóveis, mas aos poucos foram abandonadas (STASSEN, 1995).

Por volta de 1930 voltou a crescer o interesse no uso de gaseificadores, especialmente em países com grande área florestal (Larson, 1998, *apud* RIBEIRO, 2007).

Durante a Segunda Guerra Mundial, devido à escassez de petróleo, os gaseificadores de biomassa para gerar eletricidade reapareceram na Europa, Ásia, América Latina e na Austrália. Naquela época, na Europa cerca de um milhão de veículos eram acionados por gaseificadores usando madeira ou carvão vegetal (Figura 2.8). Com o fim da guerra a produção de petróleo estabilizou e o interesse pelos gaseificadores foi novamente abandonado (STASSEN, 1995).

As crises energéticas de 1970 e 1980 reacenderam o interesse pela gaseificação de biomassa. Nessa altura a biomassa começou a ser vista como alternativa viável para a geração de energia descentralizada em pequena escala industrial (STASSEN, 1995).

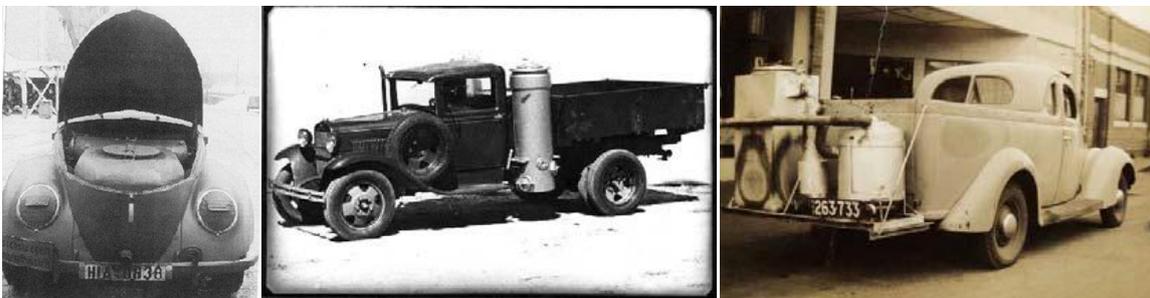


Figura 2.8 - Veículos movidos a gás produzido por gaseificação de biomassa (Fonte: ANDRADE, 2007).

Desde então, outros estudos têm vindo a ser desenvolvidos. Hoje em dia, o interesse renovado na gaseificação de biomassa está relacionado com questões sociais, económicas e ambientais.

LIN *et al.* (1998) investigaram a viabilidade da gaseificação da casca de arroz, a uma temperatura (controlada) abaixo de 1000 K para produzir gás de síntese, de modo a gerar energia e a recuperar a sílica amorfa. As experiências foram feitas num gaseificador de leito fixo do tipo *downdraft* de escala laboratorial. O gás de síntese produzido a partir do gaseificador era quente e continha alcatrão. A fim de reduzir o alcatrão, foi concebido no gaseificador um sistema dinâmico de recirculação interna. Mais de 90% de alcatrão e água foram removidos por meio de adsorção. O alcatrão adsorvido na casca de arroz pôde posteriormente ser reciclado. Os autores concluíram que para gerar uma potência de 10 kW, o consumo de biomassa seria de 28 kg/h.

BARRIO *et al.* (2000) testaram um gaseificador do tipo *downdraft* de pequena escala. Uma das particularidades desse gaseificador é permitir a variação do ponto de entrada do ar,

possibilitando o pré-aquecimento do mesmo. Neste estudo foi usado um motor *diesel* modificado de modo a funcionar alternativamente com gás de síntese ou gás natural. A experiência foi realizada com biomassa proveniente de aglomerados de madeira. O gaseificador com 500 mm de altura e 100 mm de diâmetro consumia cerca de 5 kg/h, correspondendo uma potência de entrada 30 kW. O caudal volúmico de gás, com um poder calorífico calculado 4,9 MJ/Nm³ foi aproximadamente de 12,5 Nm³/h. Estes dados associados à composição do gás de síntese composto por cerca de 20 % de CO e 20 % de H₂ produziram uma potência líquida no motor de 5 kW.

CORTES *et al.* (2000) estudaram a possibilidade do uso energético de uma gramínea (*pennisetum purpureum*) para a gaseificação. Esta biomassa é utilizada no meio rural brasileiro para alimentação de gado. Foi projetado e construído um gaseificador de leito fluidizado (400 mm de diâmetro interno e altura total de 4.600 mm) para gaseificar 100 kg/h de biomassa. Foi dimensionado um grupo-gerador *diesel* para operar em regime híbrido, com 70% de gás de biomassa e 30% *diesel*. Para atingir o objetivo foi acoplado ao grupo gerador um gaseificador de biomassa, que utilizou a gramínea como matéria-prima. A análise económica da instalação-piloto para gerar eletricidade por gaseificação da gramínea em comunidades rurais mostrou ser à época um projeto viável em alternativa à eletrificação rural.

SANTOS (2003) estudou um sistema de gaseificação *updraft* acoplado a uma câmara de combustão para posterior queima do gás produzido, desenvolvido para aquecimento direto de ar para aplicação na secagem de produtos agrícolas. O combustível utilizado nos testes de *performance* do sistema foi lenha de eucalipto.

WANDER *et al.* (2004) realizaram um estudo com um gaseificador de leito fixo do tipo *downdraft* estratificado e demonstraram que a tecnologia de gaseificação de madeira é capaz de produzir um gás capaz de ser queimado num motor de combustão interna, se este for submetido a um sistema de limpeza adequado. Sugeriram a introdução de um sistema de recirculação que queima parte dos gases produzidos, de maneira a aumentar a temperatura na zona de gaseificação com o objetivo de aumentar a eficiência.

MARTÍNEZ, (2009), avaliou experimentalmente a gaseificação de lenha de eucalipto num gaseificador tipo *downdraft*, com duplo estágio de fornecimento de ar, na produção de eletricidade a partir de um motor alternativo de combustão interna. Fazendo variar o caudal

de alimentação de ar ao gaseificador e a proporção de ar entre os estágios (R_a) foram medidas as concentrações dos gases CO, CH₄ e H₂; e calculadas, a partir dos balanços de massa e energia, a capacidade de produção de gás, a sua potência, a eficiência a frio do processo e a relação de equivalência³. O gaseificador possibilitou a obtenção de um gás combustível com teores de CO, H₂ e CH₄ de 19,04; 16,78 e 0,89 %v respetivamente, com um caudal total de ar de 20 Nm³/h e um $R_a = 80\%$. Para estas condições, a poder calorífico inferior do gás foi cerca de 4,53 MJ/Nm³, enquanto a potência do gás foi de 57 kW. A eficiência a frio foi de 66 %. O gás produzido foi testado num motor alternativo de combustão interna de 10 kW de potência nominal, obtendo-se 5,30 kWe a uma frequência de 60 Hz. Embora não tenha sido determinado o teor de alcatrão no gás produzido, o autor sugere que em trabalhos futuros sejam feitos estudos para cada condição experimental, a fim de determinar a taxa de qualidade do gás⁴.

MARTIN, *et al.* (2010) determinaram a taxa de reação e a tensão térmica de uma grelha plana utilizada num gaseificador de biomassa de fluxo *downdraft*, de pequena escala, ao qual foi acoplado uma câmara de combustão do gás produzido. O combustível utilizado foi lenha de eucalipto, com um poder calorífico inferior médio de 15,26 kJ/kg, para um teor de humidade médio de 16,35%, na base húmida. Concluíram que os valores obtidos da taxa de reação e do fluxo térmico, podiam ser utilizados como parâmetros para o dimensionamento de grelhas de gaseificadores de leito fixo. A taxa de reação média foi 308 kg/h.m² e o fluxo térmico médio foi de 1,30 kW/m².

SHETH e BABU, (2010) investigaram o potencial de produção de hidrogénio a partir de resíduos de madeira através da aplicação de um gaseificador *downdraft* do tipo Imbert (o diâmetro na garganta da zona de combustão é diferente do da zona de pirólise e de redução). O gás produzido no gaseificador *downdraft* foi analisado por cromatografia de gás. O gás era constituído por hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, azoto e vapor de água. O objetivo foi encontrar as condições ótimas que maximizam a produção de hidrogénio. O desempenho do gaseificador de biomassa foi avaliado em termos da relação de equivalência, da composição do gás produtor, da taxa de produção de hidrogénio e da taxa de produção de monóxido de carbono. No estudo foram

³ Proporção entre a relação (ar/combustível) real e a relação (ar/combustível) estequiométrica.

⁴ Taxa com que o gás pode ser gerado com qualidade suficiente (em termos de alcatrão) para a sua aplicação final.

usados resíduos de madeira gerados numa oficina de carpintaria. A razão estequiométrica foi $5,22 \text{ m}^3$ de ar por kg de madeira. A concentração máxima de hidrogénio e monóxido de carbono foi obtida para uma relação de equivalência de 0,205. A taxa de produção de hidrogénio aumentou com o aumento da taxa de evaporação da água até esta atingir $0,31 \text{ kg/h}$, e à qual correspondia uma taxa de produção de hidrogénio de $0,24 \text{ Nm}^3/\text{kg}$. O valor ótimo da relação de equivalência da produção de hidrogénio foi de 0,3546. Para valores da taxa de evaporação da água superiores a $0,31 \text{ kg/h}$, a taxa de produção de hidrogénio diminuiu. A taxa de produção de monóxido de carbono aumentou com a taxa de evaporação da água até esta atingir $0,23 \text{ kg/h}$. Acima deste valor a taxa de monóxido de carbono diminuiu continuamente.

UMEKI *et al.* (2010) estudaram o processo de gaseificação utilizando vapor a alta temperatura como agente de gaseificação, para produzir gás rico em hidrogénio a partir de biomassa lenhosa num gaseificador de leito fixo *updraft*. Verificaram que a relação vapor/carbono foi o único parâmetro que afetou a composição do gás, que continha mais de 40% vol. de hidrogénio. Nesta experiência, a concentração de alcatrão foi elevada quando comparada com a gaseificação que utiliza oxigénio como agente de oxidação. A maior eficiência de gás frio foi de 60,4%.

Na Tailândia, KAEWLUAN e PIPATMANOMAI, (2011) avaliaram o potencial da gaseificação de aparas de madeira provenientes da árvore da borracha na produção de gás de síntese e os aspetos técnicos e económicos resultantes da sua aplicação. Realizaram experiências num gaseificador de leito fluidizado borbulhante para investigar a relação de equivalência sobre o rendimento e as propriedades do gás de síntese. Para uma mesma taxa de fluxo de ar ambiente variaram a taxa de alimentação de aparas de modo a variar a relação de equivalência na gama de 0,32 a 0,43. Verificaram que aumentando continuamente a relação de equivalência a temperatura do leito aumentava, resultando numa maior produção de gás de síntese e menor de cinzas e alcatrão. Considerando a eficiência energética do processo, a operação ótima foi obtida quando a relação de equivalência atingiu 0,38, o que proporcionou um caudal de gás de síntese de $2,33 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ de biomassa seca e um poder calorífico de $4,94 \text{ MJ/Nm}^3$. A eficiência de conversão de carbono foi 97,3% e eficiência de gaseificação 80,2%. O balanço de massa e energia do processo de gaseificação mostrou que a distribuição de massa e energia foi significativamente afetada pela relação de equivalência e que as perdas de energia

contabilizadas representaram aproximadamente 25% da energia total produzida. Neste estudo, a avaliação económica da utilização de gás de síntese para produção de calor e eletricidade na Tailândia demonstrou ser vantajosa na substituição dos combustíveis fósseis por gás de síntese, no entanto para a eletricidade essa vantagem não se verifica.

UEKI *et al.* (2011) incidiram o seu estudo nos fundamentos da gaseificação de biomassa lenhosa, utilizando um gaseificador de leito fixo. O equipamento foi construído para compreender o avanço das reações no interior do gaseificador e os mecanismos correspondentes. O mesmo equipamento foi utilizado para as condições *updraft* e *downdraft* com mudança e arranjos em tubos. Utilizando aglomerados de pinheiro negro, concluíram que a configuração *downdraft* seria mais adequada para prevenir grânulos e biomassa a partir da zona de transição na parte superior do leito acondicionado, no entanto verificaram que neste tipo de configuração as flutuações de temperatura no interior do gaseificador são maiores, resultando uma composição do gás mais instável. O valor do poder calorífico inferior do gás de síntese na configuração *updraft* é maior quando comparado com o valor resultante da configuração *downdraft* ($PCI_{updraft} = 4,8 \text{ MJ/Nm}^3$; $PCI_{downdraft} = 3,8 \text{ MJ/Nm}^3$). A quantidade de compostos de alcatrão encontrados no gás de síntese em condições *downdraft* foi $32,3 \text{ g/m}^3$ e em condições *updraft* foi $132,4 \text{ g/m}^3$. A eficiência do gás frio⁵ em condições *updraft* foi de 49,6% e em condições *downdraft* foi de 35,1%.

2.3. Reações químicas do processo de gaseificação

O processo de gaseificação ocorre normalmente em quatro etapas físico-químicas distintas, com diferentes temperaturas de reação: secagem da biomassa (operação física), pirólise (volatilização), combustão (oxidação) e redução (gaseificação propriamente dita).

Cada processo pode ser visualizado numa região separada dentro do gaseificador, numa sequência determinada pelas características deste. A pirólise é o aquecimento da biomassa na ausência de oxigénio, a combustão é a transformação da biomassa em calor, com excesso de oxigénio (acima da razão estequiométrica), e a gaseificação é a transformação com quantidade de oxigénio menor que a estequiométrica (OLIVEIRA, 2008).

⁵ Proporção entre o poder calorífico do gás útil gerado à temperatura de referência (298 K) e o poder calorífico do combustível (biomassa).

O processo de gaseificação da biomassa resulta de reações complexas, que ainda não são bem conhecidas no seu todo. Durante a secagem e a pirólise da biomassa, ocorrem a evaporação da água, a decomposição dos carboidratos em gases não condensáveis (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , O_2) e, ainda, a produção de carvão, alcatrão e ácidos leves.



A pirólise, volatização ou carbonização, ocorre quando há vaporização das partes voláteis e se inicia a fragmentação das partículas sólidas (carboidratos). A Figura 2.9 ilustra as entradas e saídas associadas ao processo de pirólise.

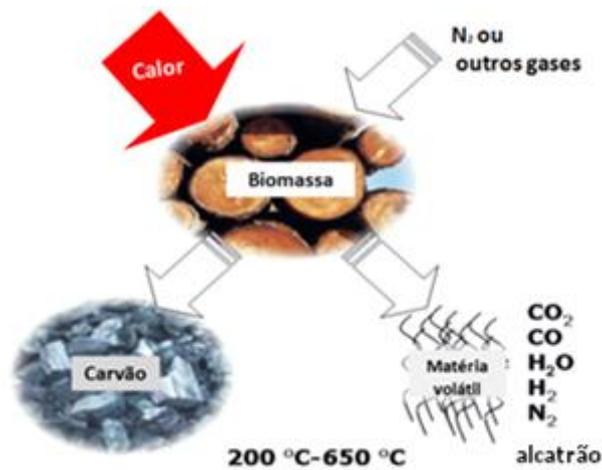


Figura 2.9- Esquema do processo de pirólise (Adaptada de BARRIO, 2002, Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass).

A zona de oxidação fica estabelecida pela entrada de oxigénio no gaseificador. O oxigénio reage com carbono e hidrogénio libertando energia térmica (reação exotérmica), que assegura o calor às outras etapas do processo e produz essencialmente CO_2 e H_2O (Figura 2.10).

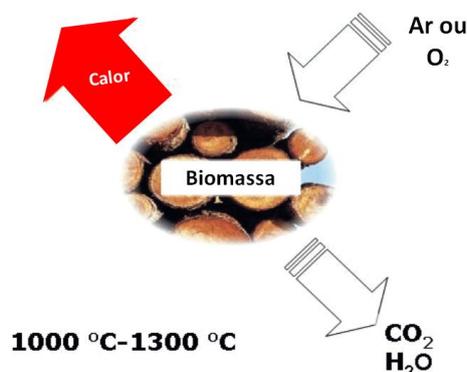


Figura 2.10 - Esquema do processo de combustão (Adaptada de BARRIO, 2002, Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass).

A gaseificação propriamente dita ocorre com a redução dos componentes gasosos, provenientes de etapas anteriores por fortes reações endotérmicas. Os gases quentes chegam à zona de redução, onde, com limitação de oxigénio, ocorre a formação dos componentes do gás combustível (CO , H_2) produzidos pela gaseificação (Figura 2.11). A zona de redução fica imediatamente acima ou abaixo da zona de oxidação, dependendo do tipo de gaseificador.

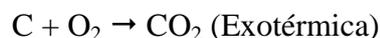


Figura 2.11 - Esquema do processo de gaseificação (Adaptada de BARRIO, 2002, *Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass*).

Durante o processo de gaseificação, ocorrem principalmente reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução, envolvendo fase sólida e gasosa (SÁNCHEZ, 2003, *apud* OLIVEIRA, 2008):

- **Reações heterogêneas gás-sólido**

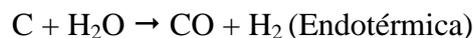
Reações de oxidação do carbono



Reação de Boudouard



Reação de carbono vapor (Reação de hidrólise)

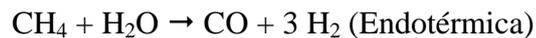
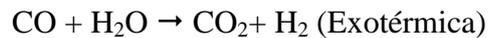


Formação de metano (Hidrogaseificação)

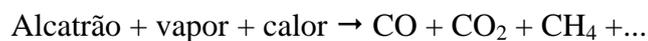


- **Reações homogêneas - fase gasosa**

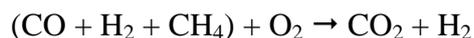
Reação de “deslocamento” da água



Além destas reações, destacaremos o craqueamento do alcatrão, que consiste na destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão, com a obtenção de CO, CO₂, CH₄ e outros gases como produtos



e a oxidação parcial dos produtos da pirólise



De modo geral, tendo biomassa como combustível, através das várias reações apresentadas tem-se CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ como subprodutos gasosos, além de alcatrão e condensáveis (WANDER, 2001).

2.4. Fatores que influenciam a eficiência de gaseificadores

A gaseificação pode ser definida como um processo onde a matéria orgânica é transformada em gás combustível através da queima, numa condição de escassez de ar em relação à queima estequiométrica. O agente oxidante pode ser o ar, o oxigênio e o vapor. O gás produzido é um gás de baixo poder calorífico, 4 a 7 MJ/Nm³ (se o agente oxidante for o ar) ou 10 a 18 MJ/Nm³ (se o agente oxidante for oxigênio ou vapor) (ANDRADE, 2007).

Na composição do gás encontram-se presentes o CO, CO₂, H₂, CH₄ e N₂ (se o agente de gaseificação for o ar), entre outros elementos e alguns contaminantes como as partículas e o alcatrão. A Tabela 2.1 mostra a composição típica de gases produzidos em diferentes gaseificadores retirados os valores de alcatrão. O poder calorífico e a qualidade do ar são fatores importantes. O gaseificador de leito fixo concorrente é o que proporciona um gás com maior poder calorífico.

Tabela 2.1- Composição típica de gases produzidos em diferentes gaseificadores retirados os eventuais valores de alcatrão (SANCHEZ, 1997 *apud* BRIDGWATER, 1991; BRIDGWATER, 1995 *apud* ANDRADE, 2007).

Gaseificador	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	PCS	Qualidade do gás
	(% vol. base seca)					(MJ/Nm ³)	
Leito fluidizado	9 / [4]	14 / [20]	20 / [15]	7 / [5]	50 / [57]	5,4	Média
Contracorrente	11	24	9	3	53	5,5	Pobre
Concorrente	17	21	13	1	48	5,7	Boa

[] – Mansaray, 1999 *apud* ANDRADE, 2007.

Quando se fala em pureza do gás, esta refere-se à percentagem de alcatrão e de partículas presente no mesmo. A Figura 2.12 mostra um gráfico comparativo entre o teor de alcatrão e de partículas presentes no gás de biomassa para diferentes tipos de gaseificadores.

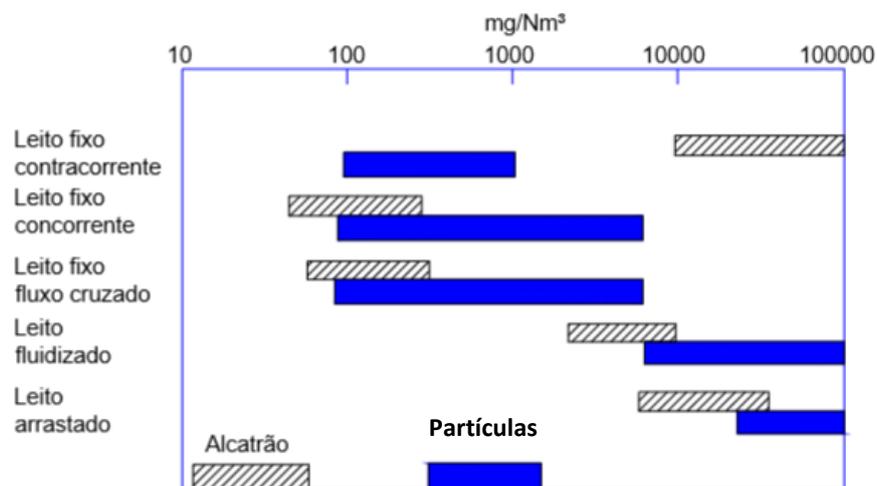


Figura 2.12 - Teor de alcatrão e de partículas para diferentes tipos de gaseificadores (Adaptada de BRAUN, 1986 *apud* ANDRADE 2007).

As características do gás gerado, em termos de concentração dos componentes combustíveis, podem variar de acordo com o agente de gaseificação e com a pressão de operação do gaseificador como é mostrado na Tabela 2.2 e Tabela 2.3.

Tabela 2.2 - Influência do agente de gaseificação no gás (KALTSCHMITT, 2001 *apud* ANDRADE, 2007).

Agente de gaseificação	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	PCI
	(% vol. base seca)					(MJ/Nm ³)
Ar	6 – 19 (12,5)	9 – 21 (16,3)	11 – 19 (13,5)	3 – 7 (4,4)	42 – 60 (52)	3 – 6,5 (5,1)
Vapor/O ₂	26 -55 (38,1)	20 – 40 (28,1)	15 – 30 (21,2)	4 -14 (8,6)	0	12 – 16 (13,2)

()-valores médios.

Tabela 2.3 - Influência da pressão de operação do gaseificador no gás gerado (KALTSCHMITT, 2001 *apud* ANDRADE 2007).

Tipo de gaseificador	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	PCI
	(% vol. base seca)					(MJ/Nm ³)
Atmosférico	6 – 9 (12,5)	9 – 21 (16,3)	11 – 19 (13,5)	3 – 7 (4,4)	45 – 60 (52)	3 – 6,5 (5,1)
Pressurizado	4 -15 (8,8)	10 – 19 (14,8)	14 -19 (16,8)	5 – 9 (6,7)	45 – 60 (53)	3,5 – 6,5

()-valores médios.

Um aspecto relevante na eficiência da gaseificação é a dimensão da biomassa com a qual o gaseificador pode operar, já que problemas operacionais podem ocorrer se esse aspecto não for tido em conta. O gaseificador de leito fixo opera, geralmente, com material de maior dimensão, pois necessita de espaço no leito para que o ar e os gases da gaseificação possam fluir. Os gaseificadores de leito fluidizado operam com material de menor dimensão, como a casca de arroz e serradura. A Tabela 2.4 apresenta as dimensões típicas de combustíveis para diferentes tipos de gaseificadores.

Tabela 2.4 - Dimensão típica da biomassa para diferentes tipos de gaseificadores (Handbook of Advanced Technologies for Energy Conversion of Biomass, 1996).

Tipo de gaseificador	Dimensão da biomassa (cm)
Leito fixo concorrente (<i>downdraft</i>)	1 - 10
Leito fixo contracorrente (<i>updraft</i>)	0,5 - 5
Leito fixo de fluxo cruzado (<i>cross flow</i>)	1 - 10
Leito fluidizado borbulhante	< 2
Leito fluidizado circulante	< 1

O gás produzido pela gaseificação de biomassa contém uma certa quantidade de contaminantes - alcatrão, partículas e cinzas. Conforme anteriormente referido, para que esse gás possa ser utilizado num sistema de geração de potência com um motor alternativo ou uma turbina a gás deve ser o mais limpo quanto possível. O alcatrão é um dos produtos não desejáveis da gaseificação de biomassa. A quantidade presente no gás gerado difere consoante o tipo de gaseificação. A Tabela 2.5 apresenta valores do teor de alcatrão no gás de biomassa gerado por diferentes tipos de gaseificação.

Tabela 2.5 - Quantidade de alcatrão presente no gás gerado por diferentes tipos de gaseificação (QUAAK, 1999 *apud* ANDRADE 2007).

Tipo de gaseificador	Teor de alcatrão
<i>Downdraft</i>	15- 500 mg/Nm ³ / [50 – 500 mg/Nm ³]
<i>Updraft</i>	30 – 150 g/Nm ³ / [10 – 100 g/Nm ³]
Leito fluidizado	< 5 g/Nm ³ / [1 – 3 g/Nm ³]

[] – Fonte: McKendry *apud* ANDRADE, 2007.

Segundo DEVI (2003 *apud* ANDRADE, 2007) a tecnologia de remoção de alcatrão do gás de biomassa pode ser dividida em duas categorias; a limpeza do gás após o gaseificador, denominada de método secundário e o tratamento interno ao gaseificador chamado de método primário.

O tratamento primário consiste de medidas que podem ser tomadas para prevenir a formação ou converter o alcatrão formado no gaseificador como, por exemplo, a escolha

adequada dos parâmetros de operação, utilização no leito de catalisadores e implementação de modificações no gaseificador.

Os métodos secundários são aqueles onde o alcatrão é tratado após o gaseificador através de processos físicos ou químicos. Dentre esses métodos estão: o craqueamento do alcatrão⁶ através de tratamento térmico ou catalítico; métodos mecânicos como ciclone, filtros, venturis e lavadores. Esses métodos são efetivos no tratamento alcatrão, todavia, os que utilizam água como fluido de limpeza, caracteriza-se pela geração de um efluente de difícil tratamento e eliminação, pelo que a limpeza catalítica e o craqueamento térmico pode ser uma saída, mais adequada do ponto de vista da sustentabilidade do processo.

No caso do craqueamento térmico, quanto maior a temperatura do leito menor será a quantidade de alcatrão presente no gás produzido. Segundo BRIDGWATER (1995 *apud* ANDRADE , 2007), para temperaturas entre 1000 e 1300 °C obtêm-se bons resultados A Figura 2.13 e Figura 2.14 mostram os valores para a variação do fator de ar e do teor de alcatrão em função da temperatura do leito. Na Figura 2.13, observa-se que com o aumento do fator de ar deverá haver um aumento da temperatura do leito, desde que, se mantenha constante a alimentação de biomassa e varie o caudal de ar. Com o acréscimo do caudal de ar haverá um conseqüente aumento do fator de ar, aproximando o processo, cada vez mais, da condição de combustão o que provoca o aumento da temperatura. A Figura 2.14 mostra a correlação entre o teor de alcatrão e a temperatura do leito.

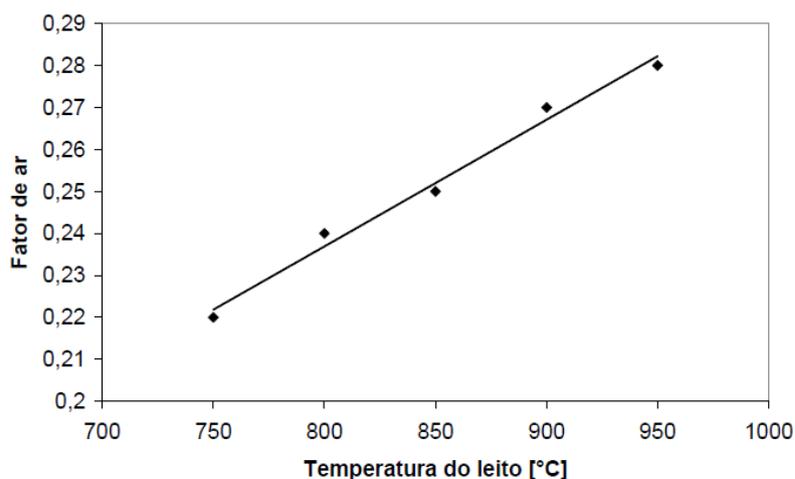


Figura 2.13 - Variação da temperatura do leito em função do fator de ar (ANDRADE, 2007).

⁶ Processo de destruição térmico ou catalítico das moléculas dos compostos que formam o alcatrão com a obtenção de CO, CO₂, CH₂ e outros gases como produtos.

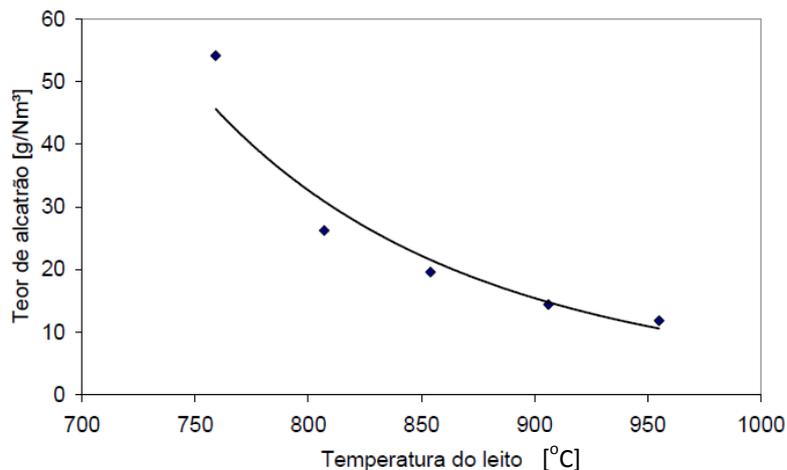


Figura 2.14 - Variação do teor de alcatrão no gás em função da temperatura do leito (ANDRADE, 2007).

O tratamento catalítico também pode ser realizado internamente gaseificador, sendo os de leito fluidizado os mais indicados para esse tipo de tratamento. Esse método de tratamento consome aproximadamente 0,03 kg/Nm³ de gás. Os catalisadores mais estudados são a dolomita calcinada⁷ e a olivina⁸ os quais tem resultados significativos na redução do alcatrão. Catalisadores, como a dolomita, podem ser utilizados para reduzir a temperatura de operação do leito para o craqueamento do alcatrão obtendo-se eficiências de 90 a 95 % para temperaturas entre 800 e 900 °C. A dolomite não é muito resistente e sofre desgaste rápido em gaseificadores de leito fluidizado, sendo portanto mais indicada para gaseificadores de leito fixo (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Segundo CORELLA *et al.* (2004), a limpeza catalítica é o método de limpeza mais indicado, já que destrói completamente o alcatrão presente no gás, bem como a amónia. A Tabela 2.6 apresenta vantagens e desvantagens dos métodos utilizados no tratamento do gás de biomassa. Um dos problemas relacionados com a utilização de equipamentos que usam água para a limpeza do gás é o seu destino porque a água depois de ser utilizada, não tem condições de ser rejeitada sem tratamento prévio.

⁷ Minério de cálcio e magnésio, com fórmula química CaMg(CO₃)₂.

⁸ Silicatos de magnésio e ferro, com fórmula química (Mg,Fe)₂SiO₄.

Tabela 2.6 - Tabela comparativa entre sistemas de limpeza de gases de biomassa (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Sistema	Vantagens	Desvantagens
Craqueamento térmico	Controle simples Baixo custo	Perdas no poder calorífico Baixa eficiência
Craqueamento catalítico	Não altera o poder calorífico Não provoca arrefecimento do gás	Preço do catalisador Difícil controlo
Lavadores de gases	Fácil controlo Controle da poluição do ar	Perdas no poder calorífico Arrefecimento do gás Produção de poluentes

Uma alternativa interessante para a diminuição da quantidade de alcatrão é a gaseificação de duplo estágio, que consiste em separar as zonas de pirólise e de redução durante o processo de gaseificação. A utilização desta tecnologia favorece uma redução significativa dos teores de alcatrão no gás, quando comparados com gaseificadores de simples estágio.

Segundo MCKENDRY, (2002) e ABATZOGLOU (2000) *apud* ANDRADE (2007) o alcatrão começa a condensar a temperaturas inferiores a 450 °C. O tipo de biomassa é responsável, em grande parte, pela determinação da natureza do alcatrão produzido, que também é definido pelo processo de gaseificação e pelas condições de operação. A Tabela 2.7 mostra valores de referência do teor de alcatrão e partículas para diferentes tipos de gaseificadores sem nenhum tipo de tratamento, seja ele químico ou mecânico.

Tabela 2.7 - Características de gaseificadores (HASLER, 1999 *apud* ANDRADE, 2007).

	Leito fixo		Leito fluidizado
	Concorrente	Contracorrente	Circulante
Alcatrão (mg/Nm ³)	10 - 6000	10000 - 150000	2000 - 30000
Partículas (mg/Nm ³)	100 - 8000	100 - 3000	8000 - 100000
PCI (MJ/Nm ³)	4,5 - 5,6	3,7 - 5,1	3,6 - 5,9

3. MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO

A Figura 3.1 descreve esquematicamente o montagem experimental de gaseificação e produção de energia elétrica desenvolvida e construída pela Aberta Nova – Sociedade Florestal, S.A..

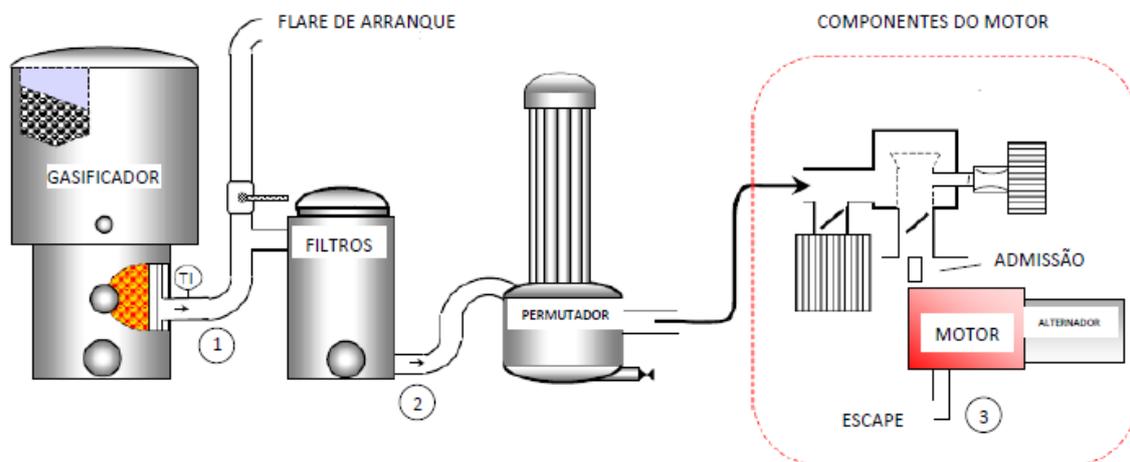


Figura 3.1 - Esquema de princípio da montagem experimental de gaseificação e produção de energia elétrica.

Os gases produzidos no processo de gaseificação são filtrados à saída do gaseificador antes de passarem pelo permutador de calor para garantir uma temperatura constante do gás de alimentação do motor, permitindo assim manter constante o rendimento do motor e um movimento o mais constante possível do alternador para produção de eletricidade.

O sistema de gaseificação é constituído por um gaseificador concorrente "downdraft" integralmente construído em INOX 316 L. O consumo de biomassa projetado é de 97 kg/dia (8 horas de funcionamento em plena carga). Para a dimensão da biomassa admitiu-se uma variação entre 5 a 8 cm, podendo esta ser utilizada com alguma humidade, devido à existência de uma zona de secagem no interior do gaseificador. O sistema está ainda equipado com um filtro ciclónico de forma a eliminar as partículas de maior dimensão.

O sistema de produção de energia elétrica e térmica a partir de biomassa florestal está construído num contentor marítimo. O sistema produz 15 kWe de potência elétrica e 30

kW de potência térmica, disponível sob a forma de água quente a 90 °C. O motor de combustão interna, um Volvo 230 B 2300cc cilindrada (funciona segundo o ciclo de Otto, com ignição elétrica por faísca alternada) é capaz de funcionar com duas modalidades: combustível proveniente do gaseificador ou gás propano, através de comutação manual. O sistema de arrefecimento do bloco do motor está ligado a um permutador de placas para a recuperação da energia térmica e o circuito de saída dos gases de escape dispõe de permutadores tubulares para recuperação da energia térmica.

As figuras seguintes mostram algumas das peças que compõem o equipamento da instalação experimental, que foram construídas durante a realização deste trabalho.



Figura 3.2 - Depósito de combustível com a drenagem de condensados e visor de combustível.



Figura 3.3 - a) Depósito de combustível, b) Flare, c) Ciclone e d) Base do gaseificador.



Figura 3.4 - Depósito de combustível.



Figura 3.5 - Drenagem de condensados de combustível (localizada no interior do depósito de combustível).



Figura 3.6 - Ciclone.



Figura 3.7 - Fornalha (zona de combustão).



Figura 3.8 - Grade de cinzas.



Figura 3.9 - Injetores e zona de redução.

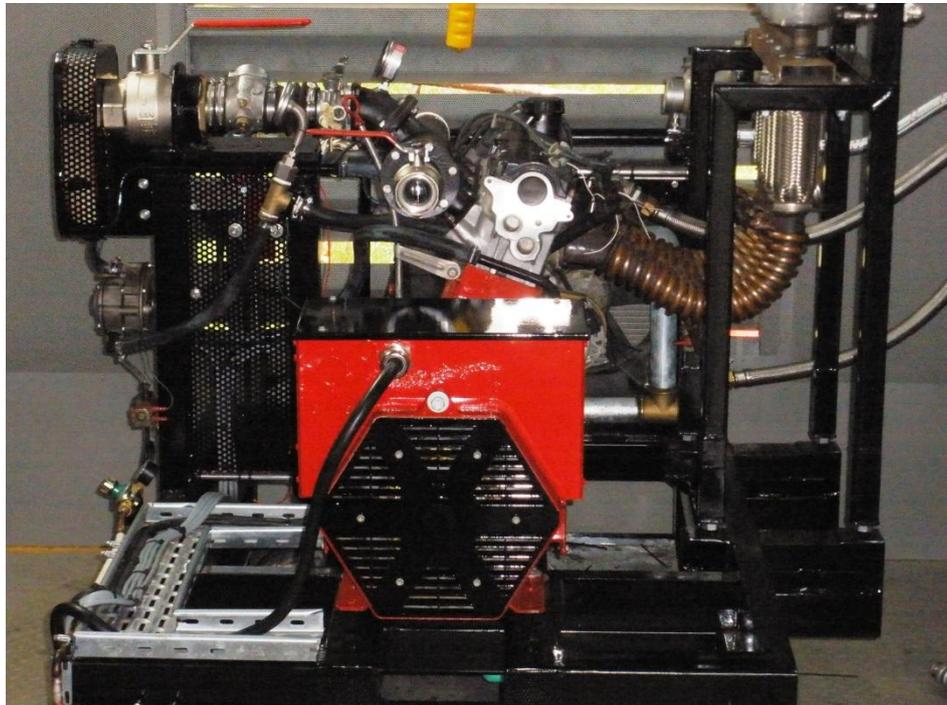


Figura 3.10 - Vista geral do motor de combustão interna.



Figura 3.11 - Vista das condutas de escape dos gases do motor.



Figura 3.12 - Vista do circuito de refrigeração do motor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

4.1. Caracterização da biomassa florestal

Em Portugal, as espécies com maior representatividade são o eucalipto, o pinheiro bravo e o sobreiro, e representam 21%, 30% e 20% da área florestal em Portugal continental, respetivamente. Como se pode observar na Figura 4.1, a distribuição das espécies é bastante heterogénea. O montado de sobreiro está maioritariamente presente a sul do Tejo, nos distritos de Beja, Évora, Santarém e Setúbal; o eucalipto está distribuído numa faixa ao longo do rio Tejo e, de Norte a Sul, no litoral, em particular nos distritos de Aveiro, Coimbra e Viseu; o pinheiro bravo apresenta-se principalmente a norte do Tejo, especialmente na zona Centro, nos distritos de Leiria e Castelo Branco. No ANEXO B é descrita a situação da biomassa florestal em Portugal.

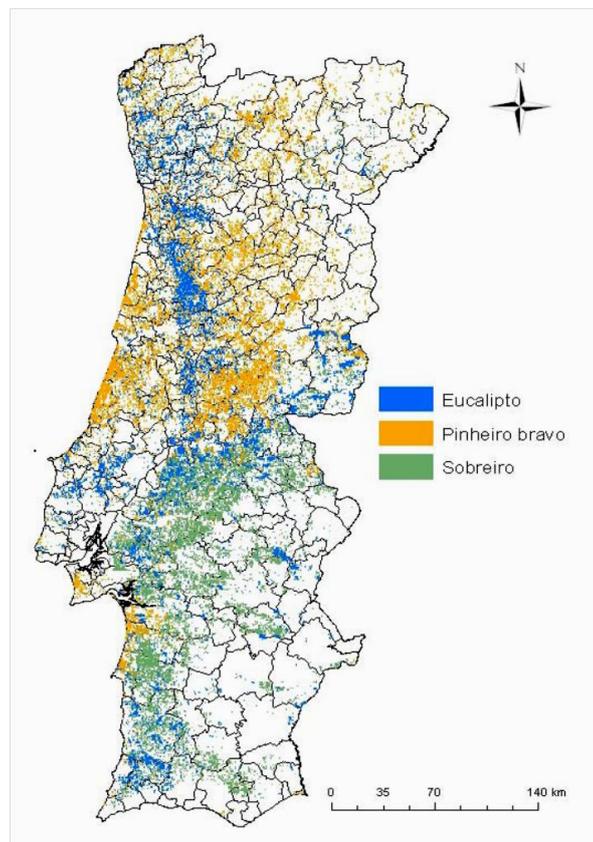


Figura 4.1 - Distribuição do eucalipto, pinheiro bravo e sobreiro em Portugal continental (Fonte: DGRF, 2001 *apud* NETTO, 2008).

A madeira é um material heterogêneo, e a sua variabilidade estrutural e química reflete-se nas suas propriedades físicas (densidade, permeabilidade, comportamento à capilaridade, condutividade térmica, difusão da água de impregnação, etc.). Do ponto de vista dos componentes químicos, a madeira é constituída essencialmente por dois tipos de compostos: estruturais e não estruturais (Figura 4.2) Os componentes estruturais, dos quais fazem parte a celulose, as hemiceluloses e a lenhina, são as macromoléculas responsáveis pelas propriedades mecânicas da madeira. Os componentes não estruturais são constituídos por substâncias de massa molecular baixa ou média, do tipo orgânico, os extrativos, ou inorgânicos, as cinzas.

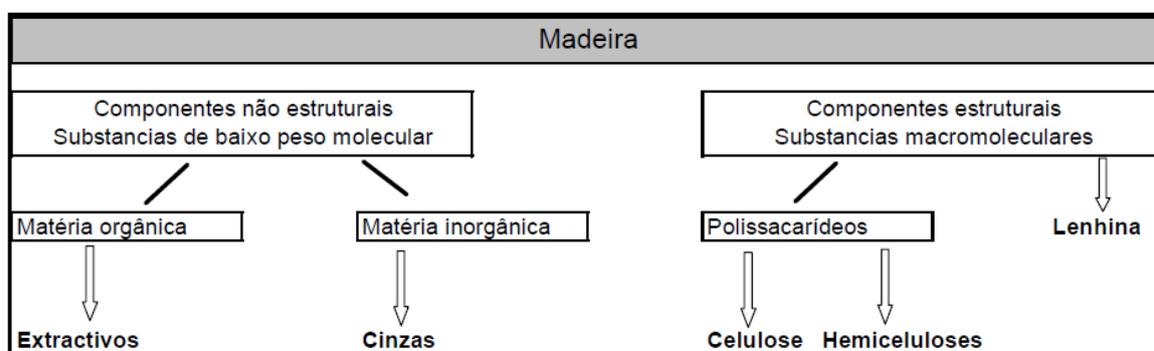


Figura 4.2 - Esquema representativo dos constituintes da madeira (ALMEIDA, 2006).

As espécies florestais podem ser divididas em dois grandes grupos: as espécies de folhosas, onde se inclui o eucalipto, e as resinosas onde se inclui o pinheiro. As espécies folhosas contêm normalmente mais celulose (56 a 65%) que as espécies resinosas (48 a 64%) DINIZ (2008). A Tabela 4.1 apresenta alguns valores para a composição química média do grupo das folhosas e resinosas. A comparação dos dados permite concluir que a composição em hemiceluloses e lenhina para as espécies de folhosas e resinosas não apresenta grandes variações em valor médio.

Na Herdade da Nova Aberta as espécies mais consumidas são o eucalipto (*Eucalyptus globulus*), pinheiro bravo (*Pinus pinaster*). Na Tabela 4.2 são apresentados os valores da composição química média da madeira de pinheiro e eucalipto.

No que diz respeito à composição química elementar da madeira, não existem diferenças consideráveis nas diferentes espécies de madeira. Os principais elementos existentes são o carbono (C), o hidrogénio (H), o oxigénio (O) e o azoto (N). Em relação à análise elementar da madeira que se apresenta na Tabela 4.3, os valores bibliográficos obtidos permitem concluir que não se verificam diferenças significativas entre espécies.

Tabela 4.1 - Composição química média das folhosas e resinosas (OLIVEIRA, 2003 *apud* DINIZ, 2008).

Compostos químicos (Material)	Folhosas	Resinosas
	(%)	
Celulose	56 - 65	48 - 64
Hemicelulose	25	25
Lenhina	18 - 23 (máx. 35)	24 - 30
Cinzas	0,1 - 4,9	0,1 - 2,6
Extrativos pelo álcool ou benzeno	1 - 23	2 - 14
Extrativos pela água quente	2 - 13	2 - 11
Extrativos por solução de hidróxido de sódio a 1 %	12 - 37	0,1 - 2,6

Tabela 4.2 - Composição química média das madeiras de eucalipto e pinheiro (Fonte: JERGER, D. *et al*, 1982 (1) e Empresa Geral de Fomento, 1981 (2) *apud* DINIZ 2008; BATISTA *et al*, 2004 (3)).

Compostos químicos (Material)	Eucalipto (1)	Pinheiro (2)	<i>Pinus Pinaster</i> (3)
	(%)		
Celulose	41,6	44,0	57,6
Hemicelulose	30,6	21,5	nd
Lenhina	23,7	29,5	27,6
Extrativos	4,0	nd	nd
Cinzas	0,26	nd	nd

nd – Não disponível.

Tabela 4.3 - Composição elementar mássica média das madeiras de eucalipto e pinheiro (Fonte: (1) - OLIVEIRA, J., 2003; (2) - JERGER, D. *et al*, 1982 e (3) - PRAKASH, C., 1972, *apud* DINIZ 2008).

Elemento químico	Valores médios (1)	Eucalipto (2)	Pinho (3)
	(%)		
Carbono	50,0	49,0	51,8
Hidrogénio	6,0	5,9	6,3
Oxigénio	42,0	44,9	41,3
Enxofre	Vestígios	0,02	Vestígios
Azoto	1,0	0,1	0,1
Cinzas	1,0	nd	0,5

nd – Não disponível.

A análise química elementar, em base seca, a amostras de casca e de folhas de eucalipto *Eucalyptus Globulus* da região de Coimbra, por BATISTA (2012), mostrou valores superiores de carbono e hidrogénio para as folhas (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Análise química elementar (em base seca) de casca e folhas de eucalipto (*Eucalyptus Globulus*) (Fonte: BATISTA, 2012).

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (ppm)
Casca	48,375	6,237	0,784	42,061	< 100
Folha	54,280	7,531	1,602	36,570	< 100

O pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) apresenta uma grande variação nas suas propriedades mecânicas. A massa volúmica varia entre 530 e 550 kg/m³, segundo a norma NP EN 350-2 *apud* ALMEIDA, 2006.

As propriedades mecânicas da madeira de eucalipto variam significativamente em função da idade da árvore. Árvores adultas apresentam madeira mais densa e mais dura que as de menor idade. A massa volúmica do eucalipto é, em média, para uma humidade de equilíbrio de 12 %, de 850 kg/m³ segundo CARVALHO, 1997 *apud* ALMEIDA, 2006 e 700- 800 kg/m³ segundo a norma NP EN 350-2 *apud* ALMEIDA, 2006.

4.2. Análise térmica

De modo a caracterizar as alterações físicas e químicas da biomassa florestal à ação do aumento de temperatura foram realizados testes de análise térmica (termogravimetria (TGA) e de calorimetria de varrimento diferencial (DSC)) e para determinar o poder calorífico foi usada uma bomba calorimétrica.

A TGA é uma técnica de análise térmica que, consiste na monitorização contínua da perda de massa de uma amostra por efeito de um aquecimento progressivo ou isotérmico, sendo os resultados expressos em função da temperatura ou do tempo, respetivamente. A termogravimetria, através das variações de perda de massa associadas à passagem de base condensada a fase gasosa, permite identificar as transformações físico-químicas ocorridas durante o processo de aquecimento.

A DSC é uma técnica de análise térmica que consiste em medir a o fluxo de energia calorífica associado a transições no material em função da temperatura ou do tempo, quando sujeito a uma determinada taxa de aquecimento. É um método de variação da entalpia, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre a substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento controlado.

4.2.1. Equipamento de análise e calibração

Para estudar o processo de decomposição e determinar os parâmetros cinéticos da reação das amostras de biomassa florestal foi usado o equipamento *Rheometric Scientific*

STA1500[®], instalado no Laboratório de Energética e Detónica, Associação de Apoio (LEDAP) em Condeixa-a-Nova (Figura 4.3).



Figura 4.3 - Rheometric Scientific STA1500[®].

Este equipamento é composto por um forno e por uma balança de grande precisão. A haste da balança, onde são colocadas as amostras a estudar, encontra-se dentro desse forno e possui dois pratos que estão dispostos simetricamente. O equipamento *Rheometric Scientific STA1500*[®] permite realizar ensaios de TGA e DSC em simultâneo, e pode ser programado para aquecer desde a temperatura ambiente até 1500 °C, podendo operar com taxas de aquecimento desde 0,2 °C/min até 60 °C/min, em passos de 0,1 °C. O equipamento foi acoplado a um sistema de aquisição de dados, composto por um computador pessoal (PC) e uma *interface* que estabelece o controlo e aquisição entre o PC e a unidade *Rheometric Scientific STA1500*[®].

O equipamento possui uma balança com capacidade para pesar amostras até 400 mg, contudo para pesar as amostras ensaiadas foi usada uma balança analítica *Mettler AE240*, com uma precisão máxima de 0,01 mg (Figura 4.4).



Figura 4.4 - Balança analítica Mettler AE240, com capacidade até 40 g e com uma precisão máxima de 0,01 mg.

Dependendo do tipo de amostra e da gama de temperaturas previstas para o ensaio seleciona-se o cadinho a usar. Neste estudo foi usado um cadinho de alumina, que mantém as suas propriedades inalteráveis até temperaturas abaixo de 2000 °C. Para controlar a atmosfera dentro do forno foi usada um gás de arrasto, sendo o caudal fixado no manual.

Para proteção térmica do forno, o equipamento dispõe de um circuito interno de refrigeração, por onde circula água à pressão máxima de 1 bar.

Calibração do *Rheometric Scientific STA1500*[®]

Antes de iniciar os ensaios, o *Rheometric Scientific STA1500* foi calibrado de acordo com o manual do equipamento. Na calibração são usados materiais de referência (safira e estanho), cujos pontos de fusão e valores de entalpia são indicados no manual. A escolha do estanho deveu-se ao facto do seu ponto de fusão estar dentro do intervalo previsto para a gama de temperatura das amostras a ensaiar. A calibração foi feita em duas fases:

Fase 1:

Numa primeira fase foram feitos dois ensaios para recolha de informação, um ensaio com o cadinho vazio de modo a estabelecer uma *baseline* do equipamento e outro ensaio com a amostra de safira de massa conhecida. Os ensaios foram realizados para as diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min) até uma temperatura máxima de 800 °C.

Após a conclusão dos ensaios foram registrados os dados das duas experiências através do *software* de aquisição de sinal e geradas as curvas de calibração, que por

tratamento matemático conduziram a uma equação representada por um polinómio de grau 4.

Fase 2:

Para calibração nesta fase foi selecionado o estanho. A amostra foi sujeita a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min até à temperatura máxima de 800 °C. Com base nos resultados obtidos, o *software* calculou o calor de fusão da referência. Comparando o valor obtido com o valor padrão referido no manual estabelece-se o fator de correção.

Fase 3:

Para calibrar a sonda que mede a temperatura da amostra, o *software* comparou as curvas de calibração com os valores de referência da base de dados interna.

4.2.2. Condições de ensaio

Amostras

A amostra a ensaiar deve ser representativa do material como um todo e a massa mínima a utilizar no ensaio deve ser determinada em função da homogeneidade da substância. É importante que a preparação da amostra siga sempre o mesmo método, de modo a manter a homogeneidade. Foram utilizadas amostras de madeira de eucalipto e pinheiro bravo da região costeira alentejana a oeste de Melides.

Atmosfera envolvente da amostra

Para caracterizar o processo de decomposição da amostra em regime de pirólise foi usada uma atmosfera de azoto puro (N₂), com um caudal de 75 ml/min, de acordo com o valor fixado no manual do *Rheometric Scientific STA1500*[®].

Para caracterizar o processo de decomposição da amostra num cenário aproximado ao regime de gaseificação (com deficiência de oxigénio em relação à composição do ar) foram realizados ensaios com uma atmosfera constituída por uma mistura de azoto e oxigénio na proporção 85/15 (%vol.).

Taxa de aquecimento e gama de temperatura

Nos ensaios realizados foram usados três taxas de aquecimento diferentes (5 °C/min, 10 °C/min e 15 °C/min) e a gama de temperatura variou entre 25 °C e 700 °C.

Condições ambientais do laboratório

Durante os ensaios a sala onde se encontrava o equipamento manteve uma humidade controlada e a temperatura ambiente variou entre 16 e 21 °C.

O protocolo de ensaio é descrito no Anexo C.

4.2.3. Métodos de determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial

A ocorrência de mudanças químicas ou físicas, devidas ao aquecimento de uma amostra, podem ser explicadas do ponto de vista cinético. Só reagem quimicamente, as moléculas que atingem uma energia maior do que o valor da energia de ativação (E). A energia de ativação é definida como a energia necessária para que uma reação química ocorra. Os valores da energia de ativação, o fator pré-exponencial (A) e a constante cinética (k) podem ser obtidos através da análise térmica.

A constante cinética de uma reação pode ser definida, recorrendo à equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad 4.1$$

Em que:

A - Constante pré-exponencial (representa a frequência de colisões) [s^{-1}];

R - Constante universal dos gases perfeitos [$J/mol.K$];

T - Temperatura absoluta a que decorre a reação [K].

O termo exponencial, também conhecido por fator de Boltzman, representa as colisões com energia superior à energia de ativação. Multiplicando o fator de Boltzman pela frequência de colisões, representada pelo fator pré-exponencial, obtém-se a taxa de reação.

A equação (4.1) mostra que a constante cinética é diretamente proporcional a A e, por consequência à frequência de colisões. Assim, como base na equação (4.1) podemos tirar as seguintes conclusões:

- i) A reação é acelerada quando T cresce: na realidade a elevação da temperatura conduz ao aumento da energia cinética das moléculas. Cresce a agitação molecular, havendo um maior número de choques.

- ii) A velocidade das reações diminui com a elevação da energia de ativação E . Isto deve-se ao fato das diferentes moléculas possuírem energias diferentes e da distribuição da energia depender da temperatura.

A equação (4.1) pode tomar a forma de uma equação linear. Para tal, basta aplicar logaritmos a ambos os membros da equação:

$$\ln k = \left(-\frac{E}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad 4.2$$

A representação $\ln k$ vs. $1/T$ descreve retas cujo declive é igual a $(-E/R)$ e cuja interceção na origem corresponde ao valor de $\ln A$.

Para determinar a energia de ativação e o fator pré-exponencial são aplicados os métodos de Ozawa e Kissinger. Os métodos de Ozawa e de Kissinger são pouco precisos mas, em casos particulares em que as reações sejam de 1ª ordem, as suas previsões são suficientemente precisas. Ambos se baseiam no valor da temperatura máxima do pico exotérmico da curva de DSC, que é atingido durante o ensaio. A aplicação da norma ASTM E698, aos valores da energia de ativação, E , obtidos, serve de refinamento dos valores anteriormente obtidos.

4.2.3.1. Método de Ozawa

Os parâmetros cinéticos são obtidos a partir do declive de uma curva que tem como ordenada o logaritmo decimal da taxa de aquecimento e como abcissa o inverso da temperatura a que o pico exotérmico ocorre. O valor de E é estimado segundo a equação:

$$E \cong -2,19 \cdot R \left(\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \quad 4.3$$

Em que:

B - Taxa de aquecimento [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$];

T - Temperatura de pico [K];

$\left(\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right)$ - Termo determinado através do declive da reta que aproxima os pontos

$(\log(\beta), 1/T)$.

4.2.3.2. Método de Kissinger

Para o método de Kissinger, a estimativa de E é feita de modo semelhante ao de Ozawa, determinada pela equação:

$$E = -R \left[\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right], \quad 4.4$$

Onde o termo entre parêntesis reto é calculado através do declive do gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ em função de $(1/T)$.

A constante pré-exponencial, A , é dada por:

$$A = - \frac{\beta \cdot E}{R \cdot T^2 \cdot f'(\alpha_p)} \cdot e^{\left(\frac{E}{RT} \right)}, \quad 4.5$$

onde $f'(\alpha_p) = -1$, para uma reação de 1ª ordem.

4.2.3.3. ASTM E698

A ASTM E698 é um método que utiliza os resultados obtidos nos métodos de Ozawa e Kissinger, de forma a poder melhorá-los. Este método assume que a decomposição térmica ocorre segundo uma reação de 1ª ordem, dependendo de um número considerável de taxas de aquecimento múltiplas. Os parâmetros cinéticos são então obtidos pela substituição relativa da atividade exotérmica em função da taxa de aquecimento. Para obter os valores necessários, os ensaios de DSC devem ser feitos a diferentes taxas de aquecimento, β . Um mínimo de 5 ensaios é apontado como bom para cobrir uma larga gama de taxas de aquecimento (CHAVES, 2013). A ASTM recomenda a gama de taxas de aquecimento de 1 a 20 °C/min.

O cálculo segundo a ASTM E698 inicia-se com uma estimativa para a energia de ativação, dada pela equação 4.3 ou a equação 4.4, no caso de Ozawa ou Kissinger, respetivamente, onde o termo contido dentro do parênteses reto é o declive da representação gráfica de $\log(\beta)$ vs. $\left(\frac{1}{T}\right)$ ou $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ vs. $\left(\frac{1}{T}\right)$, respetivamente.

O refinamento da energia de ativação consiste num processo iterativo. O valor inicial de E é usado para calcular $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$. O valor de $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ é então procurado na Tabela 4.5, de forma a encontrar o correspondente valor de D . A seguir, o novo valor de E é calculado através da equação,

$$E \cong -\frac{2.303 \cdot R}{D} \cdot \left[\frac{d \log(\beta)}{d \left(\frac{1}{T}\right)} \right] \quad 4.6$$

Este novo valor é novamente utilizado para calcular $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ e o processo repete-se até o valor estabilizar. Uma ou duas iterações são normalmente suficientes.

Tabela 4.5 - Tabela de Doyle (DOYLE, 1964) $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) = f(D)$

$\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$	D						
1	–	21	1,0952	41	1,0488	61	1,0328
2	–	22	1,0909	42	1,0476	62	1,0323
3	–	23	1,087	43	1,0465	63	1,0317
4	–	24	1,0833	44	1,0455	64	1,0312
5	1,4	25	1,08	45	1,0444	65	1,0308
6	1,333	26	1,0769	46	1,0435	66	1,0303
7	1,2857	27	1,0741	47	1,0426	67	1,0299
8	1,25	28	1,0714	48	1,0417	68	1,0294
9	1,2222	29	1,069	49	1,0408	69	1,029
10	1,2	30	1,0667	50	1,04	70	1,0286
11	1,1818	31	1,0645	51	1,0392	71	1,0282
12	1,1667	32	1,0625	52	1,0385	72	1,0278
13	1,1538	33	1,0606	53	1,0377	73	1,0274
14	1,1429	34	1,0588	54	1,037	74	1,027
15	1,1333	35	1,0571	55	1,0364	75	–
16	1,125	36	1,0556	56	1,0357	76	–
17	1,1176	37	1,0541	57	1,0351	77	–
18	1,1111	38	1,0526	58	1,0345	78	–
19	1,1053	39	1,0513	59	1,0339	79	–
20	1,1	40	1,05	60	1,0333	80	–

Este modelo permite ainda calcular a constante pré-exponencial, sendo esta dada pela equação:

$$A = \frac{\beta \cdot E \cdot e^{\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)}}{R \cdot T^2} \quad 4.7$$

Tanto β como T são retirados da gama das taxas de aquecimento envolvidas na experiência. Se, por exemplo, as taxas de aquecimento usadas forem 1, 5, 10, 20 e 50°C/min, então 10°C/min é um valor razoável para β e T é a temperatura de pico para esse ensaio.

4.3. Medição do poder calorífico superior

O poder calorífico representa a quantidade de calor libertado pela combustão completa da unidade de massa (ou volume) do combustível, quando os produtos da combustão são arrefecidos até à temperatura do combustível. O calorímetro bomba de oxigénio é o equipamento usado para medir a variação de energia interna de uma amostra num sistema fechado de paredes fixas. O calor que é libertado durante a combustão da amostra é determinado através do aumento da temperatura da água contida num recipiente, onde a bomba de oxigénio se encontra submersa. O aumento da temperatura da água é proporcional ao calor libertado ou absorvido pela reação e depende da capacidade calorífica do calorímetro que é determinada através das reações de calibração.

Equipamento de calorimetria

Neste estudo foi utilizado um calorímetro de bomba de oxigénio *Parr 1341 Plain Oxygen Bomb Calorimeter* (Figura 4.5, Figura 4.6).

A ignição da amostra por efeito Joule num fio metálico foi feita por descarga elétrica usando uma unidade *Parr 2901 EE Ignition Unit 230/50/60* com capacidade para gerar uma potência elétrica de 23 V. Para medir a temperatura da água na gama de 10 - 40 °C foi usado um termómetro digital *Parr Model 6775*, com uma resolução de 0,001 °C.

O protocolo de ensaio é descrito no Anexo C.

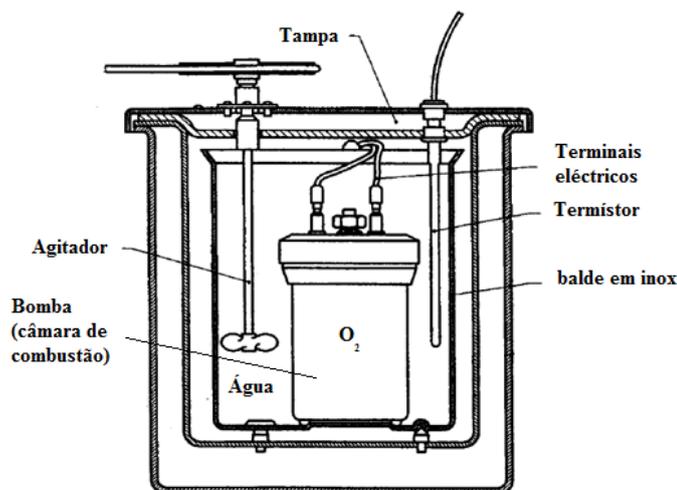


Figura 4.5- Representação do equipamento *Parr 1341*.



Figura 4.6 - Conjunto do equipamento de medida calorimétrica presente no laboratório de Termodinâmica do DEM.

a) Monitor de leitura das variáveis tempo e temperatura; b) Suporte da tampa do calorímetro, c) Calorímetro (no interior possui o balde em inox), d) Fonte elétrica de ignição e e) Suporte do cadinho.

Equipamento auxiliar

Para quantificar a massa das amostras a ensaiar no calorímetro e o resíduo final foi utilizada uma balança analítica *Mettler Toledo PG 203*, com capacidade para medir até 210 g, com uma precisão máxima de 0,001 g. Para quantificar a humidade das amostras estudadas foi utilizado um forno com uma regulação de temperaturas entre 0 e 300 °C, existente no laboratório de Transmissão de Calor, no DEM. Para medir a massa de água destilada foi usada uma balança analítica *A&D EK 6000H*, com capacidade de medir até 6000 g com uma precisão máxima de 0,1 g.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise térmica à madeira de eucalipto seca em estufa a 60 °C durante 24 h, foi realizada com uma massa compreendida entre 7 e 9 mg, numa atmosfera inerte de azoto. Para a atmosfera de azoto/oxigénio na proporção 85/15 (% vol.) foram utilizadas amostras de madeira de eucalipto secas ao ar durante cerca de um ano (continham 17% de humidade) e amostras de madeira de pinho seco ao ar durante um ano (continham 19% de humidade). Para uma atmosfera de azoto foram aplicadas três taxas de aquecimento, β : 5, 10 e 15 °C/min. Para a atmosfera N₂/O₂ (85/15) aplicou-se apenas duas taxas de aquecimento, 10 e 15 °C/min, sendo também aplicada à madeira de pinho bravo. O objetivo de avaliar a influência do oxigénio na atmosfera foi o de determinar para que temperaturas se registam as reações exotérmicas, ainda que com percentagem de oxigénio inferior à da que existe no ar atmosférico. Os parâmetros cinéticos foram obtidos com base na decomposição térmica na atmosfera de azoto. São comparados os resultados obtidos com os disponíveis na literatura para espécies semelhantes ou próximas.

O poder calorífico da biomassa florestal foi medido para a madeira de eucalipto e para o pinho bravo variando as condições da amostra em termos de humidade. Esses resultados são comparados com os disponíveis na literatura para a mesma espécie de madeira.

5.1. Análise dos termogramas de TGA e DSC

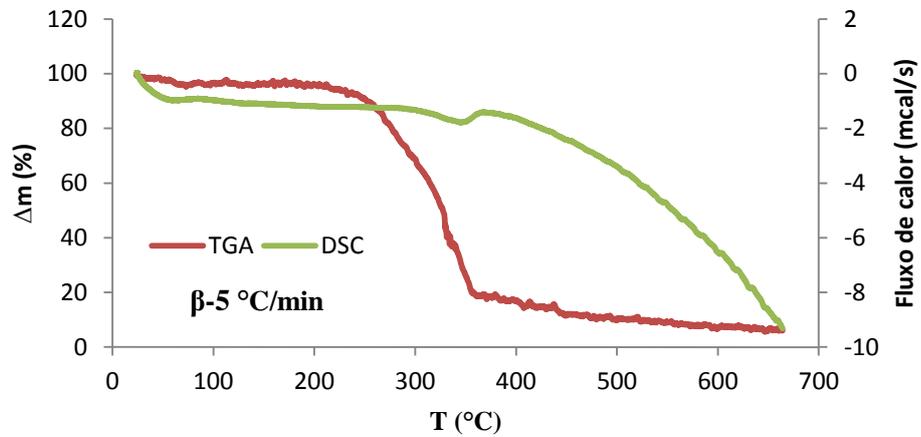


Figura 5.1 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=5\text{ °C/min}$, em atmosfera de N_2).

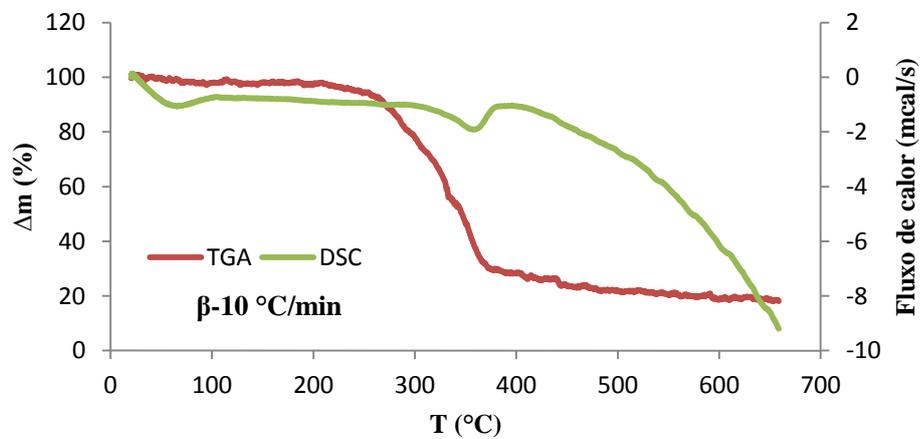


Figura 5.2 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=10\text{ °C/min}$, em atmosfera de N_2).

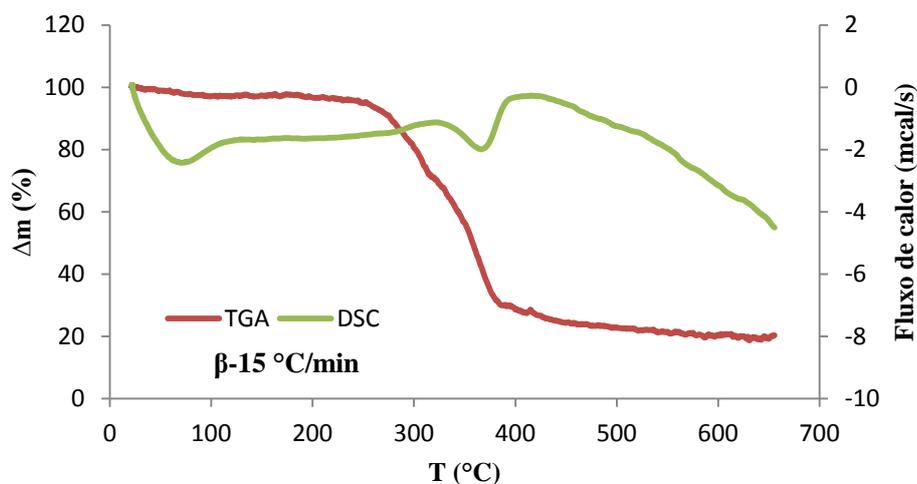


Figura 5.3 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2).

A interpretação e análise dos termogramas obtidos para o eucalipto foram apoiadas na bibliográfica. A degradação térmica do eucalipto depende da degradação térmica dos seus componentes. O primeiro pico endotérmico, ocorre à temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e deve-se principalmente à libertação de vapor de água⁹.

Para as taxas de aquecimento estudadas a perda de massa associada a libertação de gás pelas matérias voláteis inicia-se por volta dos $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, aumento ligeiramente com o aumento da taxa de aquecimento e termina, em grande parte, por volta dos $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, aumento também com o aumento de β . A perda de massa é descrita aproximadamente por uma reta, podendo assim a reação de decomposição ser considerada de 1^a ordem, muito embora seja perceptível uma perda de massa em duas etapas, por duas retas que se cruzam por volta dos $330\text{ }^{\circ}\text{C}$. O reduzido número de ensaio não permite no entanto clarificar esta observação. Entre $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ a perda de massa é da ordem de 75%. Acima de $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ a perda de massa é inferior a 15%. Cerca de 10% são cinzas¹⁰.

Os valores da energia de ativação e da constante pré-exponencial por aplicação dos métodos de Ozawa, Kissinger e ASTM E698, encontram-se na Tabela 5.1. Na mesma tabela encontram-se os valores da literatura para madeira de eucalipto da mesma espécie ou muito próxima.

⁹ Muito embora a amostra tenha sido seca em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, não foi possível remover por completo a humidade.

¹⁰ Só uma análise elementar às cinzas permitirá determinar a percentagem de C e H que ainda possa existir.

De um modo geral, os resultados obtidos neste trabalho são concordantes com os valores encontrados na literatura, apesar de se terem usado apenas três taxas de aquecimento, ao contrário das cinco recomendadas.

Tabela 5.1 - Parâmetros cinéticos da madeira de eucalipto.

	E (kJ/mol)	A (s⁻¹)	Método / Fonte
<i>Eucalipto Herdade Aberta Nova</i>	198,34	-	<i>OZAWA</i>
	198,09	-	<i>KISSINGER</i>
	198,27	$2,87 \times 10^{14}$	<i>ASTM E698</i>
<i>Eucalyptus globulus</i>	180,3	$1,18 \times 10^{14}$	SIXTA e RUTKOWSKA (2007)
<i>Eucalyptus</i>	167,2	-	CONNOR e SALAZAR (1985) <i>apud SAHBAN et al. (1996)</i>
<i>Eucalyptus</i>	208,5	$4,58 \times 10^{15}$	CORDERO (1987) <i>apud SAHBAN et al. (1996)</i>
<i>Eucalyptus</i>	226,7	$3,22 \times 10^{17}$	SAHBAN <i>et al. (1996)</i>
<i>Eucalyptus (celulose)</i>	182,7	$4,7 \times 10^{12}$	CORDERO <i>et al. (1990)</i>

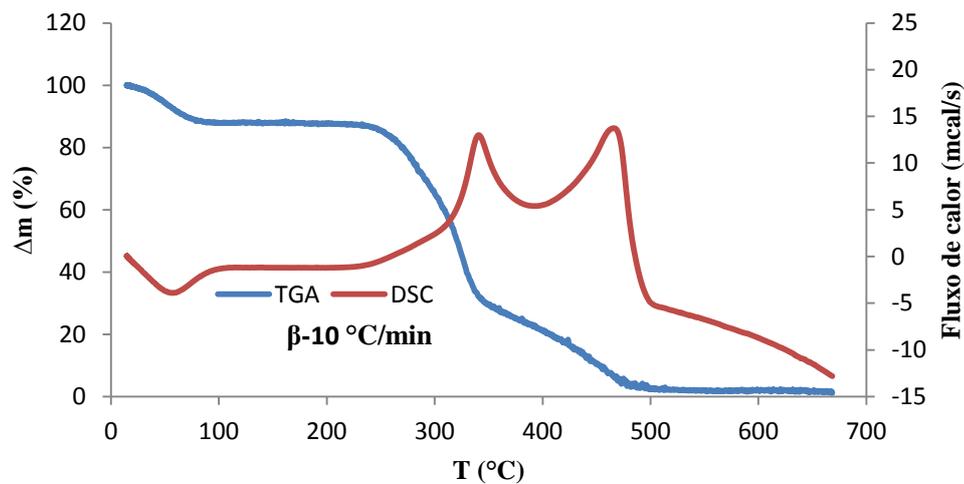


Figura 5.4- Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, em atmosfera de N_2/O_2 (85/15 % vol)).

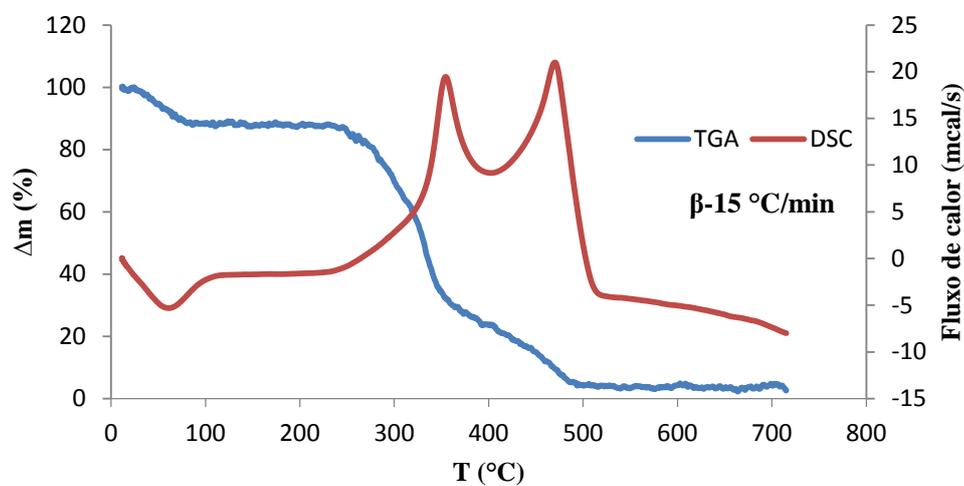


Figura 5.5 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de eucalipto ($\beta=15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, em atmosfera de N_2/O_2 (85/15 % vol)).

Da análise da Figura 5.4 e Figura 5.5, a presença de oxigênio provoca duas reações exotérmicas. Na Figura 5.4, para a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, os picos exotérmicos dão-se à temperatura de $339,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $466,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que na Figura 5.5, para a taxa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, os picos exotérmicos ocorrem à temperatura de $356,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e

471,5 °C. Na curva que descreve a perda de massa é perfeitamente claro a existência de duas reações, pelas duas retas que se cruzam por volta dos 304 °C ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) e 326 °C ($\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$). Neste caso, a perda de massa não é descrita por uma reta, podendo assim a reação de decomposição ser considerada de 2ª ordem.

Segundo LEE e CHEN (2003 *apud* ALFAIATE, 2009) a pirólise de lenhina ocorre entre os 200 e os 425 °C, por meio de uma reação exotérmica, consequência da oxidação do carbono. No mesmo estudo referem que a pirólise da celulose se inicia por volta dos 300 °C e que um pico endotérmico ocorre por volta dos 344 °C, atribuído às reações de despolimerização, decomposição e volatilização, seguido de duas reações exotérmicas com picos às temperaturas de 380 °C e 425 °C atribuídas à "*flaming combustion*" e à oxidação de carbono. Com a atmosfera N_2/O_2 (85/15 % vol.) pretendeu-se criar uma corrente próxima da de gaseificação; no entanto na literatura não foram encontrados dados nem termogramas semelhantes, pelo que a análise a estes é feita comparando com um cenário de pirólise.

Na observação dos termogramas da Figura 5.4 e Figura 5.5 as duas reações exotérmicas, podem ser atribuídas a reação da lenhina e da celulose. A aplicação de outras taxas de aquecimento poderá permitir clarificar a incerteza quanto aos componentes estruturais que estão associados a cada uma das reações. Nos dois termogramas é perfeitamente perceptível a perda de massa atribuída a evaporação da água por volta dos 80 °C, com uma percentagem de cerca de 10%. Entre sensivelmente 250 °C e 340 °C a perda de massa de cerca de 58%. Acima de 480 °C, aproximadamente, não há mais libertação de gás, tendo a perda de massa atingido mais de 95%.

Os termogramas relativos ao pinho bravo (Figura 5.6 e Figura 5.7) obtidos em atmosfera de N_2/O_2 (85/15 % vol.) mostram a existência de três picos exotérmicos (não sendo totalmente perceptíveis) para $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ a 343 °C, 450 °C e 467 °C e para $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ a 359,7 °C, 452,7 °C e 480,7 °C. Evaporada a água antes dos 100 °C, a perda de massa ocorre em duas etapas, com transição por volta dos 328 °C ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) e 335 °C ($\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$), sendo consideradas reações de decomposição de 2ª ordem. Só a aplicação de outras taxas de aquecimento e a comparação com termogramas de espécies semelhantes poderá ajudar a apurar quais as estruturas associadas a cada um dos picos exotérmicos.

Acima de 500 °C não se regista a libertação de mais gás, e a percentagem de cinzas atinge cerca de 5% da massa inicial.

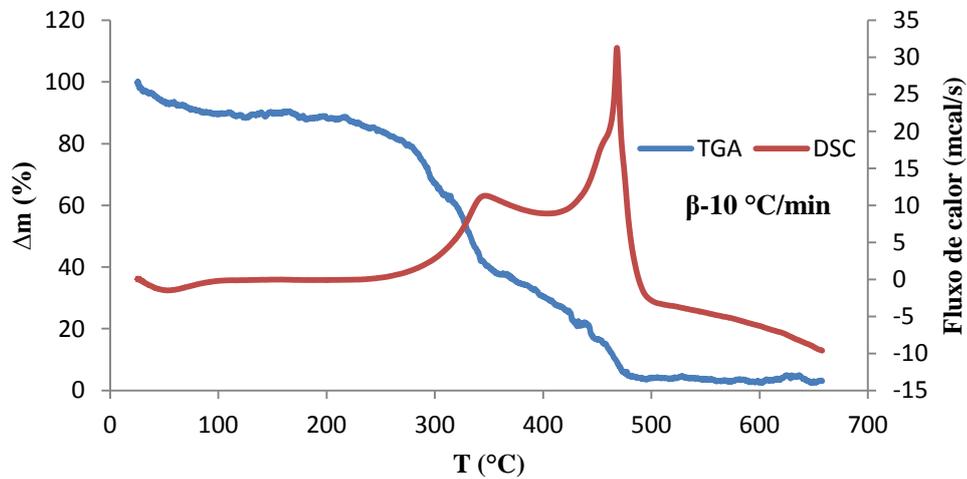


Figura 5.6 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de pinho bravo ($\beta = 10$ °C/min, em atmosfera de N_2/O_2 (85/15 % vol)).

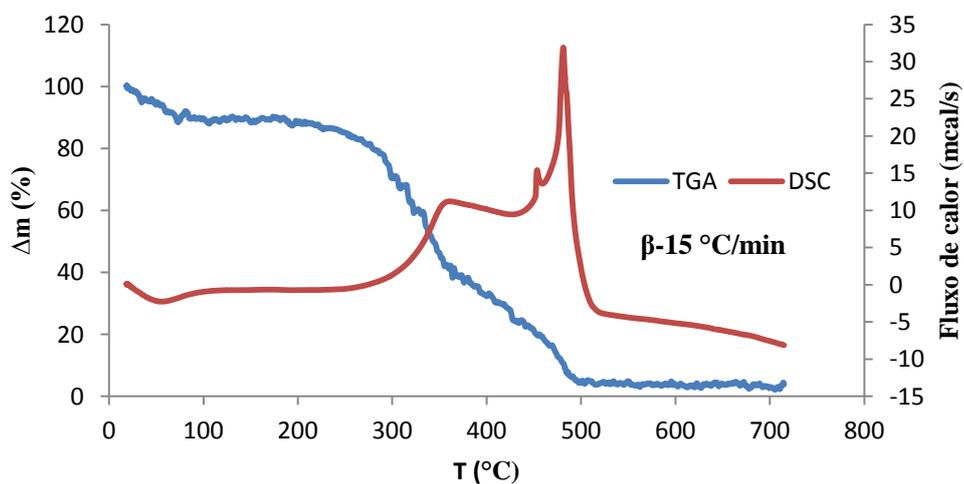


Figura 5.7 - Termogramas TGA e DSC de uma amostra de pinho bravo ($\beta = 15$ °C/min, em atmosfera de N_2/O_2 (85/15 % vol)).

5.2. Análise dos resultados de poder calorífico

A Tabela 5.2 mostra as variações do poder calorífico superior (PCS) com o estado da amostra e a Figura 5.8 mostra a influência da humidade da amostra no PCS. O valor do PCS da madeira de eucalipto tem uma proporcionalidade direta com a humidade da amostra. No ANEXO D é mostrado um exemplo do processo de cálculo do PCS a partir do registo de temperatura, massa de água e massa da amostra e do material de iniciação da amostra.

Tabela 5.2 - Poder calorífico superior da madeira de eucalipto para as diferentes condições da amostra.

Ensaio	PCS (kJ/kg)	Humidade (%)	Condições da amostra
1*	19,43	0	Seca em estufa, com atmosfera a 60 °C durante 24 h
2*	18,08	7,3	Seca ao ar ambiente
3*	17,32	16,43	Seca ao ar ambiente
4*	15,14	28,88	Verde

* média de três ensaios.

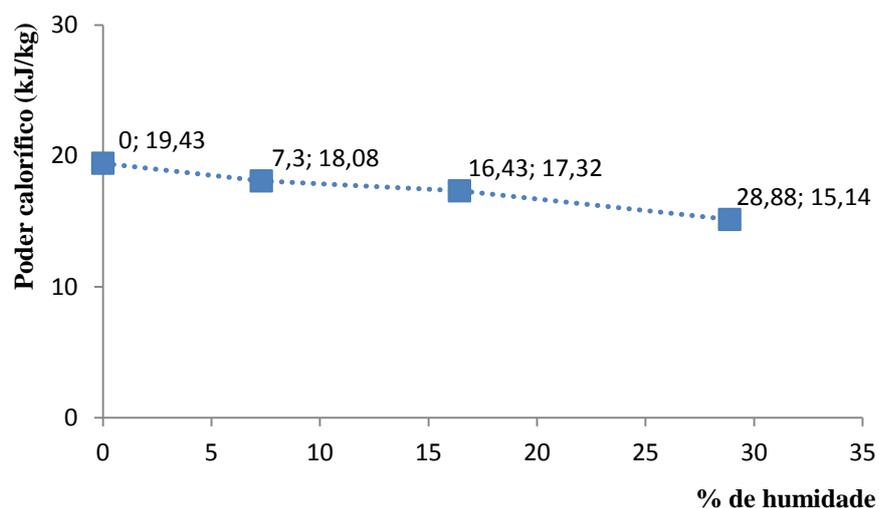


Figura 5.8 - Variação do poder calorífico (kJ/kg) da madeira de eucalipto em função da percentagem de humidade.

Os valores do PCS disponíveis na literatura para a madeira de eucalipto (Tabela 5.3) são muito próximos dos obtidos para a madeira de eucalipto da Herdade da Aberta Nova. Os

resultados para a espécie *Eucalyptus Globulus* estão muito próximos dos registados para a amostra seca.

Tabela 5.3 – Valores do poder calorífico da madeira de eucalipto disponível na literatura.

	PCS (kJ/kg)	Fonte
<i>Eucalyptus alba</i>	19,48	JARA (1989) <i>apud</i> QUIRINO (2008)
<i>Eucalyptus cinerea</i>	19,47	
<i>Eucalyptus globulus</i>	19,80	
<i>Eucalyptus grandis</i>	20,04	
<i>Eucalyptus gummifera</i>	20,65	
<i>Eucalyptus longifolia</i>	20,12	IPT (1937) <i>apud</i> QUIRINO(2008)
<i>Eucalyptus botryoides</i>	19,92	
<i>Eucalyptus grandis</i>	19,42	VALE <i>et al.</i> (2000)
Serradura de <i>Eucalyptus</i>	17,32±0,1	DINIZ <i>et al.</i> (2004)
Serradura de <i>Eucalyptus grandis</i>	19,81	MONTEIRO <i>et al.</i> (2012)
Resíduos de <i>Eucalyptus</i>	19,51	PINCELLI(2011)
<i>Eucalyptus grandis</i>	18,83	SANCHES e RESENDE (2008)

A Tabela 5.4 mostra os resultados do PCS obtidos para a madeira de pinho bravo. A Figura 5.9 mostra uma variação aproximadamente linear do PCS da madeira de pinho bravo com a humidade da amostra. O desvio a essa tendência ocorre apenas com a madeira contaminada pelo nemátodo. Sugerem-se a realização de mais testes para avaliar de que forma a madeira contaminada pelo nemátodo pode influenciar a eficiência da gaseificação.

Tabela 5.4 - Poder calorífico superior da madeira de pinho bravo para diferentes condições da amostra.

Ensaio	PCS (kJ/kg)	Humidade (%)	Condições da amostra
1*	20,25	0	Seca em estufa com atmosfera a 60 °C durante 24 h
2*	18,96	11,51	Verde
3*	18,16	18,65	Seca ao ar ambiente
4*	15,52	26,13	Com nemátodo

* média de três ensaios.

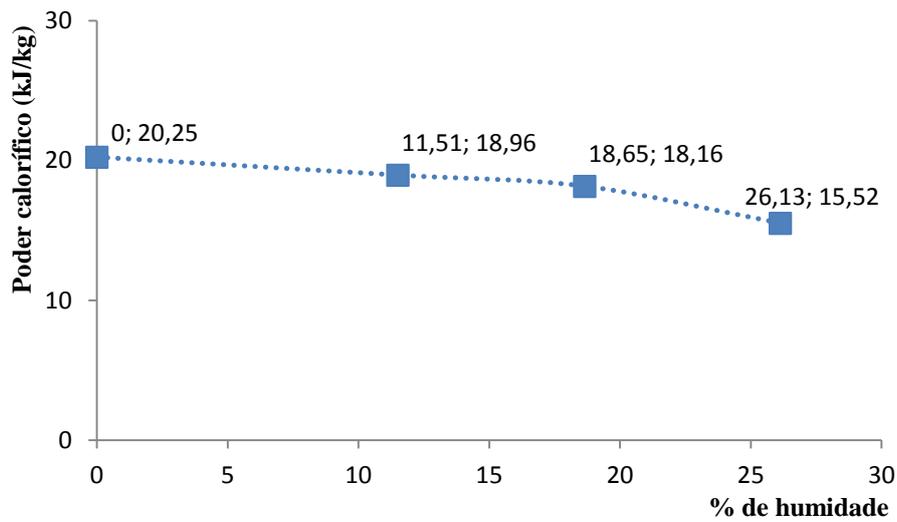


Figura 5.9 - Variação do poder calorífico (kJ/kg) da madeira de pinho em função da percentagem de humidade.

A Tabela 5.5 faz a comparação entre PCS de vários tipos de madeira de pinho, com base na literatura. Os resultados estão próximos do obtido para a amostra seca.

Tabela 5.5 – Valores do poder calorífico superior da madeira de pinho bravo disponível na literatura.

	PCS (kJ/kg)	Fonte
Resíduos de <i>Pinus</i>	20,23	PINCELLI (2011)
Madeira de <i>Pinus</i>	17,15-20,08	BRAND (2004)
<i>Pinus maestrensis</i>	20,27	CASTILHO E ALZOLA (1988) <i>apud</i> QUIRINO (2008)
<i>Pinus caribea</i>	20,62	
<i>Pinus cubensis</i>	21,16	

6. CONCLUSÕES

Neste estudo preliminar de desenvolvimento de um sistema de gaseificação para biomassa florestal a implementar na Herdade da Aberta – Sociedade Florestal S.A. foi realizado um resumo bibliográfico dos sistemas de gaseificação, do processo de conversão e da eficiência dos sistemas de limpeza do gás. Foi feita a caracterização da biomassa florestal (madeira de eucalipto e madeira de pinho bravo) a usar no gaseificador, para determinar a gama de temperaturas onde ocorre o processo de conversão sob diferentes atmosferas e o valor do potencial energético, através do poder calorífico superior.

Existem vários tipos de gaseificadores, de acordo com o tipo de leito e direção de admissão da atmosfera oxidante e da biomassa. De uma forma geral na composição do gás encontram-se presentes o CO, CO₂, H₂, CH₄ e N₂, entre outros elementos e alguns contaminantes como as partículas e o alcatrão, podendo estas variar com o tipo de agente de gaseificação e com a pressão de operação do gaseificador. O poder calorífico e a qualidade do agente oxidante são fatores importantes, sendo o gaseificador de leito fixo concorrente o que proporciona um gás com maior poder calorífico.

Um aspeto importante para que a gaseificação seja eficiente é a dimensão da biomassa com que o gaseificador opera. Normalmente o gaseificador de leito fixo opera com biomassa de maior dimensão, pois necessita de espaço no leito para que os gases da gaseificação fluam, ao contrário dos gaseificadores de leito fluidizado.

Da gaseificação resultam alguns contaminantes, como o alcatrão, partículas e cinzas. Da análise entre tipos de gaseificadores, o que produz uma maior quantidade de alcatrão é o gaseificador do tipo *updraft*. Para diminuir a quantidade de alcatrão presente no gás de biomassa devem ser utilizadas tecnologias de limpeza, das quais se destacam a limpeza catalítica e o craqueamento térmico.

Na qualidade do gás produzido e eficiência do processo de gaseificação é importante a composição da biomassa, a humidade e o tamanho.

As espécies mais consumidas na Herdade da Aberta Nova são o eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e o pinheiro bravo (*Pinus pinaster*).

Segundo a literatura, no que diz respeito à composição química elementar, não existem diferenças consideráveis nas diferentes espécies de madeira. Os principais elementos existentes são o carbono (C), o hidrogénio (H), o oxigénio (O) e o azoto (N).

A análise térmica ao eucalipto e ao pinho bravo para uma atmosfera inerte (N₂) num processo de pirólise revelou um pico endotérmico antes dos 100 °C, correspondente a perda de água na ordem de 5%, e uma perda de massa rápida a partir dos 250 °C, em duas etapas não muito distintas, em termos de velocidade da reação, com finalização por volta dos 380 °C, com cerca de 60% da massa convertida em gás. Acima dos 800 °C a massa não sofre alterações. Sob efeito de uma atmosfera oxidante de N₂/O₂ na razão de 85/15 (% vol.) a conversão da biomassa em gás inicia-se sensivelmente à mesma temperatura e prolonga-se até próximo dos 500 °C, com mais de 80% de perda de massa, depois de removida a água.

Os parâmetros cinéticos obtidos para o eucalipto são da mesma ordem dos disponíveis na literatura, com um valor de 198 kJ/mol para a energia de ativação e $2,87 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ para o fator pré-exponencial.

O poder calorífico superior do eucalipto e do pinho diminui diretamente com o aumento da humidade da biomassa. Os valores obtidos para o material seco são muito semelhantes aos disponíveis na literatura, de 19,43 kJ/kg para o eucalipto e de 20,25 kJ/kg para o pinho bravo.

Com a montagem experimental do sistema de gaseificação no curto prazo sugere-se a realização da medição da temperatura e composição dos gases à saída do gaseificador e depois à saída do filtro. A medição da concentração de partículas à entrada e saída do filtro é importante para determinar a eficiência do sistema de limpeza do gás. Ao nível do motor deve ser medida a composição dos gases à saída pelo escape.

Os estudos futuros de análise térmica deverão incidir na medição simultânea da perda de massa e da composição dos gases produzidos. Devem ser realizados maior número de ensaios para anular o efeito das heterogeneidades do material. Tornando-se mais evidente a perda de massa em duas etapas devem ser aplicados métodos de análise térmica baseados na evolução da perda de massa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1341 Plain Oxygen Bomb Calorimeter manual.

- ABBASI, Tasneem; Abbasi, S.A., (2010) - Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 14, Issue 3*, pp. 919-937.
- ABELHA, Pedro, M.R.J., (2005) - Emissões gasosas durante a co-combustão de carvão com resíduos; *Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Especialidade Engenharia da Reacção Química*, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- ALFAIATE, P. F. D. L., (2009) - Estudo preliminar da decomposição térmica e do poder calorífico de amostras de madeira e de bagaço de azeitona; *Dissertação apresentada para obtenção do Grau de mestre em Engenharia Mecânica*; Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- ALMEIDA, Paula Cristina de Oliveira Russo, (2006) - Estudo da influência da temperatura e do tempo de prensagem nas características físico mecânicas, de diferentes tipos de MDF aquando do seu revestimento por prensagem; *Dissertação Mestrado em Engenharia de Materiais Lenhocelulósicos*, Universidade Técnica de Lisboa Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, Portugal.
- ANDRADE, R. V., (2007) - Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental; *Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Instituto de Engenharia Mecânica*, Universidade Federal de Itajubá, Brasil.
- BAPTISTA, C., Belgacem, M.N. e Duarte, A.P., (2004) - The effect of surfactants on kraft pulping of Pinus pinaster; *Appita Journal*, 57(1), pp. 35-39.
- BARRIO, M., Fossum, M., Hustad, J. E., (2000) - A small-scale stratified downdraft gasifier coupled to a gas engine for combined heat and power production; *Norwegian University of Science and Technology, Department of Thermal Energy and Hydro Power*; Norway.
- BARRIO, M., (2002) - Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass; *A thesis submitted to the Norwegian University of Science and Technology for the degree of Doktor Ingenior.*
- BATISTA, Teresa Margarida Simões, (2012) - Estudo da probabilidade de ignição por focos secundários - Estudo de um conjunto de pares de partículas/leito combustível; *Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente.*
- BELGIORNO, V.; De Feo, G.; Della Rocca, C.; Napoli, R. M. A., (2003) - Energy from gasification of solid wastes; *Waste Management, Vol. 23*, pp. 1-15.

- BRAND, A., (2004) - Contribuição dos resíduos de pinus para a geração de energia na região sul do Brasil; *Revista da Madeira*, 83.
- CCE, (2005) - The support of electricity from renewable energy sources, COM (2005) 627, Comissão das Comunidades Europeias.
<http://ec.europa.eu/energy/res/biomass_action_plan/doc/2005_12_07_comm_biomass_electricity_en.pdf.
- CHAVES, F.R., (2013) - Caracterização da decomposição térmica e do efeito dinâmico gerado pela reação de materiais energéticos; *Projeto de Tese em Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal* (trabalho em curso).
- CIFERNO, J. P., Marano, J. J., (2002) - Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production; *U. S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory; June 2002*; in www.netl.doe.gov/technologies/.../gasification/
- CORDERO, T., Rodríguez, J. M., Rodríguez, J., Rodríguez, J. J., (1990) - On the kinetics of thermal decomposition of wood and wood components; *Thermochimica Acta*, 164, pp 135-144.
- CORELLA, J.; Toledo, J. M.; Padilla, R., (2004) - Catalytic hot gas clearing with monolitos in biomasa gasification in fluidized bed. 1. Their effectiveness for tar elimination; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 2433-2445.
- CORTES, M.; Sanchez, C.G., (2000) - Projeto de gaseificação de gramínea (*Pennisetum purpureum*); Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP; Encontro de Energia no Meio Rural.
- DEMIRBAS, M. Fatih, Mustafa Balat, Havva Balat, (2009) - Potential contribution of biomass to the sustainable energy development, *Energy Conversion and Management, Volume 50, Issue 7*, pp. 1746-1760.
- DGEG, (2103a) – Balanço energético 2011; in <http://www.dgeg.pt/>.
- DGEG, (2103b) – Caracterização energética nacional 2010; in <http://www.dgeg.pt/>.
- DGEG, (2103c) – Estratégia nacional para a energia – ENE 2020; in <http://www.dgeg.pt/>.
- DINIZ, D., (2008) - Produção de álcool etílico utilizando como matérias primas resíduos florestais e agrícolas; *Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Bioenergia*.
- DINIZ, J., Cardoso, A., Stahl, J. A., Villetti, M. A., Martins, A. F., (2004) - Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssigo, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise; *Ciência e Natura, UFMS*, 26 (2), pp 25-32.
- DOYLE, C. D., (1962) - Estimating isothermal life from thermogravimetric data; *Journal of Applied Polymer Science*, v. VI, n. 24, pp. 639-642.
- HANDBOOK OF ADVANCED TECHNOLOGIES FOR ENERGY CONVERSION OF BIOMASS, (1996); *Sponsored by the European Commission*, Editado por R. Sala, Milan.

- KAEWLUAN, S., Pipatmanomai, S., (2011) - Potencial of synthesis gas production from rubber wood chip gasification in a bubbling fluidised bed gasifier; *The Joint Graduate School of Energy and Environmental, Thailand. Energy Conversion and Management* 52, pp 75-84.
- LIN, K. S., Wang, H. P., Lin, C., Juch, C., (1998) - A process development for gasification of rice husk; Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, *Fuel Processing Technology* 55, pp 185-192.
- LORA, E.S. e ANDRADE, R.V.; (2009) - Biomass as energy source in Brazil; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 13., pp777-788.
- MADRP (2005) - Biomassa e energias renováveis na agricultura, pescas e floresta – ponto da situação, Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas.
- MARTIN, S., Silva, J. N., Filho, D. O., Donzeles, S. M. L., Zanatta, R. R. S., (2010); Tensão térmica e taxa de reacção em um reator para gaseificação de biomassa do tipo concorrente; Departamento de Engenharia Agrícola, Minas Gerais, Brasil.
- MARTÍNEZ, J. D., (2009); Estudo Experimental do Conjunto Gaseificador de Biomassa em Reator Co-corrente com Duplo Estágio de Fornecimento de ar e Motor de Combustão Interna; *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica*, Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.
- MONTEIRO, T. C., Lima, J. L., Trugilho, P. F., (2012) - Energia armazenada nos resíduos do desdobro de toras de *Eucalyptus grandis*; *Ciência da Madeira (Braz. J. Wood Sci.)*, Pelotas, v.03, n.01, pp 33-42, ISSN:2177-6830.
- NETTO, C. P. C. A., (2008) - Potencial da biomassa florestal residual para fins energéticos de três concelhos do distrito de Santarém; *Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para Obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil Gestão e Sistemas Ambientais*.
- OLIVEIRA, E. S., (2008) - Gaseificação da macaúba; *Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia dos Alimentos*, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Brasil.
- PEREIRA, Cristina, (2013) - Floresta e Energias Renováveis, in <http://natura.link.sapo.pt/Natureza-e-Ambiente/Energia/content/Floresta-eEnergias-Renovaveis?viewall=true&print=true>.
- PINCELLI, A. L. P. S. M., (2011) - Características dos resíduos da colheita de madeira de eucalipto e pinus, submetidos ao tratamento térmico, com foco na aplicação energética; *Tese de doutorado, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*.
- PLUS V SOFTWARE MANUAL*, Rheometric Scientific.
- QUIRINO, W. F., (2008) - Utilização energética de resíduos florestais; Laboratório de produtos florestais LPF/IBAMA.
- RIBEIRO, R., (2007) - Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia eléctrica por gaseificação de biomassa para comunidades isoladas; *Dissertação de Mestrado em Ciência Mecânica*, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, Brasil.

- SAHBAN, F. K., Belkbir, L., Zoulalian, A., (1996) - Détermination des paramètres cinétiques de la pyrolyse lente de l'eucalyptus Marocain; *Thermochimica Acta*, 289, pp 33-40.
- SANCHEZ, F. L., Rezende, M. A.,(2008) - Estudo da viabilidade técnica e econômica para aproveitamento de cascas de Eucalyptus gerados no processo de fabricação de painéis de madeira; *Revista Energia na Agricultura, Botucatu*, v.23, n.1, pp 46-72, ISSN 1808-8759.
- SANTOS, I., (2003) - Reator de gaseificação de biomassa em fluxo contracorrente; *Tese para obtenção do título de Magister Scientiae em Engenharia Agrícola*, Universidade Federal de Viçosa.
- SHETH, P. N., Babu, B. V., (2010) - Production of hydrogen energy through biomass (waste wood) gasification; Birla Institute of Technology and Science, India. *International journal of Hidrogen Energy* 35, pp 10803-10810.
- SIXTA, H., Rutkowska, E. W., (2007) - Estudo cinético abrangente da polpação kraft de *Eucalyptus globulus*; O Papel, Deslignificação e Degradação de Carboidratos.
- STASSEN, H.E. (1995) - Small-Scale Biomass Gasifiers for Heat and Power. A Global Review; *World Bank Technical Paper Number 296, Energy Series*.
- UEKi, Y., Torigoe, T., Ono, H., Yoshiie, R., (2011) - Gasification characteristics of woody biomass in the packed bed reactor; EcoTopia Science Institute, Japan. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, pp 1795-1800.
- UMEKI, K., Yamamoto, K., Namioka, T., Yoshikawa, K., (2010) - High temperature steam-only gasification of woody biomass; Department of Environmental Science and Technology, Japan. *Applied Energy* 87, pp 791-798.
- VALE, A. T. do, Brasil, M. A. M., Carvalho, C. M. de, Arruda, R. A. de., (2000) - Produção de energia do fauste de *Eucalyptus grandis* hill ex-maidein e *Acacia mangium* willd em diferentes níveis de adubação; *CERNE*, v.6, n.1, pp 083-088.
- WANDER, P.R., (2001) - Utilização de resíduos de madeira e lenha como alternativa de energia renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul; *Tese de doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- WANDER, P.R., Altafini, C.R., Barreto, R.M., (2004) - Assessment of a small sawdust gasification unit; Federal University of Rio Grande do sul State (UFRGS), Brasil. *Biomass and Bioenergy* 27, pp 467-476.
- <http://www.exergy.se/goran/hig/re/01/biomass/index.html>; consultada a 25 de Janeiro de 2013.
- http://www soi.wide.ad.jp/class/20070041/slides/05/index_43.html); consultada a 25 de Janeiro de 2013.

ANEXO A CATEGORIAS DE INCENTIVOS À PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE EM PORTUGAL

Segundo um estudo realizado por NETTO (2008), a maior parte dos incentivos à produção de energia a partir de biomassa estão limitados ao sector elétrico. Os incentivos à produção de eletricidade podem ser classificados em quatro categorias (CCE, 2005b *apud* NETTO, 2008):

- tarifas de aquisição (*feed-in tariffs*): consiste na introdução de um preço fixo por unidade de energia que é pago ao produtor que usa uma fonte de energia renovável e válido para um período de vários anos. Todos os fornecedores de eletricidade suportam, através dos seus consumidores, os custos adicionais do regime através de um pagamento à empresa distribuidora e proporcional ao seu volume de venda. Este sistema é o mais usual na UE, nomeadamente em Portugal, Espanha e França.
- certificados verdes: nesta proposta de incentivo, os consumidores, comumente através dos seus fornecedores de eletricidade, são obrigados a ter parte do seu consumo satisfeito a partir de eletricidade de FER. A sequela é a criação de um mercado concorrencial na aquisição de certificados, que favorecem os produtores que produzem eletricidade mais barata. Países como a Itália, Bélgica ou Polónia adotaram este tipo de incentivo.
- concurso: nos concursos públicos, o Estado abre a possibilidade de empresas concorrerem com projetos de produção de eletricidade, estabelecendo um contrato com a empresa vencedora e garantindo um determinado preço. Este mecanismo aplica-se, no caso português, em conjunto com as tarifas de aquisição.
- incentivos fiscais: consiste na redução da carga fiscal da eletricidade produzida a partir de FER, aumentando a sua competitividade com os restantes produtores. É usado como um instrumento adicional no Reino Unido e na República Checa.

Na UE as tarifas de aquisição e os certificados verdes constituem grande parte dos incentivos, no entanto as tarifas de aquisição podem sobrefinanciar as energias renováveis e é um sistema com maiores custos do que o que aplica os certificados verdes. A criação de um mercado com certificados verdes pode ser uma mais valia (uma vez que o mercado será

sensível às variações meteorológicas sazonais) estabelecendo preços mínimos e máximos para os certificados verdes, de maneira a proteger os interesses dos produtores e consumidores.

As tarifas de aquisição levantam um problema que se verifica em Portugal. O sistema português de incentivo à utilização da biomassa para produção de eletricidade consiste num sistema misto entre as tarifas de aquisição e o concurso. A tarifa de aquisição para a biomassa, calculada através das orientações do Decreto-Lei nº33-A/2005, situa-se entre 106-108 €/MWh para centrais de potência superior a 5 MWe. Devido às diferenças nas tarifas de aquisição entre os vários Estados-membros, existe biomassa florestal em Portugal a ser exportada para países como a Itália (ANDRADE, 2007).

Olhando para a Tabela A.1, pode-se verificar que existem grandes diferenças entre as tarifas praticadas. Isto coloca aos Estados-membros exportadores o problema de enfrentar a escassez de biomassa para abastecer as suas próprias centrais. Ao nível ambiental, a exportação torna esse sistema de abastecimento específico num sistema com emissões superiores, se considerarmos o transporte marítimo e, especialmente, rodoviário que tem que ser efetuado. No entanto, a futura Diretiva dos combustíveis, vai obrigar ao apuramento e divulgação de informação sobre a intensidade carbónica dos combustíveis no seu ciclo de vida, podendo vir a contribuir para a regulação deste problema (NETTO, 2008).

Tabela A.1 - Tarifas de aquisição de energia elétrica a partir de biomassa florestal para alguns países da UE (DL nº33-A/2007; OBERNBERGER & THEK, 2004; SORIA, 2007 *apud* NETTO, 2008).

País	Tarifa de aquisição (€/MWh)
Portugal	106-108
Áustria	130-150
Bélgica	100-125
Espanha	118-128
Itália	105-130

Um acordo das tarifas de aquisição na UE é uma medida que tem que ser promovida, embora nada indique que possa solucionar o problema eficazmente (VAGONYTE, 2007 *apud* NETTO, 2008). De facto, nivelar as tarifas para um valor alto significa lesar os

interesses dos consumidores dos países com menor poder de compra; nivelar as tarifas para um valor baixo prejudicará os produtores de eletricidade e colocará em risco o cumprimento das metas europeias e nacionais.

ANEXO B SITUAÇÃO DA BIOMASSA FLORESTAL EM PORTUGAL

Portugal continental tem cerca de 33000 km² de floresta, correspondentes a cerca de 37% do território nacional (DGRF, 2006 *apud* NETTO, 2008). Segundo a 3ª Revisão do Inventário Florestal Nacional (DGRF, 2001 *apud* NETTO, 2008), as espécies com maior representatividade são o pinheiro bravo, o eucalipto e o sobreiro, e representam 30%, 21% e 20% da área florestal em Portugal continental, respetivamente e estão distribuídas de forma heterogénea.

No que se refere à estrutura da propriedade e características dos proprietários florestais, são de realçar algumas conclusões do estudo de OLIVEIRA BAPTISTA & TERRA SANTOS (2006 *apud* NETTO, 2008):

- quase 75% da superfície florestal de Portugal continental pertence a proprietários florestais privados;
- 67% dos proprietários privados possuem áreas florestais inferiores a 5 hectares e apenas 4% tem áreas superiores a 100 hectares;
- o número médio de blocos por proprietário é de 3,4, sendo um bloco “a parte das terras de um proprietário inteiramente rodeada de terra, águas, etc., que não são sua propriedade”;
- o rendimento proveniente da floresta representou para 76% dos proprietários menos de 10% do rendimento do proprietário nos últimos dez anos.

Estas conclusões podem abrir portas para o potencial da biomassa no território nacional. Dos países europeus, Portugal é dos que possui maior percentagem de área florestal, sendo o sétimo com maior área absoluta na União Europeia 15. Porém, esta disponibilidade pode não ser aproveitada, porque os proprietários privados possuem áreas de pequenas dimensões e divididas, impossibilitando economias de escala. Outros problemas existem, como por exemplo: a ocorrência de incêndios florestais favorecidos pelo clima mediterrânico; o abandono rural; a acumulação de combustível; a negligência ou o fogo posto, razão pela qual muitos proprietários não tiram partido da atividade florestal, conduzindo ao subaproveitamento dos recursos florestais (NETTO, 2008).

ANEXO C PROTOCOLOS DE ENSAIO

Protocolo de ensaio da análise térmica com o Rheometric STA 1500®

1. Ligar a interface, a alimentação da água de refrigeração do forno e o computador, por esta ordem e aguardar aproximadamente 30 minutos para que as condições de temperatura estabilizem.
2. Abrir o forno, retirar o cadinho e proceder à limpeza deste, fazendo a combustão de acetona no seu interior para eliminar possíveis resíduos.
3. Pesar a massa do cadinho vazio e a massa do cadinho com a amostra na balança analítica.
4. Colocar o cadinho com a amostra no forno.
5. Abrir a válvula da garrafa de gás (N_2 puro ou mistura N_2/O_2) e regular para a pressão no manómetro redutor de modo a fixar o caudal indicado no manual para o respetivo gás.
6. Ajustar o fluxo de gás e esperar 15 minutos para que as condições estabilizem.
7. No ficheiro do programa de computador, que comunica com a interface, introduzir os dados que identifica a amostra, a gama de temperatura e a taxa de aquecimento e dar início ao ensaio.
8. Quando o ensaio terminar, guardar os dados no computador.
9. Fechar a válvula da garrafa de gás.
10. Aguardar que o forno arrefeça até cerca de 30 °C para retirar o cadinho.
11. Pesar a massa do cadinho.
12. Quando o forno atingir a temperatura ambiente, pode ser desligado, assim como a alimentação de água e a interface.
13. Os resultados do ensaio que foram arquivados em ficheiro específico no computador são copiados para uma *pen* ou disco externo, para posterior tratamento numérico em folha de Excel®.

Protocolo de ensaio da medição do poder calorífico

a) Antes do ensaio:

- Colocar $2000 \pm 0,5$ g de água destilada no balde de inox (a água pode ser utilizada em vários ensaios). De seguida colocar o balde no interior do calorímetro;
- Pesar a amostra numa balança analítica com uma precisão mínima de 0,001g. A quantidade a usar deve ser igual ou inferior a 0,6 g no caso de combustíveis e de aproximadamente 1 g para amostras em geral;
- Colocar o cadinho no respetivo suporte;
- Cortar 10 cm de fio fusível e colocá-lo nas hastes de acordo com a Figura C.1. Esta operação deve ser realizada com uma pinça e o fio tem de estar em contacto com a amostra, mas não deve estar em contacto com o cadinho;
- Colocar a tampa na bomba calorimétrica e fechar cuidadosamente, de modo a que fique bem vedada;
- Pressurizar a bomba calorimétrica com oxigénio, utilizando uma pressão de 20 a 30 bar;
- Colocar a bomba calorimétrica dentro do balde com água;
- Ligar os cabos de ignição da bomba calorimétrica.

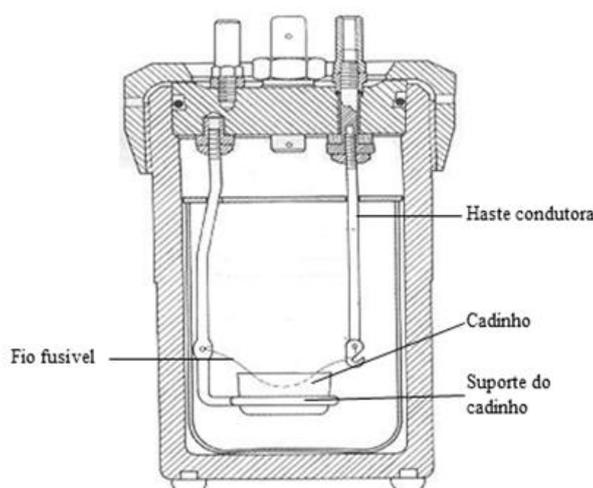


Figura C.1 – Bomba calorimétrica de oxigénio.

b) Ensaio:

- Ligar o agitador;
- Ligar o equipamento que nos permite fazer a leitura da temperatura e do tempo;

- Deixar a temperatura estabilizar, anotando os valores de temperatura de 30 em 30 segundos, durante 5 minutos;
- Ao 5º minuto fazer a ignição, evitar estar próximo do calorímetro nos instantes iniciais.
- Retirar os valores de temperatura após 45, 60, 75, 90, 105 e 130 segundos depois da ignição;
- Anotar valores de temperatura de 30 em 30 segundos, até esta estabilizar;
- Anotar, da mesma forma, os valores de temperatura após os 5 minutos da temperatura ter estabilizado.

c) Após o ensaio:

- Retirar a bomba calorimétrica do interior do balde e abrir a válvula de escape, de modo a fazer a despressurização lentamente;
- Abrir a bomba calorimétrica e verificar se ocorreu combustão completa ou se existem resíduos;
- Contabilizar a quantidade de fio que não se queimou;
- Limpar o cadinho e câmara de combustão com água e secar (não utilizar materiais abrasivos);
- Sempre que necessário, levar o cadinho ao forno para limpar até uma temperatura máxima de 600 °C.

ANEXO D CÁLCULO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR DE UMA AMOSTRA DE EUCALIPTO - EXEMPLO

A Tabela D.1 mostra os valores da temperatura da água em função do tempo após a reação da amostra na bomba calorimétrica para um ensaio realizado com uma amostra de eucalipto com uma massa de 1,003 g. O poder calorífico da amostra é calculado conforme o procedimento do manual do calorímetro. Em todos os ensaios foi utilizado o mesmo método.

Tabela D.1 – Registo da temperatura da água no balde em função do tempo.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	$\Delta T_{+1} - \Delta T$
5,00	21,147	0
6,00	21,148	0,001
7,00	21,149	0,001
8,00	21,15	0,001
9,00	21,151	0,001
10,00	21,151	0
10,75	21,792	0,641
11,00	22,022	0,23
11,25	22,197	0,175
11,50	22,31	0,113
11,75	22,43	0,12
12,00	22,517	0,087
12,25	22,583	0,066
12,50	22,646	0,063
12,75	22,694	0,048
13,00	22,723	0,029
14,00	22,818	0,095
15,00	22,86	0,042
16,00	22,878	0,018
17,00	22,886	0,008
18,00	22,888	0,002

19,00	22,888	0
20,00	22,886	-0,002
21,00	22,884	-0,002
22,00	22,881	-0,003
23,00	22,878	-0,003
24,00	22,875	-0,003
25,00	22,872	-0,003
26,00	22,869	-0,003

A Figura D.1 descreve a evolução da temperatura da água no balde depois da reação da amostra. Fica claro pela figura o valor mínimo e máximo da temperatura da água, e a subida da temperatura segundo um perfil de ramo de parábola.

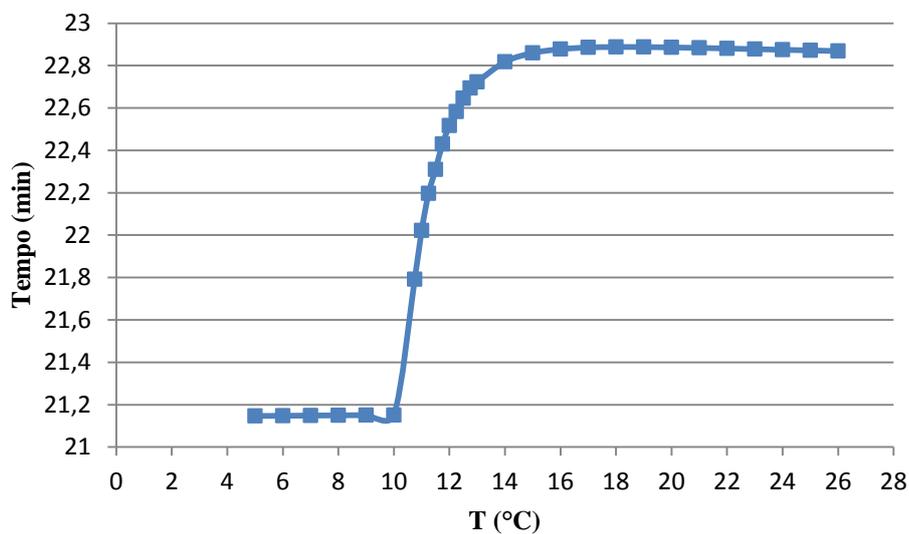


Figura D.1 - Gráfico da curva da temperatura da água em função do tempo, no calorímetro.

Método de cálculo do poder calorífico superior

Equação de subida da temperatura:

$$T = T_c - T_a - r_1 \times (b - a) - r_2 \times (c - b) \quad (D.1)$$

Em que:

- a - Tempo de descarga [min];
- b - Tempo em que a temperatura atinge 60% do aquecimento total [min];
- c - Tempo depois da subida da temperatura [min];
- Ta - Temperatura no instante a [°C];
- Tc - Temperatura no instante c [°C];
- r1 - Taxa (T/t) de variação da temperatura dos 5 minutos antes da descarga [°C/min];
- r2 - Taxa (T/t) de variação da temperatura dos 5 minutos antes do final [°C/min];

Equação de determinação do poder calorífico superior:

$$P.C.S. = \frac{T \times W - e3}{m} \quad (D.2)$$

Em que:

- W - Energia equivalente do calorímetro, determinada por calibração [cal/°C];
- e3 - Fio fusível que queimou [cal];
- m - Massa da amostra [g].

Aplicando os dados da tabela D.1:

$$a = 10 \text{ min};$$

$$c = 21 \text{ min};$$

$$T_a = 21,151 \text{ °C}$$

$$T_c = 22,884 \text{ °C}$$

$$r_1 = \frac{21,151 - 21,147}{10 - 5} = 0,0008 \text{ °C/min}$$

$$r_2 = \frac{22,869 - 22,884}{26 - 21} = 0,003 \text{ °C/min}$$

$$m = 1,003 \text{ g}$$

$$W = 2498,569 \text{ cal/°C}$$

$$e_3 = 21 \text{ cal}$$

Cálculo de b através do processo iterativo:

$$60\% \times 1,733 = 1,0398 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$11 \text{ min} - 22,022 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$b \text{ min} - 22,1908 \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow b = 11,24 \text{ min}$$

$$6,5 \text{ min} - 22,197 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Substituindo em (D.1),

$$T = 22,884 - 21,151 - 0,0008 \times (11,24 - 10) - 0,003 \times (21 - 11,24) = 1,703 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Substituindo em (D.2),

$$P.C.S. = \frac{1,703 \times 2498,569 - 21}{1,003} = 4220,7 \text{ cal/g}$$