



GERMÁN NAVARRETE CEREIJO

**Modelagem simplificada e simulação da
combustão de uma partícula de biomassa
suspensa em escoamento unidimensional**

103/2014

CAMPINAS

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

GERMÁN NAVARRETE CEREIJO

**Modelagem simplificada e simulação da
combustão de uma partícula de biomassa
suspensa em escoamento unidimensional**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Térmica e Fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO Germán Navarrete Cereijo, E ORIENTADO
PELO PROF. DR. Waldir Antônio Bizzo.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Waldir Bizzo", is written over a horizontal dotted line.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

N227m Navarrete Cereijo, Germán, 1988-
Modelagem simplificada e simulação da combustão de uma partícula de
biomassa suspensa em escoamento unidimensional / Germán Navarrete Cereijo.
– Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Waldir Antônio Bizzo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Mecânica.

1. Biomassa. 2. Combustão. 3. Cinética. 4. Simulação. 5. Caldeiras. I. Bizzo,
Waldir Antônio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Simplified modeling and simulation of combustion of a biomass
particle suspended in one-dimensional flow

Palavras-chave em inglês:

Biomass

Combustion

Kinetic

Simulation

Boilers

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Waldir Antônio Bizzo [Orientador]

Carlos Alberto Gurgel Veras

Marcio Luiz de Souza Santos

Data de defesa: 02-12-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA

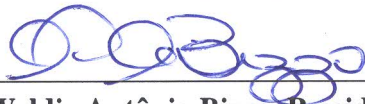
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Modelagem simplificada e simulação da
combustão de uma partícula de biomassa
suspensa em escoamento unidimensional**

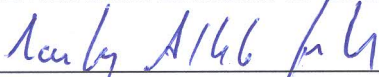
Autor: Germán Navarrete Cereijo

Orientador: Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo

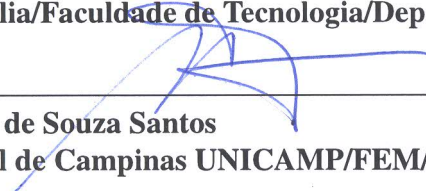
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo, Presidente
Universidade Estadual de Campinas UNICAMP/FEM/DE



Prof. Dr. Carlos Alberto Gurgel Veras
Universidade de Brasília/Faculdade de Tecnologia/Departamento de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Marcio Luiz de Souza Santos
Universidade Estadual de Campinas UNICAMP/FEM/DE

Campinas, 2 de Dezembro de 2014.

Agradecimentos

Agradeço ao projeto PEC-PG e ao Cnpq, pelo apoio nestes dois anos de mestrado e pelo auxílio com minha manutenção no Brasil.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo, pela confiança e acompanhamento em minha formação.

A Faculdade de Engenharia da Universidade da República, Uruguai, por minha formação e pela oportunidade de trabalhar como docente e pesquisador.

Ao Dr. Pedro Curto Risso por seu apoio contínuo tanto na parte acadêmica quanto na parte motivacional.

A minha companheira Laura por seu apoio e carinho incondicional.

A meus pais e minha irmã por seu apoio na distância.

A todos os grandes amigos que fiz nestes dois anos.

Resumo

Este trabalho objetivou o desenvolvimento de um modelo simples para a simulação numérica da combustão de uma partícula pequena de bagaço numa fornalha industrial. Com este fim foi feito um estudo das principais etapas na combustão de uma partícula de biomassa: secagem, devolatilização, gaseificação e combustão do carvão. Destacam-se os modelos cinéticos para cada etapa e os mecanismos de transferência de calor por radiação em gases e de massa por convecção. Também foi modelada a trajetória vertical da partícula baseando-se nas forças de empuxo, peso e a força de arrasto com o objetivo de desenvolver uma ferramenta para determinar quais partículas são queimadas em suspensão, quais são queimadas na grelha e quais são arrastradas pelo escoamento de gases.

Para a simulação foi desenvolvido um programa em Fortran 90 onde a resolução numérica das equações diferenciais governantes é feita utilizando o método de Runge-Kutta de quarta ordem. As equações governantes para as taxas de consumo da biomassa são determinadas a partir da cinética das reações e do transporte de massa por convecção. A devolatilização é modelada como uma pirólise cujo mecanismo de reação é modelado por uma equação cinética de primeira ordem baseada nos parâmetros de Arrhenius. A taxa de consumo de carvão é determinada por duas equações cinéticas de primeira ordem baseadas nos parâmetros de Arrhenius que representam a oxidação direta do carbono e a gaseificação do carbono utilizando como reagente o dióxido de carbono. As equações governantes para a temperatura da partícula são determinadas a partir dos balanços de energia para cada etapa.

A validação do modelo foi feita em base a outros modelos apresentados na literatura para partículas menores a 1 mm obtendo-se resultados consistentes. Nos resultados apresentam-se gráficos de massa, raio, composição e temperatura da partícula, fração molar de oxigênio na superfície da partícula, taxa de consumo da biomassa e raio da frente de chama em função do tempo tanto para partículas esféricas como cilíndricas. Também se apresentam gráficas da trajetória e velocidade da partícula variando a forma e tamanho desta e a velocidade do escoamento dos gases dentro da fornalha.

Palavras-chaves: biomassa, combustão, cinética, simulação, caldeiras.

Abstract

The aim of this work is to develop a simple model for the numerical simulation of the combustion of a small particle of bagasse in an industrial furnace. To this end a study of the main stages of the biomass particle combustion was carried out. These stages are: drying, devolatilization, char gasification and char combustion. Kinetics models for each stage and the mechanisms of heat transfer by radiation in gases and convective mass models are presented in details. Also, the vertical trajectory of the particle was modeled based on buoyant force, weight and drag force in order to develop a tool for determine which particles are burned in suspension, which are burned on the grate and which are dragged by the gas flow.

It was developed a program in Fortran 90 where the numerical solution of the governing differential equations is done using a fourth order Runge-Kutta. The governing equations for the biomass consumption rates are determined by kinetics equations and convection mass transport. The devolatilization is modeled as a pyrolysis which reaction mechanism is modeled by a first order kinetic equation based on the Arrhenius parameters. The rate of coal consumption is determined by two first-order kinetics equations based on the Arrhenius parameters that represent the direct char oxidation and char gasification using as reagent carbon dioxide. The governing equations for the particle temperature are determined from the energy balance for each stage.

Model validation is carried out by comparing the predictions with other models taken from the literature for particles smaller than 1 mm giving consistent results. The results are presented plotting the following variables as a function of time: particle mass, ratio, composition and temperature, oxygen concentration on the particle surface, consumption rate of biomass and flame front ratio for both spherical and cylindrical particle. Also, graphics of the particle speed and trajectory are presented, varying particle's shape and size and gas flow velocity of gases inside the furnace.

Keywords: biomass, combustion, kinetic, simulation, boilers.

Lista de Ilustrações

2.1	Esquema funcional de uma caldeira de vapor modelo APU.	5
2.2	TGA bagaço de cana. Velocidade de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10
2.3	DTG bagaço de cana. Velocidade de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10
2.4	Forma da partícula de bagaço utilizada incluindo o diâmetro da partícula, o comprimento menor e maior	13
2.5	Regimes de combustão	24
2.6	Modelo de combustão em etapas sequenciais	34
2.7	Combustão partícula de 1 mm, temperatura reservatório 1223 K: a)Temperaturas biomassa. b)Densidade da biomassa. c)Densidade carvão. d) Fracção de oxigênio.	35
2.8	a)Temperaturas e perdas de massa das partículas de biomassa em função do tempo. b)Temperaturas do gás no reator.	36
2.9	Combustão partícula de biomassa.	37
2.10	Combustão da partícula com vários frentes	38
2.11	Curva de temperatura em função do tempo durante a combustão do carvão de bagaço de cana detetados pelo pirômetro.	40
2.12	Imagens da combustão de uma partícula de bagaço de cana captadas pelo cinematografo.	41
3.1	Diagrama de blocos das etapas	44
3.2	Diagrama das etapas da combustão	44
3.3	Diagrama das força sobre a partícula durante o escoamento	54
4.1	Massa em função do tempo e temperatura em função do tempo, partícula 0.25mm	59
4.2	Massa em função da temperatura, partícula 0.25 mm.	59
4.3	Massa em função do tempo e temperatura em função do tempo, partícula 0.32mm	62
4.4	Massa em função do tempo e temperatura em função do tempo, partícula 0.64mm	62
4.5	Massa em função da temperatura, partícula 0.32 e 0.64 mm.	62
4.6	Massa em função do tempo e temperatura em função do tempo, partícula 1mm	64
4.7	Massa em função da temperatura, partícula 1 mm.	64
4.8	Comparação modelo cinético global versus TGA versus método DAEM	65

4.9	Comparação DTG versus a derivada da massa da partícula sobre a massa inicial da partícula em função do tempo segundo o modelo cinético global e o método DAEM	65
4.10	Temperatura em função do tempo para partículas esféricas e cilíndricas.	68
4.11	Massa em função do tempo para partículas esféricas e cilíndricas.	68
4.12	Massa em função da temperatura para partículas esféricas e cilíndricas.	69
4.13	Taxa de consumo de biomassa em função do tempo, partículas esféricas e cilíndricas	70
4.14	Fração molar de oxigênio em função do tempo na superfície da partícula. Partículas esféricas e cilíndricas.	70
4.15	Raio da frente de chama em função do tempo	70
4.16	Raio da partícula em função do tempo	71
4.17	Composição mássica da partículas em função do tempo em: umidade, voláteis e carbono fixo. Partículas esféricas e cilíndricas de 1mm de diâmetro	71
4.18	Temperatura em função do tempo partículas de 1 mm de diâmetro	72
4.19	Velocidade absoluta da partícula em função do tempo. Partículas 1 mm.	73
4.20	Posição da partícula em função do tempo. Partículas 1 mm.	73
4.21	Composição da biomassa, partícula cilíndrica de 1mm, 1 m/s	74
4.22	Velocidade absoluta da partícula em função do tempo. Partículas 2 mm	75
4.23	Posição da partícula em função do tempo. Partículas 2 mm.	75
4.24	Composição da biomassa, partícula cilíndrica de 2mm, 1 m/s	75
4.25	Temperatura em função do tempo variando o excesso de ar.	76
4.26	Fração molar de oxigênio na superfície em função do tempo.	76
4.27	Taxa de consumo da biomassa em função do tempo variando o excesso de ar. . . .	77
4.28	Raio da frente de chama em função do tempo variando o excesso de ar.	77

Lista de Tabelas

2.1	Análise elementar de diversas biomassas em base seca sem cinzas	8
2.2	Análise imediata de diversas biomassas em base úmida	8
2.3	Porcentagem de celulose, hemicelulose e lignina em base seca de algumas biomassas	9
2.4	Temperaturas características em °C	11
2.5	Temperaturas de ignição de alguns combustíveis	11
2.6	Poder calorífico superior de algumas biomassas (PCS)	12
2.7	Características da partícula de bagaço com umidade em equilíbrio (7,5%)	13
2.8	Porcentagem de erro dos diferentes modelos apresentados por Aboyade et al. (2012)	20
2.9	Parâmetros cinéticos-pirólise de biomassa	21
2.10	Parâmetros cinéticos para os mecanismos de reação dos diferentes grupos funcionais	23
2.11	Reações e parâmetros cinéticos utilizados em distintos modelos	27
2.12	Correlações para determinar a emissividade total para vapor de água	32
2.13	Correlações para determinar a emissividade total para dióxido de carbono	33
3.1	Principais variáveis e parâmetros utilizadas no modelo	43
3.2	Entalpias de formação substâncias puras a 25°C e 1 atm	53
3.3	Correlações na literatura para determinar o coeficiente de arrasto	55
4.1	Parâmetros cinéticos utilizados no modelo	58
4.2	Caracterização da biomassa em base seca	67

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras latinas

A_p	Área projetada da partícula	$[m^2]$
A_s	Área superficial da partícula	$[m^2]$
c_p	Calor específico a pressão constante	$[J/(kg\ K)]$
c_b	Calor específico da biomassa	$[J/(kg\ K)]$
c_{bs}	Calor específico da biomassa seca	$[J/(kg\ K)]$
c_c	Calor específico do carvão	$[J/(kg\ K)]$
$c_{pH_2O(l)}$	Calor específico da água líquida	$[J/(kg\ K)]$
C_D	Coeficiente de arrasto	$[-]$
D_p	Diâmetro da partícula	$[m]$
D	Difusividade mássica	$[m^2/s]$
E_a	Energia de ativação	$[J/kmol]$
E	Energia	$[J]$
F_E	Força de empuxo	$[N]$
F_D	Força de arrasto	$[N]$
g	Aceleração da gravitacional	$[m/s^2]$
h_j	Entalpia espécie j	$[J/kg]$
\bar{h}	Coeficiente de convecção térmica	$[W/(m^2K)]$
\bar{h}_m	Coeficiente de convecção mássica	$[m/s]$
Δh_p^q	Entalpia química necessária para a pirólise	$[J/kg]$
h_v^s	a entalpia sensível dos voláteis por unidade de massa	$[J/kg]$
Δh_v^q	Entalpia química liberada pela combustão dos voláteis	$[J/kg]$
k_T	Condutividade térmica	$[W/(m\ K)]$
k	Coeficiente cinético	$[*]$
$k_{j,i}$	Coeficiente cinético para o componente i na reação j	$[kg/s]$
k_0	Fator de frequência	$[*]$
L	Comprimento da partícula	$[m]$
Le	Número de Lewis: Difusividade térmica/Difusividade mássica	$[-]$
M_i	Massa molecular do componente i	$[kg/kmol]$
\dot{m}_i	Taxa de produção o consumo do componente i	$[kg/s]$
$m_{v,i}$	Massa volatilizada do componente i	$[kg]$

$m_{v,i}^*$	Massa inicial do componente i	[kg]
$\dot{m}_{i,j}$	Taxa de produção o consumo do componente i na reação j	[kg/s]
$m_{i,j}^*$	Massa inicial do componente i que reage na reação j	[kg]
\dot{m}_C	Taxa de consumo de carbono	[kg/s]
\dot{m}_C^c	Taxa de consumo de carbono por combustão	[kg/s]
\dot{m}_C^g	Taxa de consumo de carbono por gaseificação	[kg/s]
n	Exponente equação cinética	[—]
n_i	Relação estequiométrico do componente i	[kmol/kmol]
Nu	Número de Nusselt	[—]
p	Pressão	[Pa]
p_i	Pressão parcial da espécie i	[Pa]
p_{ws}	Pressão parcial de saturação da água	[Pa]
Pr	Número de Prandtl	[—]
Pe	Número de Péclet	[—]
Q	Calor	[J]
\dot{q}_{conv}	Taxa de transferência de calor por convecção	[W]
\dot{q}_{rad}	Taxa de transferência de calor por radiação	[W]
Q_c^c	Calor de reações da combustão do carbono	[J/kg]
Q_c^g	Calor de reações da gaseificação do carbono	[J/kg]
r_j	Taxa de reação da reação j	[*]
r_p	Raio da partícula	[m]
R	Constante universal dos gases	[(J)/(kmol K)]
Re	Número de Reynolds	[—]
Sh	Número de Sherwood	[—]
Sc	Número de Schmidt	[—]
T	Temperatura absoluta	[K]
T_s	Temperatura da superfície	[K]
T_p	Temperatura da partícula	[K]
T_{ref}	Temperatura de referencia	[K]
V_a	Volume de ar real	[m ³]
V_a^o	Volume de ar teórico	[m ³]
X_i	Fração molar da espécie i	[—]

Letras gregas

α_{ar}	Coeficiente de excesso de ar	$[-]$
α	Magnitude relacionada a variação de massa ou volume	$[*]$
α	Absortância	$[-]$
β_j	Coeficiente estequiométrico do CO_2 na reação j	$[kmol/kg]$
β_T	Taxa de aquecimento	$[K/s]$
γ_j	Coeficiente estequiométrico do H_2O na reação j	$[kmol/kg]$
ε_j	Coeficiente estequiométrico do CO na reação j	$[kmol/kg]$
ε	Emissividade	$[-]$
δ_j	Coeficiente estequiométrico do SO_2 ou H_2S na reação j	$[kmol/kg]$
μ_j	Coeficiente estequiométrico do NO_3 , N_2 ou NH_3 na reação j	$[kmol/kg]$
μ	Viscosidade dinâmica	$[kg/(m\ s)]$
ν	Viscosidade cinemática	$[m^2/s]$
ν_{ij}	Coeficiente estequiométrico do componente i na reação j	$[*]$
θ_j	Coeficiente estequiométrico do H_2 na reação j	$[kmol/kg]$
φ_j	Coeficiente estequiométrico do CH_4 na reação j	$[kmol/kg]$
Ω_j	Coeficiente estequiométrico do reagente na reação j	$[kmol/kg]$
ρ_p	Densidade da partícula	$[kg/m^3]$
ρ_i	Densidade da espécie i	$[kg/m^3]$
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$[W/(m^2k^4)]$

[*] depende do modelo e/ou da reação utilizada.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1	Caldeiras de bagaço no setor sucroalcooleiro Brasileiro	4
2.2	Introdução à combustão de biomassa	6
2.3	Características da Biomassa	7
2.3.1	Composição da biomassa	7
2.3.2	Degradação térmica da biomassa. Análise Termogravimétrica	9
2.3.3	Poder Calorífico	12
2.3.4	Granulometria e densidade aparente	12
2.4	Reações químicas envolvidas na combustão de biomassa	14
2.4.1	Principais reações e mecanismos envolvidos na combustão de biomassa . .	15
2.4.2	Cinética das reações baseada nos parâmetros de Arrhenius.	15
2.4.3	Modelos cinéticos para a devolatilização	17
2.4.4	Modelos para a combustão e gaseificação do carvão	24
2.5	Transferência de calor e massa	28
2.5.1	Primeira lei da termodinâmica aplicada à partícula	28
2.5.2	Transferência de calor e massa por convecção	28
2.5.3	Transferência de calor por radiação em gases	31
2.5.4	Transferência de calor e massa no interior da partícula	33
2.6	Modelos e resultados	34
2.6.1	Modelos de etapas sequenciais	34
2.6.2	Modelos de etapas simultâneas com frentes de reação dentro da partícula .	38
2.6.3	Resultados experimentais da combustão de bagaço de cana na literatura . .	39

3	METODOLOGIA	42
3.1	Simulação da combustão da partícula biomassa	42
3.2	Modelo da combustão da partícula de biomassa	43
3.2.1	Secagem	46
3.2.2	Etapa de pirólise e combustão dos voláteis	48
3.2.3	Etapa de combustão do carvão	51
3.2.4	Fluidificação	54
3.3	Lista dos módulos desenvolvidos para o programa	56
4	RESULTADOS	58
4.1	Validação do modelo partícula esférica	59
4.2	Resultados partículas de bagaço: esféricas e cilíndricas	67
4.3	Resultados variando os parâmetros de funcionamento	72
4.3.1	Variando a velocidade absoluta do escoamento de gases na câmara de com- bustão	72
4.3.2	Variando coeficiente de excesso de ar (α)	76
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	78
A	Apêndice: Frações molares das espécies na câmara de combustão, em regime estacio- nário	86
B	Apêndice: Propriedades dos gases	88
C	Apêndice: Método numérico	90

1 INTRODUÇÃO

A geração de energia a partir de biomassa é de interesse mundial já que, utilizada responsavelmente, é uma fonte de energia sustentável e renovável. É possível substituir combustíveis fósseis por combustíveis equivalentes extraídos da biomassa. A *International Energy Agency* (2007) define a biomassa desde o ponto de vista energético como uma fonte de energia solar, a qual é absorvida pelas plantas durante o processo da fotossíntese em que o dióxido de carbono é captado e convertido em matéria vegetal, principalmente sob a forma de celulose, hemicelulose e lignina. O termo biomassa inclui uma gama de materiais orgânicos recentemente produzidos a partir de plantas e animais. A biomassa pode ser recolhida e convertida em bioenergia útil. Ela inclui resíduos de cultivos, florestas e resíduos de madeira, resíduos de processos animais, resíduos sólidos urbanos (excluindo plásticos e componentes não orgânicos), resíduos de processamento de alimentos, cultivos e florestas de curta rotação com fins energéticos.

A biomassa é uma alternativa renovável e sustentável para diversificar a matriz energética em vários países. Para se considerar a biomassa como uma fonte de energia sustentável há de se ter em conta diversos fatores muitas vezes esquecidos na área da engenharia. Do ponto de vista químico a biomassa é uma fonte de energia sustentável se a quantidade de CO_2 gerada nos processos termoquímicos de conversão energética é absorvida pelo cultivo da biomassa. Mas há diversos tipos de biomassas que não se podem utilizar para a produção de energia, tais como as florestas nativas, por razões de conservação da flora e fauna, biodiversidade, gestão do ciclo da água, etc. Com o fim de regular quais biomassas podem ser utilizadas para a produção de energia foi criado "*The Global Bioenergy Partnership*" na reunião do G8 do 2005. Esta associação, em conjunto com o "*Bioenergy Implementing Agreement*" da Agencia Internacional de Energia (IEA) estão encarregadas de estudar o mercado sustentável de bioenergia para determinar os critérios de sustentabilidade (FAAIJ et al., 2012).

No Brasil, segundo a Agencia Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), a capacidade de geração de energia elétrica instalada em base ao ano 2014 é de 135.770,6 MW. Desta geração destaca-se que 63,75 % corresponde a usinas hidroelétrica, 9,23 % gás natural, 8,41 % da biomassa, 5,60 % derivados do petróleo, 2,50 % carvão mineral. Dentro da geração a partir de biomassa, incluindo

tanto a autoprodução de energia quanto a comercialização do excedente, o bagaço de cana é a maior fonte de energia no Brasil com 378 usinas e capacidade total de 9.339 MW o que representa 6,88 % da matriz total, seguido pelo licor negro que representa 1,12 %, a madeira 0,32 %, o biogás 0,06 % e a casca de arroz 0,03 %.

A biomassa, através das diversas tecnologias, pode ser transformada em combustíveis sólidos (chips, briquetes, pellets), combustíveis líquidos (metanol, etanol, biodiesel, bio-óleo), combustíveis gasosos (gás sintético, biogás, hidrogênio), calor direto ou eletricidade. Dentro dos processos termoquímicos para transformar a energia destaca-se a gaseificação, pirólise e combustão direta. De forma geral podem-se definir: a combustão como uma série de reações a temperaturas elevadas e excesso de oxigênio; a gaseificação como uma série de reações químicas na deficiência de oxigênio e a pirólise como uma série de reações termoquímicas e processos físicos que tem lugar a temperaturas menores na ausência de oxigênio (BASU, 2010). As grandes diferenças estão nas temperaturas e nas concentrações de oxigênio presente nas reações. Neste estudo centraremos a atenção no processo de combustão de biomassa, porém a gaseificação e a pirólise são parte da mesma. Devido à grande quantidade de voláteis presentes na biomassa (60-85 % em base seca), as velocidades das reações e a velocidade de difusão do oxigênio, a combustão da biomassa pode-se modelar a partir das seguintes etapas: secagem, aquecimento, pirólise e combustão simultânea dos voláteis, gaseificação e combustão simultânea dos gases e do carvão (MA et al, 2007; SAASTAMOINEN et al, 2010; HASELI et al., 2011). As diferentes etapas serão controladas pela cinética das reações, pela transferência de massa e de calor.

O entendimento da combustão das partículas é importante para entender os fenômenos que ocorrem dentro de uma caldeira industrial de biomassa. A grande maioria das caldeiras de bagaço utilizadas na indústria sucroalcooleira brasileira utilizam grelhas basculantes ou grelhas refrigeradas à água tipo "*pin-hole*". O bagaço é aspergido para o interior da fornalha por meios mecânicos ou por gravidade e usualmente com auxílio de jatos de ar para distribuição do bagaço. Ao entrar em contato com os gases quentes da câmara de combustão, inicia-se o processo de combustão da partícula com a secagem, devolatilização e combustão do carbono fixo. As partículas de menor tamanho são arrastadas pelo gás e todo o processo de combustão ocorre em suspensão. As partículas maiores caem sobre o leito na grelha, e o processo de combustão se dá em leito fixo.

Objetivo

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um modelo simples para a simulação numérica da combustão de uma partícula pequena de bagaço numa fornalha industrial, a fim de:

- determinar o estado da partícula para cada instante e o tempo consumido em cada etapa da combustão.
- determinar quais tamanhos de partícula são queimados totalmente em suspensão e quais caem sobre a grelha e em que estados chegam à grelha, utilizando dados experimentais de tamanho e forma de partícula.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Primeiro apresenta-se uma breve introdução das caldeiras de bagaço utilizadas no setor sucroalcooleiro brasileiro. Em seguida uma introdução das diferentes etapas da combustão de uma partícula de biomassa. Posteriormente estudaram-se as principais características das biomassas. Estas características são as que diferenciam a biomassa dos combustíveis convencionais, e determinam quais são as principais etapas da combustão. Em seguida apresenta-se uma revisão teórica das principais reações e mecanismos envolvidos na combustão de uma partícula de biomassa analisando os diferentes modelos cinéticos apresentados na literatura para a etapa de devolatilização e combustão. Após apresenta-se o equacionamento utilizado para a transferência de calor e massa. Finalmente se apresenta uma revisão de alguns artigos nos quais se podem encontrar diferentes modelos para a combustão de uma partícula de biomassa, incluindo em todas as seções resultados obtidos da literatura.

2.1 Caldeiras de bagaço no setor sucroalcooleiro Brasileiro

A indústria sucroalcooleira brasileira têm tido um rápido desenvolvimento nos últimos 20 anos favorecida pelas políticas para geração de energia. As caldeiras de vapor tem evoluído desde velhas caldeiras multi-passes com três tubulões até caldeiras de alta eficiência de um passe em gases com um ou dois tubulões (SÁNCHEZ-PRIETO e BARATA, 2006). Recentemente, estão sendo fabricadas caldeiras de bagaço com capacidades de produção de vapor entre 40-300 toneladas/hora, pressões de vapor entre 2-10 MPa e temperaturas entre 300-500 °C (SOSA ARNAO, 2007). Dentro dos principais fornecedores de caldeiras para a indústria sucroalcooleira brasileira destacam-se: Dedini, Sermateq, Equipalcool e Caldema.

Segundo *Lora e Zampieri (2008)* as fornalhas podem se classificar a partir de dois critérios. Segundo o modo de combustão em: fornalhas de queima em leito fixo, leitos fluidizados ou fornalhas de queima em suspensão. Nestas últimas o combustível é queimado em todo o volume da câmara de combustão. Segundo as características construtivas: fornalhas celulares, fornalhas de grelha estacionária, fornalhas de grelha móvel, fornalha ciclônica, fornalha de leito fluidizado e fornalha de queima em suspensão. A seleção do tipo de fornalha a ser utilizada para uma deter-

minada aplicação industrial deve levar em conta o tipo e grau de preparação prevista da biomassa, quantidade e parâmetros (pressão e temperatura) do vapor a ser produzido e disponibilidade de capital. Na Figura 2.1 apresenta-se um diagrama funcional de uma caldeira de vapor para biomassa com os principais componentes da mesma.

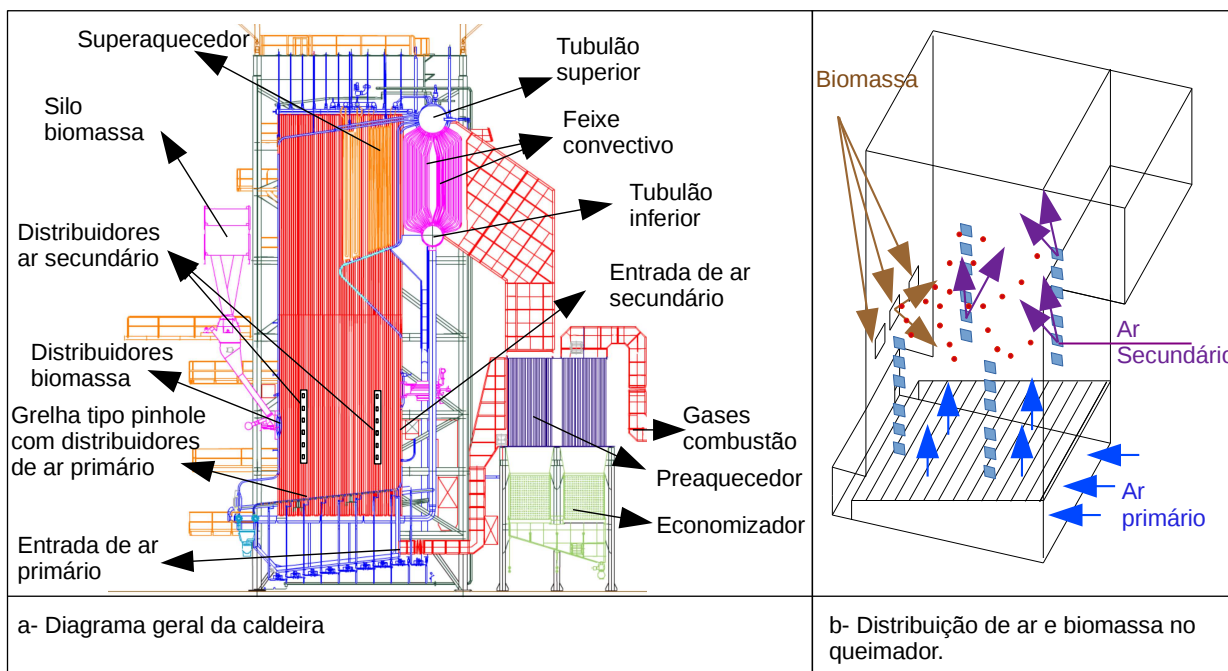


Figura 2.1: Esquema funcional de uma caldeira de vapor modelo APU.

Fonte: Elaboração própria em base ao plano apresentado por Caldema equipamentos industriais Ltda para uma caldeira do tipo APU e aos esquemas de caldeiras apresentados por *Lora e Zampieri (2008)*.

Inicialmente as caldeiras de bagaço apresentavam queima em pilha o que representava grandes quantidades de bagaço não queimado sendo retirado da caldeira. Consequentemente os sistemas foram evoluindo à queima em suspensão com uma fração sendo queimada na grelha. Isto foi possível devido à injeção de ar aquecido secundário como se observa na Figura 2.1 (SOSA AR-NAO, 2007). Dentre os tipos de grelha destacam-se as grelhas basculantes (as mais tradicionais), grelhas rotativas e grelhas inclinadas resfriadas tipo *pin-hole*. As grelhas rotativas são recomendadas quando o teor de cinzas no combustível é alto exigindo a movimentação contínua da grelha. As de tipo *pin-hole* são recomendadas para combustíveis com baixo teor de cinzas, sendo uma boa alternativa para Centrais Termoeletricas à bagaço de cana. Também permite altas temperaturas de ar de combustão, adequadas à queima de biomassa com alto teor de umidade (CALDEMA, 2014).

Os distribuidores de bagaço podem ser mecânicos, pneumáticos ou combinados. Os distribuidores pneumáticos injetam o bagaço com auxílio de ar.

Na Figura 2.1b pode-se observar um esquema das entradas de ar e biomassa: distribuidores de biomassa na parede de trás, distribuidores de ar primário na grelha e distribuidores de ar secundário nas paredes laterais. Um dos parâmetros mais importantes a ter em conta é o coeficiente de excesso de ar (α) definido como a relação entre o volume de ar real (V_a) e o teórico (V_a^o) necessário para a combustão. Segundo *Teixeira e Lora (2004)* o coeficiente de excesso de ar varia entre 1.3 e 1.7 numa caldeira de bagaço industrial.

$$\alpha_{ar} = \frac{V_a}{V_a^o} \quad (2.1)$$

Para uma análise mais detalhada dos diferentes componentes de uma caldeira de bagaço recomenda-se *Lora e Zampieri (2008)* e a tese de doutorado de Sosa Arnao (2007).

2.2 Introdução à combustão de biomassa

A combustão de biomassa envolve tanto etapas com reações de combustão direta, quanto etapas com reações que não são consideradas diretamente combustão. Dentro destas etapas encontramos processos termoquímicos como a pirólise e a gaseificação. Em consequência para definir a combustão de uma biomassa resulta indispensável a definição prévia do que se considera combustão, pirólise e gaseificação. Em nosso contexto, definiremos a combustão como uma oxidação rápida de uma sustância denominada combustível na qual há liberação de calor na presença de uma chama (baseada nas definições apresentadas por *Turns, (2000)*, e *Brizuela e Romano, (2003)*. *Glassman e Yetter (2008)* definem a gasificação como uma oxidação de sólidos carbonosos, rica em combustível, tendo como principais produtos combustíveis gasosos como metano, hidrogênio e monóxido de carbono. *Basu (2010)* descreve a pirólise de biomassa como a decomposição termoquímica da biomassa na ausência de oxigênio numa faixa específica de temperaturas (300 a 650°C), conhecida como a temperatura de pirólise, e mantida por um tempo específico. Numa primeira etapa da pirólise os produtos obtidos são gases condensáveis e carvão, seguida por uma decomposição secundária, gerando como produtos gases não condensáveis (CO , CO_2 , H_2 , e CH_4),

líquido, e carvão. Os mecanismos das reações serão descritos com maior profundidade na seção dedicada às reações químicas envolvidas na combustão de biomassa.

A combustão de uma biomassa está determinada basicamente por três etapas no tempo: secagem, devolatilização e combustão simultânea dos voláteis, gaseificação e combustão simultânea do material carbonoso e dos gases. A devolatilização ocorre por pirólise enquanto que a combustão do carbono pode ocorrer a partir de dois fenômenos que podem ser simultâneos: gaseificação e combustão direta do carvão. Nos modelos que consideraremos da literatura, a etapa dominante é a etapa de pirólise (MA et al, 2007; SAASTAMOINEN et al, 2010; HASELI et al., 2011, MEHRABIAN et al, 2014). Estes modelos serão analisados nas seções seguintes.

2.3 Características da Biomassa

Antes de entrar diretamente na combustão da biomassa, apresentaremos as principais características desta como combustível. Pretende-se mostrar as características fundamentais para o entendimento das diferentes etapas da combustão, visando facilitar o entendimento dos mecanismos de decomposição termoquímica que se apresentam nas seções seguintes.

2.3.1 Composição da biomassa

Em termos gerais uma biomassa é composta por materiais orgânicos como polímeros orgânicos, gorduras e proteínas, conjuntamente com pequenas quantidades de materiais inorgânicos como sódio, fosforo, cálcio, ferro, etc. De forma mais particular, existem três maneiras de apresentar a composição das biomassas que aportam características diferentes na hora de estudar a decomposição termoquímica destas: análise elementar, análise imediata e composição em celulose, hemicelulose e lignina.

A análise elementar permite determinar as frações mássicas dos componentes orgânicos da biomassa: carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio como se pode observar na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Análise elementar de diversas biomassas em base seca sem cinzas

Biomassa	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Fonte
Abeto	49,50	6,10	44,35	0,05	-	Mehrabian et al.(2014)
Bagaço cana	42,61	5,92	50,72	0,63	0,12	Bizzo et al.(2014)
Bagaço cana	50,50	6,30	43,19	0,01	-	Woodfield et al.(2000)
Bagaço cana	46,34	5,96	47,42	0,21	0,07	Mortari et al. (2011)
Bagaço cana	46,19	6,29	45,74	1,78	-	Munir et al. (2009)
Bagaço cana	43,82	6,91	47,31	1,96	-	Munir et al. (2009)
Bagaço cana	50,30	6,30	43,03	0,30	0,07	Aboyade et al. (2011)
Cypres	55,22	6,53	38,25	0,00	0,00	McKendry (2002)
Espigas de milho	49,00	6,00	44,62	0,30	0,08	Aboyade et al. (2011)
Eucalipto	44,00	5,50	50,17	0,33	-	Grotkjaer et al (2003)
Madeira	51,27	6,47	42,26	-	-	Gasparovic et al (2012)
Madeira	52,12	6,36	41,42	0,00	0,10	McKendry (2002)
Madeira de álamo	46,25	5,73	48,26	0,22	0,13	Grotkjaer et al (2003)
Palha cana	42,50	6,02	50,64	0,60	0,24	Bizzo et al.(2014)
palha de arroz	41,40	5,00	39,90	0,70	0,10	McKendry (2002)
Palha de trigo	48,51	6,50	44,09	0,74	0,15	Grotkjaer et al (2003)
Talo algodão	49,60	4,83	44,36	1,21	-	Munir et al. (2009)

A análise imediata permite a determinação da composição da biomassa em umidade, quantidade de voláteis, cinzas e carbono fixo. A umidade da biomassa marca o processo de secagem a qual é considerada a primeira etapa na combustão de uma partícula de biomassa. A quantidade de voláteis e de carbono fixo são dois parâmetros importantes na combustão de uma biomassa já que vão determinar a diferença entre a etapa de pirólise e a etapa de combustão do carvão. Como pode-se observar na Tabela 2.2 a quantidade de voláteis nas biomassas é muito maior que a quantidade de carbono fixo.

Tabela 2.2: Análise imediata de diversas biomassas em base úmida

Biomassa	Cinzas(%)	Voláteis(%)	Carbono fixo(%)	Fonte
Bagaço cana	2,96	90,07	6,97	Bizzo et al.(2014)
Bagaço cana	5,20	81,50	13,30	Munir et al. (2009)
Bagaço cana	12,60	71,60	15,80	Munir et al. (2009)
Bagaço cana	5,30	76,90	17,80	Aboyade et al. (2011)
Espigas de milho	3,10	80,20	16,70	Aboyade et al. (2011)
Eucalipto	13,30	64,00	21,00	Grotkjaer et al (2003)
Madeira	5,93	69,29	24,78	Gasparovic et al (2012)
Madeira	1,00	82,00	17,00	McKendry (2002)
Madeira de álamo	6,80	75,00	17,00	Grotkjaer et al (2003)
Palha cana	7,50	82,25	10,10	Bizzo et al.(2014)
palha de trigo	4,76	70,24	25,00	McKendry (2002)
Palha de trigo	6,20	72,00	19,00	Grotkjaer et al (2003)
Talo algodão	5,10	76,10	18,80	Munir et al. (2009)

Finalmente interessa conhecer a composição da biomassa em celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas (Tabela 2.3). A celulose é uma cadeia polimérica longa com uma estrutura forte e resistente a hidrólise. Apresenta uma estrutura cristalina com centenas de monômeros que pode-se representar pela equação genérica ($C_6H_{10}O_5$) (BASU, 2010). A hemicelulose apresenta uma estrutura fraca, amorfa e aleatória. É um grupo de hidratos de carbono com uma estrutura de cadeia ramificada, um menor grau de polimerização e pode ser representada pela fórmula genérica ($C_5H_8O_4$). A celulose e hemicelulose são as fontes principais de voláteis onde a celulose é a principal fonte de gases condensáveis, enquanto a hemicelulose produz maiores quantidades de gases não condensáveis e menos carvão. A lignina, devido a seu conteúdo de aromáticos tem uma degradação mais lenta produzindo uma maior contribuição a matriz carbonosa. Em geral a pirólise da hemicelulose e a lignina são exotérmicos enquanto a pirólise da celulose é endotérmica a baixas temperaturas (<400-450°), e se torna exotérmica a temperatura maiores (BASU, 2010).

Tabela 2.3: Porcentagem de celulose, hemicelulose e lignina em base seca de algumas biomassas

Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos e outros	Fonte
Biomassas em geral	40-60	20-40	10-25	-	Yang et al. (2007)
Bagaço	42,2	23,8	22,4	11,6	Aboyade et al. (2012)
Bagaço 44-3098	38,7	27,1	21,6	12,6	White et al. (2011)
Bagaço Badilla	28,2	22,2	24,4	25,2	White et al. (2011)
Bagaço PO3 2878	45,3	24,1	22,1	8,5	White et al. (2011)
Bagaço de cana	35,31	24,01	22,85	17,83	Bizzo et al. (2014)
Palha de cana	36,68	28,57	20,45	14,3	Bizzo et al. (2014)
Espigas de milho	45,9	38,1	16,7	9,5	Aboyade et al. (2012)
Madeira	25-35	40-44	20-32	-	Basu (2010)

2.3.2 Degradação térmica da biomassa. Análise Termogravimétrica

Análise Termogravimétrica (TGA): É um processo no qual se obtém a evolução da perda de massa de uma amostra submetida a um aquecimento controlado. Neste processo, uma quantidade conhecida de material é colocada num forno com atmosfera controlada e com uma curva de temperatura determinada. A perda de peso da amostra é registrada como uma função da temperatura. Da TGA utiliza-se principalmente o diagrama obtido da derivada da perda de massa normalizada em função da temperatura, o qual é denominado como DTG. Define-se a massa normalizada como a razão da massa da partícula nesse instante e a massa inicial da amostra. Nas Figuras 2.2 e 2.3 se

apresentam TGA e DTG para uma amostra de bagaço de cana apresentada por *Bizzo et al.*(2014).

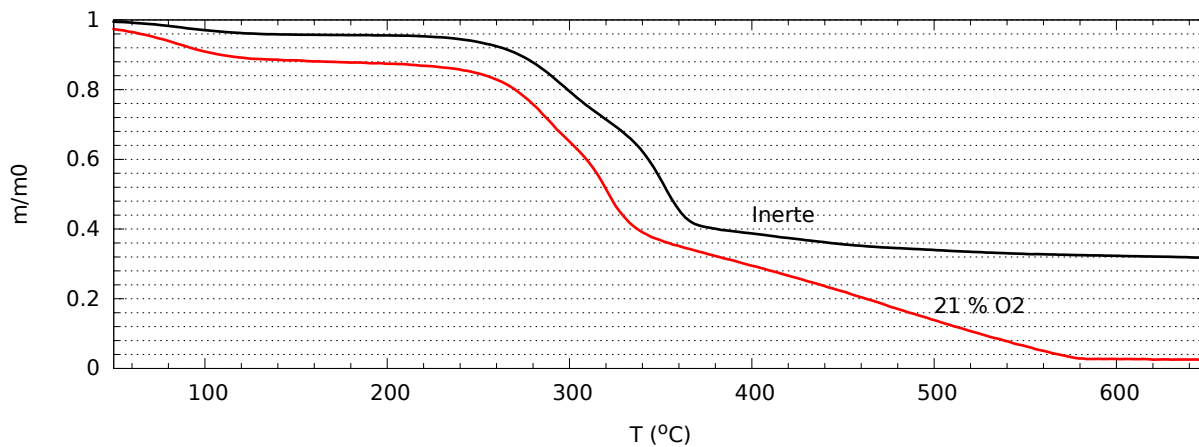


Figura 2.2: TGA bagaço de cana em atmosfera inerte e oxidante. Velocidade de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
Fonte: *Bizzo et al.*(2014)

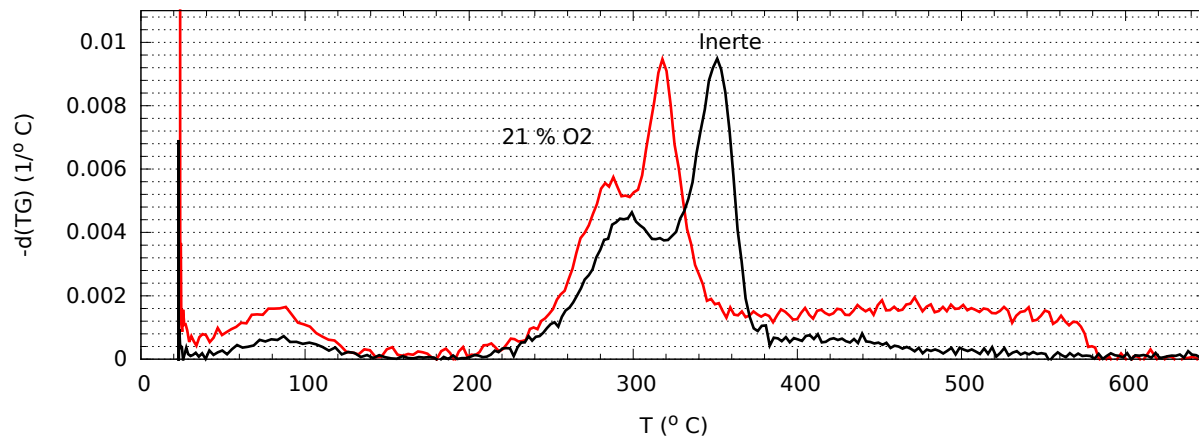


Figura 2.3: DTG bagaço de cana em atmosfera inerte e oxidante. Velocidade de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
Fonte: *Bizzo et al.*(2014)

O método é utilizado para analisar a estabilidade térmica da amostra, a velocidade de decomposição, o efeito de vários gases sobre a decomposição da amostra, reações possíveis de adsorção e desprendimento, determinar a cinética das reações e temperaturas características das etapas de decomposição e reações. Também é possível determinar a umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo da amostra.

No diagrama TGA da Figura 2.2 pode-se observar diferenças nas derivadas quando a amostra é aquecida em atmosfera oxidante ($21\% \text{O}_2$) e em atmosfera inerte. Neste diagrama resulta mais visualizar os fenômenos que ocorrem, porém no diagrama DTG da Figura 2.3 observa-se as mudanças a partir dos picos na curva. O primeiro pico na faixa de temperaturas de $60\text{--}100^{\circ}\text{C}$ corresponde

a secagem da biomassa, o segundo pico na faixa de 260-300 °C na atmosfera oxidante e na faixa de 280-320 °C na atmosfera inerte é atribuído a degradação da hemicelulose, o terceiro na faixa de 300-340 °C na atmosfera oxidante e 340-380 na atmosfera inerte é atribuído à decomposição da celulose (YANG et al., 2007, MUNIR et al., 2009, GASPAROVIC et al., 2012, ABOYADE et al., 2012). No DTG oxidante também se observa um quarto pico onde ocorre a combustão do carvão que não volatilizou. Na Tabela 2.4 apresentam-se resultados da literatura.

Tabela 2.4: Temperaturas características em °C

Biomassa	Atmosfera	Hemicelulose			Celulose			Lignina		Fonte
		Tini	Tpico	Tfim	Tini	Tpico	Tfim	Tini	Tfim	
Hemicelulose	Inerte	230	268	315	-	-	-	-	-	Yang et al. 2007
Celulose	Inerte	-	-	-	315	355	400	-	-	Yang et al. 2007
Lignina	Inerte	-	-	-	-	-	-	100	900	Yang et al. 2007
Madeira	Inerte	190	290	380	250	350	380	190	500	Gasparovic et al. 2012
Bagaço	Inerte	220	-	360	300	-	400	200	500	Aboyade et al. 2012
Talo algodão	Inerte	200	-	-	-	334	425	-	-	Munir et al. 2009
	Oxidante	228	-	-	-	283	327	-	-	
Bagaço	Inerte	216	-	-	-	355	455	-	-	Munir et al. 2009
	Oxidante	226	-	-	-	304	350	-	-	
Bagaço	Inerte	214	-	-	-	346	424	-	-	Munir et al. 2009
	Oxidante	247	-	-	-	312	357	-	-	

As reações ocorrem a temperaturas menores em atmosfera oxidante o que indica que as reações de oxidação dos voláteis estão gerando um aquecimento adicional. Segundo Grotkjaer et al.(2002) a partir destas diferenças pode-se determinar a temperatura na qual começa a combustão dos voláteis a qual definiremos como temperatura de ignição. Comparando os DTG observa-se, após a secagem, um afastamento nas curvas no intervalo de 240 a 260 °C. Na Tabela 2.5 apresentam-se as temperaturas de ignição para diferentes combustíveis.

Tabela 2.5: Temperaturas de ignição de alguns combustíveis

Combustível	Temperatura de ignição(°C)	Fonte
Palha de trigo	220,0	Grotkjaer et al. (2003)
Madeira de álamo	235,0	Grotkjaer et al. (2003)
Eucalipto	285,0	Grotkjaer et al. (2003)
Bagaço	256,5	Mortari et al. (2011)
Carvão puro	427,0	Mortari et al. (2011)
Carvão/Bagaço (50/50)	275,5	Mortari et al. (2011)
Carvão/Bagaço (75/25)	275,5	Mortari et al. (2011)

A partir das análises térmicas também se pode determinar os parâmetros cinéticos para a devolatilização da biomassa. Aprofundaremos a análise dos parâmetros cinéticos nas seções de cinética das reações.

2.3.3 Poder Calorífico

O poder calorífico é importante para determinar a quantidade de calor liberada pelo material. O poder calorífico superior (PCS) é definido como a quantidade de calor liberado por unidade de massa ou volume de combustível quando é queimado completamente e a temperatura dos produtos é levada à temperatura dos reagentes e a água nos produtos condensa totalmente. A Tabela 2.6 apresenta os poderes caloríficos para diferentes biomassas.

Tabela 2.6: Poder calorífico superior de algumas biomassas (PCS)

Biomassa	PCS(MJ/kg)	Fonte
Bagaço cana	17,72	Bizzo et al.(2014)
Bagaço cana	19,55	Woodfield et al.(2000)
Bagaço cana	17,7	Munir et al. (2009)
Bagaço cana	15,9	Munir et al. (2009)
Bagaço cana	17,5	Aboyade et al. (2011)
Espigas de milho	17,2	Aboyade et al. (2011)
Madeira	19,78	Gasparovic et al (2012)
Madeira	18,6	McKendry (2002)
Palha cana	17,1	Bizzo et al.(2014)
palha de trigo	17,3	McKendry (2002)
Talo algodão	17,4	Munir et al. (2009)

2.3.4 Granulometria e densidade aparente

A forma da partícula influi tanto na fluidificação da partícula quanto nos modelos de transferência de calor e massa utilizados. Lenço (2010) estudou a morfologia das partículas de bagaço de cana mostrando que o bagaço é formado por fibras, em formato de bastonetes, e medula, de forma mais arredondada. A granulometria foi determinada a partir de um elutriador sedimentador variando as velocidades do escoamento de ar. Logo as amostras foram digitalizadas em um escâner e através do software Image Tools foram determinadas algumas dimensões características: área

ocupada pela partícula, comprimento maior e comprimento menor (Figura 2.4). Para as partículas em forma de bastão, as quais são modeladas como cilíndricas, o comprimento menor é selecionado como o diâmetro da partícula e o comprimento maior como o comprimento da partícula. A área maior da partícula é necessária para determinar o coeficiente de arrasto na fluidificação.

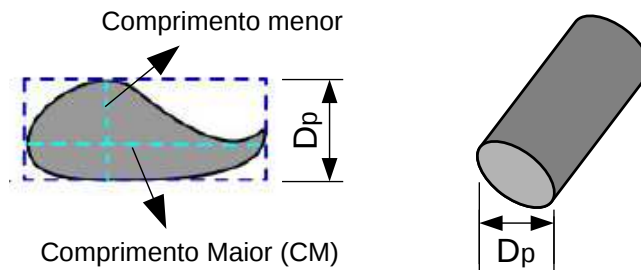


Figura 2.4: Forma da partícula de bagaço utilizada incluindo o diâmetro da partícula, o comprimento menor e maior

A densidade aparente da partícula é a razão entre a massa da partícula e o volume da partícula incluindo os poros e vazios que esta tem. Lenço (2010) determinou a densidade aparente mediante picnometria utilizando como fluido de trabalho n-heptano. Na Tabela 2.7 se apresentam as dimensões e densidades determinadas por Lenço (2010).

Tabela 2.7: Características da partícula de bagaço com umidade em equilíbrio (7,5%)

Velocidades de separação (m/s)	Porcentagem de massa	Área da partícula (mm ²)	Maior comp. (mm)	Menor comp. (mm)	Densidade aparente (kg/m ³)
0,504	14,8	0,19	0,54	0,28	503,04
0,710	9,9	2,27	2,57	0,90	259,57
1,062	17,7	7,65	6,18	1,75	185,02
1,578	21,3	8,77	6,96	1,78	217,81
1,936	10,9	21,46	11,66	2,98	225,82
2,277	6,1	33,81	14,46	4,05	239,55
> 2,277	19,3	59,48	17,21	4,09	429,15

Fonte: Lenço (2010).

A continuação apresenta-se umas correlações que satisfazem as médias dos resultados obtidos por Lenço (2010). D_p representa o diâmetro e L o comprimento da partícula em m , A_p a área projetada da partícula em m^2 e ρ_p a densidade média aparente da partícula em kg/m^3 .

$$L = 3,827 D_p - 0,414 \times 10^{-3} \quad (2.2)$$

$$A_p = -105,9 \times 10^3 D_p^4 + 480,2 D_p^3 + 1,6246 D_p^2 + 0,9941 \times 10^{-3} D_p - 0,2173 \times 10^{-6} \quad (2.3)$$

$$\rho_p = -21,135 (1000 D_p)^3 + 205,37 (1000 D_p)^2 - 556,59 (1000 D_p) + 632,09 \quad (2.4)$$

A equação (2.2) apresenta um erro médio quadrático RMS de 1%, a equação (2.3) um RMS de 0,04 % e a equação (2.4) um RMS de 1,5% respeito à média dos resultados experimentais de Lenço (2010).

2.4 Reações químicas envolvidas na combustão de biomassa

O conjunto de reações que ocorrem na combustão de uma partícula de biomassa se podem classificar em:

- Reações homogêneas: reações gás-gás
- Reações heterogêneas: reações gás-sólido.

Os fenômenos termoquímicos como combustão, gaseificação e pirólise, envolvem uma grande quantidade de fenômenos combinados tais como reações químicas homogêneas e heterogêneas, transferência de calor, massa e momento. (LEVENSPIEL, 1986; DE SOUZA-SANTOS, 2004). As reações entre duas espécies químicas estáveis são uma complexa combinação de muitas reações elementares. A sequência destas reações é definida como mecanismos de reações (DE SOUZA-SANTOS, 2004).

A taxa de produção e consumo de cada componente i de uma reação química está descrito pela seguinte equação:

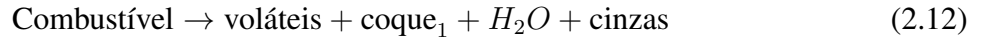
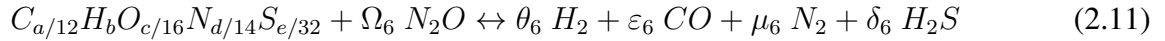
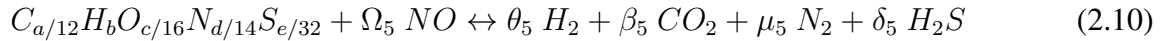
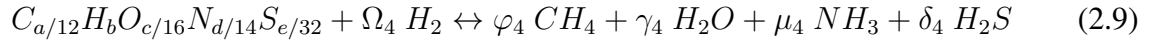
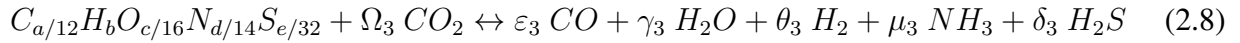
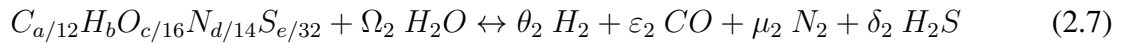
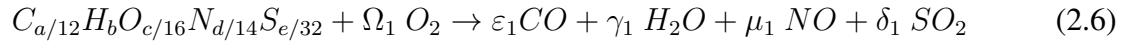
$$\dot{m}_i = M_i \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (2.5)$$

Onde ν_{ij} é o coeficiente estequiométrico, sendo positivo se o componente i é produzido e negativo se é consumido. A somatória inclui todas as reações que envolvem a espécie i . A taxa de reação r_j é determinada pela cinética de cada reação dependendo tanto da temperatura e concentração dos componentes químicos quanto das resistências de transferência de calor e massa (DE SOUZA-SANTOS, 2004).

A seguir apresentam-se as principais reações e mecanismos de reação encontrados na literatura e em seguida uma análise de diferentes modelos cinéticos.

2.4.1 Principais reações e mecanismos envolvidos na combustão de biomassa

A seguir apresenta-se um conjunto de reações gerais para descrever os fenômenos que ocorrem na gaseificação de materiais carbonosos adaptadas das apresentadas por *de Souza-Santos (2004)*. Estas reações são um conjunto de mecanismos de reação que incluem uma grande quantidade de reações elementares.



No capítulo 3 do *Glassman e Yetter (2008)* apresentam-se mecanismos para hidrocarbonetos, aldeídos, hidrogênio e monóxido de carbono. No capítulo 8 apresentam mecanismos para a formação de poluentes tais como NO_x e os SO_x . No apêndice C *Glassman e Yetter (2008)* apresentam um conjunto de mecanismos com seus respectivos parâmetros cinéticos.

2.4.2 Cinética das reações baseada nos parâmetros de Arrhenius.

Segundo *Levenspiel (1986)* a cinética química é o estudo da velocidade das reações, considerando os fatores dos quais depende cada reação. Permite entender a natureza dos sistemas de reações, como se formam e quebram os enlaces químicos, estimar suas energias e estabilidades. A partir da equação (2.15) define-se a velocidade de reação r_A de um componente A para uma reação

homogênea (única fase uniforme em temperatura pressão e composição) com duas moléculas reagindo. A velocidade é positiva se A aparece como produto, e negativa se A é um reagente que está sendo consumido.

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{(\text{moles de A por reação})}{(\text{unidade de volume}) (\text{unidade de tempo})} \quad (2.15)$$

Nas reações homogêneas, a velocidade de reação não é influenciada pela forma do reservatório, nem pelas propriedades das superfícies dos sólidos em contato com a fase. Por tanto a velocidade de reação depende somente da temperatura, pressão e composição. Se considerarmos o sistema em quase equilíbrio as propriedades não são independentes podendo-se escrever a equação (2.15) em função da temperatura e da composição segundo a equação (2.16) (LEVENSPIEL, 1986).

$$r_A = f_1 (\text{temperatura}) f_2 (\text{composição}) \quad (2.16)$$

Para muitos tipos de reações a função dependente da temperatura pode-se ajustar por uma função k com a forma da equação de Arrhenius da seguinte maneira:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Onde o k_0 é o fator de frequência das colisões ou fator pre-exponencial, E_a é a energia de ativação da reação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta em Kelvin. A maioria das reações na literatura são apresentadas com a forma da equação (2.17), porém há reações tais como as reações de recombinação e reações com radicais livres de baixa energia de ativação que necessitam uma expressão que tenha em conta a variação da taxa de reação em função da temperatura (GLASSMAN e YETTER, 2008):

$$k = k_0 T^a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.18)$$

Substituindo na equação (2.16) obtemos a seguinte equação para a velocidade de reação:

$$r_A = k f_2 (\text{composição}) \quad (2.19)$$

Finalmente a velocidade de reação para uma magnitude α , relacionada a variação de massa ou volume do reagente, fica da seguinte maneira:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 T^a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.20)$$

Onde $f(\alpha)$ é uma função matemática que depende do modelo cinético. *Elder (1996)* apresenta algumas das formas que esta função pode tomar:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.21)$$

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (2.22)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1-1/n} \quad (2.23)$$

$$f(\alpha) = -1/\ln(1 - \alpha) \quad (2.24)$$

2.4.3 Modelos cinéticos para a devolatilização

Modelo básico

Na maioria dos modelos para a devolatilização de biomassa utiliza-se a seguinte forma da equação para uma reação i :

$$\frac{dm_{v,i}}{dt} = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) (m_{v,i}^* - m_{v,i})^n \quad (2.25)$$

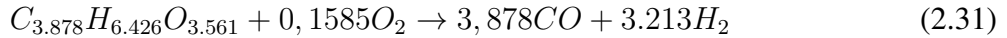
Onde $m_{v,i}$ é a massa já devolatilizada do componente i , $m_{v,i}^*$ a massa original do componente i , $k_{0,i}$ o fator pre-exponencial para a reação, $E_{a,i}$ a energia de ativação da reação, T é a temperatura em Kelvin e R a constante universal dos gases.

Alguns autores modelam a cinética do conjunto das reações envolvidas na combustão, pirólise ou gaseificação como uma única reação do tipo da equação (2.25), outros utilizam N reações em paralelo e/ou série para modelar os processos termoquímicos. Para biomassa, destacam-se aqueles modelos que consideram a decomposição da biomassa como a decomposição paralela da hemicelulose, celulose, lignina e extrativos. Esta metodologia pode-se observar em trabalhos como os de *Mehrabian et al. (2014)* e *Aboyade et al.(2012)*. A equação (2.26) representa os modelos

com N reações em paralelo.

$$\frac{dm_v}{dt} = \sum_{i=1}^N k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{a_i}}{RT}\right) (m_{v,i}^* - m_{v,i})^n \quad (2.26)$$

Outros autores como *Sadhukhan et al. (2008)* dividem as reações em duas reações primárias simultâneas e uma reação secundária. As primárias determinam a decomposição da biomassa em gases pesados (R1) e gases leves (R2), e a secundária (R3) determina a formação de gases secundários tanto leves quanto pesados. *Woodfield et al. (2000)* divide em duas reações: produção de gases leves (V1), produção de gases pesados (V2). *Haseli et al (2011)* considera as seguintes reações após a pirólise primária:



Onde H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , H_2 representam os gases leves, e $C_xH_yO_z$ representa os gases pesados a partir de sua composição elementar.

Na Tabela 2.9 apresentam-se parâmetros cinéticos para os diferentes modelos baseados tanto em uma ou várias reações em paralelo.

Modelo de Energia de Ativação Distribuída (DAEM)

Como já mostramos anteriormente reações complexas como a combustão não pode ser bem modelada por uma única reação. Uma das opções é considerar um grande número de reações simples simultâneas de primeira ordem. Para isto assumiremos que o fator pre-exponencial é constante e a energia de ativação do conjunto das reações segue uma distribuição de probabilidade $F(E_a)$. Para a dedução deste modelo nos baseamos nos trabalhos apresentados por *Please et al. (2002)*, *McGuines et al. (1999)* e *Gasparoviv et al. (2012)*

Uma reação individual i é caracterizada por um coeficiente pre-exponencial e por uma energia de ativação. A decomposição térmica para uma reação particular pode-se obter integrando a equação (2.25) com expoente $n = 1$.

$$\frac{m_{v,i}^* - m_{v,i}}{m_{v,i}^*} = \exp \left[- \int_0^t k_{0i} \exp \left(- \frac{E_{a_i}}{RT} \right) dt \right] \quad (2.32)$$

Considerando o número total de reações simultâneas e a distribuição de energias de ativação, $F(E_a)$, obtemos a seguinte equação:

$$\frac{m_v^* - m_v}{m_v^*} = \int_0^\infty \exp \left[-k_0 \int_0^t \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) dt \right] F(E_a) dE_a \quad (2.33)$$

Para avaliar o conjunto de reações a energia de ativação é modelada como uma distribuição Gaussiana com média E_{a_0} e variância σ .

$$F(E_a) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left(- \frac{(E_a - E_{a_0})^2}{2\sigma^2} \right) \quad (2.34)$$

Substituindo na equação 2.33:

$$\frac{m_v^* - m_v}{m_v^*} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp \left[-k_0 \int_0^t \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) dt - \frac{(E_a - E_{a_0})^2}{2\sigma^2} \right] dE_a \quad (2.35)$$

Dada $\beta_T = dT/dt$, a taxa de aquecimento, *Gasparovic et al (2012)* escreve a equação da seguinte forma:

$$\frac{m_v^* - m_v}{m_v^*} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp \left[- \frac{k_0}{\beta_T} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) dT - \frac{(E_a - E_{a_0})^2}{2\sigma^2} \right] dE_a \quad (2.36)$$

Aboyade et al. (2012) comparam os modelos simples com os modelos DAEM. Mostra que os modelos com uma reação conseguem um ajuste pobre dos processos de degradação termoquímica, mas melhoram aceitavelmente quando são consideradas reações simultâneas (três pseudo-componentes). Também se pode observar que os modelos de n^{th} ordem (tipo DAEM) aproximam melhor ainda o comportamento real e que utilizando três reações simultâneas de n^{th} ordem o afasta-

mento máximo entre as curvas dos TGA a diferentes velocidades de aquecimento são menores que 10.5 %. Na tabela 2.8 apresenta-se os resultados obtidos por *Aboyade et al. (2012)* comparando os modelos com os TGAs a diferentes velocidades de aquecimento. Os modelos de n^{th} ordem , além de ser um melhor ajuste apresentam uma mínima variabilidade em função da velocidade de aquecimento dos TGAs principalmente quando são consideradas três ou mais reações. Na tabela 2.9 apresentam-se os parâmetros cinéticos para diferentes modelos para pirólise de biomassa.

A grande desvantagem deste tipo de modelo é que, além de conseguir uma boa predição da taxa do conjunto de voláteis, não fornece informação das taxas individuais de devolatilização das diferentes espécies (DE SOUZA-SANTOS, 2004).

Tabela 2.8: Porcentagem de erro dos diferentes modelos apresentados por Aboyade et al. (2012)

	Bagaço de cana						Espigas de milho					
	1° ordem			ordem n			1° ordem			ordem n		
Número de reações	1	3	4	1	3	4	1	2	4	1	3	4
5 °C/min	15,8	7,2	6,3	1,3	1,0	1,0	15,8	7,2	6,9	11,3	8,5	8,2
10 °C/min	13,4	6,3	3,3	2,6	1,1	1,0	13,4	5,0	4,8	10,5	5,0	5,0
20 °C/min	9,7	3,0	3,5	4,5	0,9	0,9	9,7	2,3	3,9	11,2	3,6	3,0
30 °C/min	8,3	1,7	2,6	6,0	0,6	0,5	8,3	1,8	2,1	9,7	2,5	1,7
40 °C/min	7,8	1,4	2,6	7,6	1,2	1,2	7,8	2,0	1,4	8,9	2,7	1,8
50 °C/min	8,4	2,1	1,7	9,2	0,7	0,6	8,4	1,4	2,1	7,8	2,5	2,1
150 °C/min	12,5	7,6	6,5	10,5	5,0	3,5	11,3	6,0	5,0	4,4	3,2	3,2

Tabela 2.9: Parâmetros cinéticos-pirólise de biomassa

Modelos simples com uma reação. Equação (2.25)				
Fonte	Biomassa	Ea(kJ/mol)	$k_0(s^{-1})$	$\log k_0$
He,Behrendt (2011)	Madeira (alternativa 1)	40,8	2,44E+003	3,4
	Madeira (alternativa 2)	94,4	1,63E+005	5,2
	Madeira (alternativa 3)	120,0	5,00E+006	6,7
	Madeira (alternativa 4)	220,0	2,00E+017	17,3
Aboyade et al (2012)	Bagaço	116,4	5,50E+009	9,7
Stubington et al. (1994)	Bagaço	59,5	1,10E+004	4,0
	Bagaço	60,3	5,50E+003	3,7
	Bagaço	77,9	6,03E+004	4,8
	Bagaço	54,0	3,31E+003	3,5
Drummond et al. (1996)	Bagaço	92,6	2,14E+006	6,3
Modelos simples com múltiplas reações simultâneas. Equação (2.26)				
Fonte	Biomassa	Ea(kJ/mol)	$k_0(s^{-1})$	$\log k_0$
Sadhukhan et al. (2008)	Madeira (R1)	51,6	1,68E+002	2,2
	Madeira (R2)	46,0	1,32E+001	1,1
	Madeira (R3)	92,4	5,70E+006	6,8
Woodfield et al. (2000)	Bagaço(R1)	40,1	3,17E+003	3,5
	Bagaço(R2)	66,1	2,66E+004	4,4
Aboyade et al (2012)	Bagaço (celulose)	211,4	3,00E+017	17,5
	Bagaço (hemicelulose)	108,3	5,50E+009	9,7
	Bagaço (lignina)	50,3	3,30E+003	3,5
Mehrabian et al.(2014)	celulose	193,0	1,38E+014	14,1
	hemicelulose	147,0	2,53E+011	11,4
	lignina	181,0	2,20E+012	12,3
Modelos tipo DAEM. Equação (2.36)				
Fonte	Biomassa	Ea(kJ/mol)	$k_0(s^{-1})$	$\log k_0$
Aboyade et al (2012)	Bagaço	197,0	8,50E+016	16,9
Aboyade et al (2012)	Bagaço (celulose)	212,4	3,60E+017	17,6
	Bagaço (hemicelulose)	187,6	8,50E+016	16,9
	Bagaço (lignina)	94,3	3,30E+008	8,5
	celulose	175,6	3,41E+012	12,5
Gasparovic et al. (2012)	hemicelulose	132,9	1,25E+010	10,1
	lignina	101,0	2,22E+006	6,3
Gasparovic et al. (2012)	Madeira	123,5	1,57E+008	8,2
Gasparovic et al. (2012)	Madeira (celulose)	178,2	5,70E+012	12,8
	Madeira (hemicelulose)	185,8	1,60E+013	13,2
	Madeira (lignina)	108,8	4,90E+007	7,7

Modelos estruturais

As limitações dos modelos anteriores para determinar a estequiometria ou composição dos produtos da pirólise incentivou o desenvolvimento de modelos mais sofisticados. Estes são modelos baseados na decomposição dos diferentes grupos funcionais que compõem os materiais carbonosos como a biomassa. No capítulo 10 do livro de *de Souza-Santos (2004)* apresentam-se uma revisão de diferentes modelos estruturais. Como exemplo deste tipo de modelos apresentaremos o modelo FG (*Functional Group*) definido como tal em *Solomon et al. (1988)*.

Solomon e Colked (1979) desenvolveram um modelo para a devolatilização de materiais carbonosos baseando-se na análise experimental de 13 carvões em vácuo em faixas de temperatura de 300 a 1250 °C com tempos de 3-78 segundos. Para o modelo determinaram a composição dos carvões segundo os seguintes componentes: carbono não volatilizável, hidrogênio abstraído pelo alcatrão, voláteis leves (CO_2 , CO , H_2O), hidrocarbonetos leves e pesados (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8), e hidrogênio H_2 . O consumo e formação dos diferentes componentes são determinados a partir de equações cinéticas de primeira ordem baseadas nos parâmetros de Arrhenius, da temperatura e da quantidade inicial e final de cada componente. Estudaram a evolução do alcatrão, o qual apresenta uma estrutura molecular similar a do carvão inicial, e a evolução paralela de pequenas espécies moleculares que são produto do craqueamento da estrutura molecular do carvão. *Solomon e Hamblet (1983)* aprofundam no modelo ao qual chamaram do modelo FG o qual foi definido com tal em *Solomon et al. (1988)*. Nestes trabalhos procura-se a relação entre a estrutura orgânica do material carbonoso e os produtos da decomposição térmica. O material carbonoso é visto como um conjunto de grupos funcionais organizados em grupos de anéis firmemente ligados por alifáticos fracos e pontes de éter. O modelo segue o equacionamento apresentado por *Solomon e Colked (1979)*. Os gases são determinados a partir de modelos cinéticos de primeira ordem:

$$\dot{m}_{i,j} = k_{j,i} (m_{i,j}^* - m_{i,j}) \quad (2.37)$$

Onde $m_{i,j}$ é a massa produzida da espécie i na reação j , $m_{i,j,0}$ a massa inicial da espécie i que reage mediante a reação j e k o coeficiente cinético dependente dos parâmetros de Arrhenius segundo a equação (2.38). Na Tabela 2.10 apresentam-se os parâmetros cinéticos utilizados em *Solomon e Hamblet (1983)*.

$$k_{j,i} = k_{0j,i} \exp\left(\frac{-E_{aj,i}}{R T}\right) \quad (2.38)$$

Onde $k_{0j,i}$ é o fator pre-exponencial, $E_{aj,i}$ a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura da partícula.

Tabela 2.10: Parâmetros cinéticos para os mecanismos de reação dos diferentes grupos funcionais

Composto	Tipo de enlace	$k_{0j,i}(s^{-1})$	$E_{aj,i}(kJ/mol)$
CO_2	fraco	1,00E+014	180,4
CO_2	médio	1,00E+014	236,1
CO_2	forte	1,00E+014	299,3
H_2O	-	1,70E+014	249,4
CO	éter fraco	1,70E+011	207,9
CO	éter forte	1,00E+014	336,7
HCN	fraco	1,70E+012	249,4
HCN	forte	7,00E+007	266,1
NH_3	-	1,20E+012	227,0
CH_x	alifático	1,70E+014	249,4
CH_4	fraco	1,50E+013	249,4
CH_4	forte	3,40E+011	249,4
H	aromático	1,60E+007	191,2
Tar	-	4,50E+013	219,5

Fonte: *Solomon e Hamblet (1983)*

Observe-se que para alguns grupos funcionais apresentam-se mais de uma correlação, isto é porque apresentam mais de um pico na taxa de degradação em diferentes faixas de temperatura. Este modelo é aplicável a biomassas já que os parâmetros cinéticos apresentam uma relativamente baixa dependência com o material carbonoso, porém tem uma grande dependência com a variação da concentração dos grupos funcionais.

A grande dificuldade destes modelos é que requerem uma caracterização mais específica da degradação dos diferentes grupos funcionais determinando a quantidade de cada componente que é produzido e os parâmetros cinéticos para cada reação.

2.4.4 Modelos para a combustão e gaseificação do carvão

Uma vez que finaliza a devolatilização, fica uma matriz carbonosa porosa que é consumida por meio de reações na superfície com espécies como O_2 , H_2O e CO_2 . Estas espécies se difundem ao interior da partícula através dos poros aumentando consideravelmente a superfície de reação. A área interna dos poros geralmente é maior que $100\text{ m}^2/\text{g}$ determinando que a área de reação seja até 10.000 vezes maior que a área exterior da partícula para diâmetros de 1 mm. A área atingida pelos reagentes depende da dificuldade destes para se difundir dentro da partícula determinado três possíveis regimes de combustão. Se a velocidade de difusão é suficientemente grande para que a concentração de oxigênio no interior da partícula seja igual à concentração de oxigênio longe da partícula então a combustão é totalmente controlada pela cinética das reações e a área de reação inclui a área interior dos poros. O segundo caso é aquele no qual a taxa de combustão está determinada pelos efeitos combinados da cinética das reações superficiais e da difusão do oxigênio tanto nas vizinhanças da partícula quanto no interior da mesma. Neste caso a concentração de oxigênio dentro da partícula varia com a posição radial no interior da partícula determinando que as velocidades de reação sejam também dependentes desta posição radial. O terceiro caso é aquele em que a taxa de combustão na superfície é tão rápida que o oxigênio é consumido antes de entrar na partícula. Este regime é denominado como regime controlado por difusão e depende da área exterior da partícula e não da área que inclui também os poros da partícula. Portanto os regimes da combustão do carvão dependem da cinética química das reações, do transporte molecular das espécies e da transferência de calor. Na figura 2.5 se podem observar os diferentes regimes de combustão (GLASSMAN E YETTER, 2008).

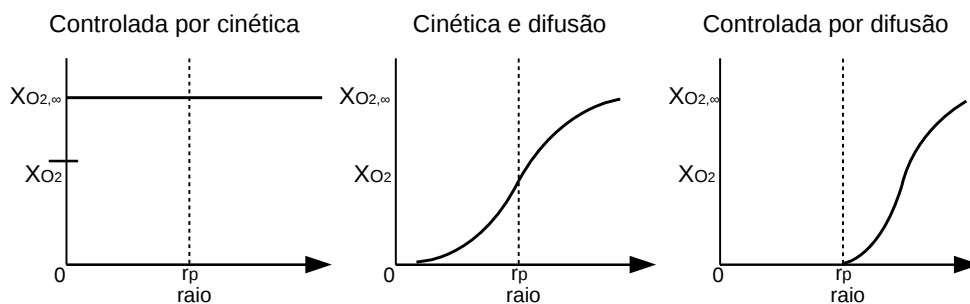


Figura 2.5: Fração molar de oxigênio em função da distancia radial desde o centro da partícula nos diferentes regimes de combustão para materiais carbonosos.

Fonte: *Glassman e Yetter, 2008.*

Turns (2000) apresenta dois modelos para a combustão da partícula de carvão em regime quase estacionário. O primeiro modelo considera uma partícula isolada na presença de oxigênio e nitrogênio onde o carvão reage somente com o oxigênio para formar dióxido de carbono. O mecanismo de reação é representado mediante a equação (2.39). A cinética da reação é modelada a partir da equação (2.40).



$$\dot{m}_C = A_s k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \frac{M_C}{n_{O_2}} \frac{p}{RT_s} X_{O_{2,s}} \quad (2.40)$$

Onde \dot{m}_C é a taxa de consumo de carbono em kg/s , A_s a área superficial da partícula, k_0 o fator pre-exponencial em $m s^{-1}$, E_a a energia de ativação em $J/kmol_{tot}$, R a constante universal dos gases em $(J)/(kmol_{tot} K)$, T_s a temperatura na superfície da partícula, p a pressão em Pa , M_C o massa molecular do carbono em $kg_C/kmol_C$, $X_{O_{2,s}}$ a fração molar de oxigênio na superfície em $kmol_{O_2}/kmol_{tot}$, e n_{O_2} a relação estequiométrica de oxigênio em $kmol_{O_2}/kmol_C$.

O segundo modelo, o qual tem a mesma reação global da equação (2.39), considera uma etapa de gaseificação seguida pela combustão dos gases. A gaseificação ocorre pela reação do carbono com o dióxido de carbono formado na chama que se difunde até a superfície da partícula segundo a equação (2.41). O produto desta reação é monóxido de carbono que logo é queimado na chama para formar dióxido de carbono segundo a equação (2.42). A cinética da primeira reação é modelada a partir da equação (2.43) dependente da fração molar de dióxido de carbono na superfície ($X_{CO_{2,s}}$), quanto que a segunda reação é considerada suficientemente rápida e que tanto o oxigênio, quanto o monóxido de carbono reagem completamente.

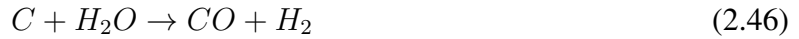
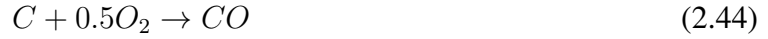


$$\dot{m}_C = A_s k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \frac{M_C}{n_{CO_2}} \frac{p}{RT_s} X_{CO_{2,s}} \quad (2.43)$$

Onde n_{CO_2} é a relação estequiométrica de oxigênio em $kmol_{CO_2}/kmol_C$. Os modelos apresentados

por Turns seguem os modelos de uma camada (*One film model*) e de duas camadas (*Two film model*) realizados por *Nusselt et al. (1924)* e *Burker e Shuman (1934)* respectivamente.

Haseli et al (2011) modela a combustão do carvão de biomassa a partir das seguintes reações:



As velocidades de reação são modeladas a partir da forma da equação de Arrhenius tendo em conta a porosidade do carvão e a lei dos gases ideais. A equação (2.47) apresenta a taxa de consumo de carbono para as reações representadas pelas equações (2.44-2.46).

$$\dot{m}_{Cj} = A_v k_{0j} T_s \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{R T_s}\right) \frac{M_C}{n_i M_i} \rho_i \quad i = O_2, CO_2, H_2O \quad (2.47)$$

Onde A_v é a área da partícula incluindo a área superficial e a área dos poros, k_{0j} fator pre-exponencial, T a temperatura da superfície da partícula, M massa molecular, n_i a relação estequiométrica de cada reação ($kmol_i/kmol_C$), ρ_i a densidade do agente gaseificador i . Segundo *Lu et al.(2008)* a área superficial de uma partícula de biomassa por unidade de volume é de $9.04 \times 10^4 m^2/m^3$ e a do carvão de biomassa é de $A_s = 1.0 \times 10^6 m^2/m^3$.

Mehrabian et al. (2014) modela a combustão do carvão de biomassa a partir das reações representadas pelas equações (2.44-2.46) incluindo a gaseificação com hidrogênio representada na equação (2.48):



Yi et al. (2011) também apresenta dois modelos de combustão de carvão com base aos apresentados anteriormente. *Stauch e Maass (2009)* apresentam um modelo para a combustão de uma partícula esférica de grafite não porosa. O modelo também inclui uma análise das reações de formação de NO e N_2O .

Na tabela 2.11 se apresentam as principais reações utilizadas nos modelos com os respectivos parâmetros cinéticos.

Tabela 2.11: Reações e parâmetros cinéticos utilizados em distintos modelos

Reação	Equação	k	Unidade	E(kJ/mol)	Fonte
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	(2.25)	3,50E+04	s^{-1}	99,8	Yi et al.(2011)
	(2.47)	6,52E-01	$m s^{-1} K^{-1}$	75,0	Hasley et al (2011)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	(2.40)	1,23E+03	$m s^{-1}$	99,8	Yi et al.(2011)
	(2.40)	4,65E+04	$m s^{-1}$	68,0	Saastamoinen (1993)
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	(2.40)	1,81E+03	$m s^{-1}$	108,9	Yi et al.(2011)
	(2.43)	7,37E+03	$m s^{-1}$	138,0	Yi et al.(2011)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	(2.43)	4,02E+08	$m s^{-1}$	247,7	Turns (2000)
	(2.47)	3,42E+00	$m s^{-1} K^{-1}$	129,7	Hasley et al (2011)
	(2.26)	3,42E+00	s^{-1}	130,0	Mehrrabian et al. (2014)
	(2.26)	3,42E+00	s^{-1}	130,0	Mehrrabian et al. (2014)
$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	(2.47)	3,42E+00	$m s^{-1} K^{-1}$	129,7	Hasley et al (2011)

2.5 Transferência de calor e massa

2.5.1 Primeira lei da termodinâmica aplicada à partícula

A primeira lei da termodinâmica aplicada a um sistema aberto pode-se escrever como:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_j \dot{m}_j h_j + \sum_i \dot{H}_i^q \quad (2.49)$$

Onde \dot{Q} é o calor absorvido pelo sistema por unidade de tempo, \dot{W} é o trabalho realizado pelo sistema por unidade de tempo, $\sum_j \dot{m}_j h_j$ a energia que ingressa ao sistema através das fronteiras por unidade de tempo e $\sum_i \dot{H}_i^q$ a energia química liberada pela reação i por unidade de tempo. Considera-se como volume de controle a partícula, o trabalho é nulo e a transferência de calor ocorre por convecção e radiação. A energia interna da partícula é representada a partir da equação (2.50).

$$U = m_p c_b (T_p - T_{ref}) \quad (2.50)$$

Sendo m_p a massa da biomassa, c_b o calor específico da partícula, T_p a temperatura da partícula e T_{ref} a temperatura de referência. Derivando a equação (2.50) e substituindo na equação (2.49) obtemos o seguinte balanço de energia geral para todas as etapas da combustão de uma partícula de biomassa.

$$m_p c_b \frac{dT_p}{dt} + \dot{m}_p c_b (T_p - T_{ref}) = \dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} + \sum_j \dot{m}_j h_j + \sum_i \dot{H}_i^q \quad (2.51)$$

Onde \dot{m}_p é a derivada da massa da partícula em função do tempo, \dot{q}_{conv} e \dot{q}_{rad} os calores transferidos ao sistema por convecção e radiação em função do tempo.

2.5.2 Transferência de calor e massa por convecção

Para modelar a transferência de calor e massa por convecção seguiremos os modelos apresentados nos capítulos 7 e 11 de Bejan (2004). Utiliza-se a analogia entre a transferência de massa e a transferência de calor. Define-se o número de Schmidt (equação (2.55)) de forma análoga ao número de Prandtl (equação (2.52)), e o número de Sherwood (equação (2.56)) analogamente ao

número de Nusselt (equação (2.53)). Define-se o número de Péclet a partir da equação (2.54) e o número de Reynolds a partir da equação (2.57).

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k_T} \quad (2.52)$$

$$\overline{Nu}_d = \frac{\bar{h} d}{k_T} \quad (2.53)$$

$$Pe_d = Re_d * Pr \quad (2.54)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.55)$$

$$\overline{Sh}_d = \frac{\bar{h}_m d}{D} \quad (2.56)$$

$$Re_d = \frac{u_\infty d}{\nu} \quad (2.57)$$

Onde c_p é o calor específico a pressão constante, μ a viscosidade dinâmica, ν a viscosidade cinemática, k_T a condutividade térmica, D a difusividade mássica em m^2/s , \bar{h} o coeficiente de convecção térmica em $W/(m^2 K)$, \bar{h}_m o coeficiente de convecção mássica em m/s , u_∞ a velocidade do escoamento e d o diâmetro característico.

A seguir apresentam-se as correlações para os coeficientes de convecção para escoamento cruzado numa esfera e num cilindro. Considera-se o fluido isotérmico e a superfície isotérmica, desprezam-se forças de campo e consideram-se as propriedades do fluido constantes.

Esfera: Bejan recomenda utilizar a correlação proposta por Whitaker (equação (2.58)) para $0,71 < Pr < 380$, $3,5 < Re_D < 7,6 \times 10^4$ e $1 < \mu_\infty/\mu_w < 3,2$. As propriedades são avaliadas a temperatura do fluido longe da partícula.

$$\overline{Nu}_d = 2 + \left(0,4 Re_d^{1/2} + 0,06 Re_d^{2/3} \right) Pr^{0,4} \left(\frac{\mu_\infty}{\mu_w} \right)^{1/4} \quad (2.58)$$

Onde μ_∞ e μ_w são as viscosidades dinâmicas do fluido longe da partícula e do fluido a temperatura da superfície respectivamente.

Analogamente, para transferência de massa, $3,5 < Re_d < 7,6 \times 10^4$ utiliza-se a equação 2.59.

$$\overline{Sh}_d = 2 + \left(0,4 Re_d^{1/2} + 0,06 Re_d^{2/3}\right) Sc^{0,4} \quad (2.59)$$

Cilindro: Para números de Péclet maiores que 0,2 Bejan recomenda utilizar a correlação desenvolvida por Churchill e Bernstein apresentada na equação (2.60). As propriedades são avaliadas a temperatura média entre a temperatura da parede e do fluido.

$$\overline{Nu}_d = 0,3 + \frac{0,62 Re_d^{1/2} Pr^{1/3}}{\left[1 + (0,4/Pr)^{2/3}\right]^{1/4}} \left[1 + \left(\frac{Re_d}{282.000}\right)^{5/8}\right]^{4/5} \quad (2.60)$$

Para Pe menores Bejan recomenda utilizar a correlação desenvolvida por Nakai e Okazaki apresentada na equação (2.61).

$$\overline{Nu}_d = \frac{1}{0,8237 - 0,5 \ln(Re_D)} \quad (2.61)$$

Analogamente para números $(Re_d Sc) > 0,2$:

$$\overline{Sh}_d = 0,3 + \frac{0,62 Re_d^{1/2} Sc^{1/3}}{\left[1 + (0,4/Sc)^{2/3}\right]^{1/4}} \left[1 + \left(\frac{Re_d}{282.000}\right)^{5/8}\right]^{4/5} \quad (2.62)$$

Para números $(Re_d Sc) < 0,2$:

$$\overline{Sh}_d = \frac{1}{0,8237 - 0,5 \ln(Re_d Sc)} \quad (2.63)$$

Finalmente a transferência de calor fica determinada pela equação (2.64) e a transferência de massa pela equação (2.65).

$$\dot{q}_w = A \bar{h} (\bar{T}_w - T_\infty) \quad (2.64)$$

$$\dot{m}_i = A \bar{h}_m (X_{0i} - X_{\infty i}) \rho \frac{M_i}{PM_{mix}} \quad (2.65)$$

Onde A é a área superficial da partícula, X_{0i} e $X_{\infty i}$ são as frações molares da espécie i na superfície e no escoamento respectivamente, ρ é a densidade da mistura de gases, M_i o massa molecular da

espécie i e PM_{mix} o massa molecular da mistura.

2.5.3 Transferência de calor por radiação em gases

Para determinar a transferência de calor por radiação a través dos gases de combustão é necessário determinar os gases que consideraremos emitem e absorvem radiação. Os gases a considerar serão dióxido de carbono e vapor de água (INCROPERA et al., 2007). Para determinar a emissividade e absorptância dos gases utilizara-se as correlações apresentadas por Leckner (1972) baseadas no método de Hottel, as quais acima de 400 K apresentam uma desvio máximo de 5% para vapor de água e 10% para dióxido de carbono em relação aos gráficos apresentados por Hottel.

Para determinar a emissividade total (equação (2.66)) deve-se determinar primeiro a emissividade de cada gás e a correção por superposição de bandas ($\Delta\varepsilon_{ab}$).

$$\varepsilon_{a+b} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \Delta\varepsilon_{ab} \quad (2.66)$$

Onde ε_a e ε_b são as emissividades de cada um dos gases. Para o cálculo destas emissividades primeiro determinaremos a emissividade parcial de referência ($T_0 = 1000K$, $p_0 = 1bar$), para cada gás, segundo a equação (2.67).

$$\varepsilon_0 = \exp \left[\sum_{i=0}^M \sum_{j=0}^N c_{ij} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^j \left(\log_{10} \frac{p_a L}{(p_a L)_0} \right)^i \right] \quad (2.67)$$

Os parâmetros c_{ij} , T_g , T_0 , $p_a L$, $(p_a L)_0$, M e N estão definidos na Tabela 2.12 para vapor de água e na Tabela 2.13 para dióxido de carbono e considera-se $(p_a L)_0 = 1 \text{ bar cm}$. Após de determinar a emissividade parcial de referência determina-se a emissividade do gás a partir da equação (2.68) utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 2.12 para vapor de água e a Tabela 2.13 para dióxido de carbono.

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 - \frac{(a-1)(1-P_E)}{a+b-1+P_E} \exp \left(-c \left[\log_{10} \frac{(p_a L)_m}{p_a L} \right]^2 \right) \quad (2.68)$$

Finalmente determina-se a correção por superposição de bandas para H_2O e CO_2 a partir da equa-

ção (2.69).

$$\Delta\varepsilon = \left[\frac{\zeta}{10,7 + 101\zeta} - 0,0089 \zeta^{10,4} \right] \left(\log_{10} \frac{(p_{H_2O} + p_{CO_2})L}{(p_a L)_0} \right)^{2,76} \quad (2.69)$$

Onde ζ é função das pressões parciais da água e do dióxido de carbono.:

$$\zeta = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O} + p_{CO_2}} \quad (2.70)$$

A absorptância dos gases é determinada a partir da emissividade total utilizando a temperatura da superfície T_s e corrigindo pela superposição de bandas:

$$\alpha_i = \left(\frac{T_g}{T_s} \right)^{1/2} \varepsilon_i \quad i = CO_2 \text{ ou } H_2O \quad (2.71)$$

$$\alpha_{a+b} = \alpha_a + \alpha_b - \Delta\varepsilon_{ab} \quad (2.72)$$

Considerando a partícula de biomassa como superfície negra o calor transferido entre a partícula e o gás é determinado a partir da equação (2.73) (INCROPERA et al., 2007).

$$q_{rad} = A \sigma (\varepsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_s^4) \quad (2.73)$$

Tabela 2.12: Correlações para determinar a emissividade total para vapor de água

M;N	2;2		
$C_{00}.....C_{N0}$	-2,2118	-1,1987	0,035596
.....	0,85667	0,93048	-0,14391
$C_{0M}.....C_{NM}$	-0,10838	-0,17156	0,045915
P_E	$(p + 2,56p_a/\sqrt{t})/p_0$		
$(p_aL)_m/(p_aL)_0$	$13,2t^2$		
a	2,144	$t < 0,75$	
	$1,888 - 2,053 \log_{10}(t)$	$t > 0,75$	
b	$1,10/t^{1,4}$		
c	0,5		
$T_0 = 1000K, p_0 = 1bar, t = T/T_0, (p_aL)_0 = 0,01 bar m$			

Fonte: Tabela elaborada por Modest (2003) em base ao modelo de Leckner (1972).

Tabela 2.13: Correlações para determinar a emissividade total para dióxido de carbono

M;N	2;3			
$C_{00}.....C_{N0}$	-3,9893	2,7669	-2,1081	0,39163
.....	1,2710	-1,1090	1,0195	-0,21897
$C_{0M}.....C_{NM}$	-0,23678	0,19731	-0,19544	0,044644
P_E	$(p + 0,28p_a)/p_0$			
$(p_aL)_m/(p_aL)_0$	$0,054/t^2$		$t < 0,7$	
	$0,0225 t^2$		$t > 0,7$	
a	$1 + 0,1 t^{1.45}$			
b	0,23			
c	1,47			
$T_0 = 1000K, p_0 = 1bar, t = T/T_0, (p_aL)_0 = 0,01 bar m$				

Fonte: Tabela elaborada por Modest (2003) em base ao modelo de Leckner (1972).

2.5.4 Transferência de calor e massa no interior da partícula

Primeiro definiremos dos possíveis casos dependendo se o núcleo de reação está exposto ("*shrinking-core model*") ou não ("*ash-segregated model*"). Chamaremos núcleos de reação a parte da partícula onde as reações associadas a uma etapa da combustão ocorrem. Na secagem é a parte ainda úmida da partícula, na pirólise é a parte sem volatilizar e na combustão do carvão a matriz carbonosa. Considera-se que, para cada etapa, as reações ocorrem com núcleo não exposto quando o núcleo está recoberto por uma camada de material inerte que já reagiu. As etapas de secagem e devolatilização sempre ocorrem com núcleo não exposto já que o núcleo está recoberto por material que ainda não foi devolatilizado ou queimado. Porém a etapa de combustão do carvão pode ocorrer tanto com núcleo não exposto quanto com núcleo exposto. Pode ocorrer que, imediatamente o carvão é oxidado, as cinzas produzidas são desprendidas e desintegradas em pequenas partículas ou que as cinzas fiquem aderidas a partícula (DE SOUZA-SANTOS, 2004). Para partículas pequenas de bagaço de cana *Levendis et al. (2011)* realizaram experimentos e mostraram que a devolatilização e combustão do carvão ocorre com núcleo não exposto. Consequentemente, quando as reações ocorrem com núcleo não exposto, deve-se considerar a difusão de massa e calor a traves das camadas inertes.

2.6 Modelos e resultados

A maioria dos modelos apresentados na literatura para a combustão de uma partícula de biomassa consideram as seguintes etapas principais: secagem, devolatilização e combustão simultânea dos voláteis, gaseificação e combustão simultânea da matriz carbonosa e dos gases. Estas etapas podem ocorrer de forma sequencial ou simultânea. Para partículas pequenas, menores a 3 mm, a maioria dos modelos apresentados na literatura consideram etapas sequenciais enquanto para partículas maiores esta hipótese já não resulta razoável e os modelos consideram etapas simultâneas.

2.6.1 Modelos de etapas sequenciais

Nestes modelos a combustão das partículas de biomassa é modelada a partir das seguintes etapas sequenciais: secagem, devolatilização e combustão com gaseificação simultânea do material carbonífero que ficou após a volatilização. Na maioria dos modelos a etapa de devolatilização é modelada por um processo de pirólise. Isto é justificável devido às altas velocidades das reações de devolatilização em comparação com as velocidades de difusão do oxigênio. Na Figura 2.10 podem-se observar as diferentes etapas.

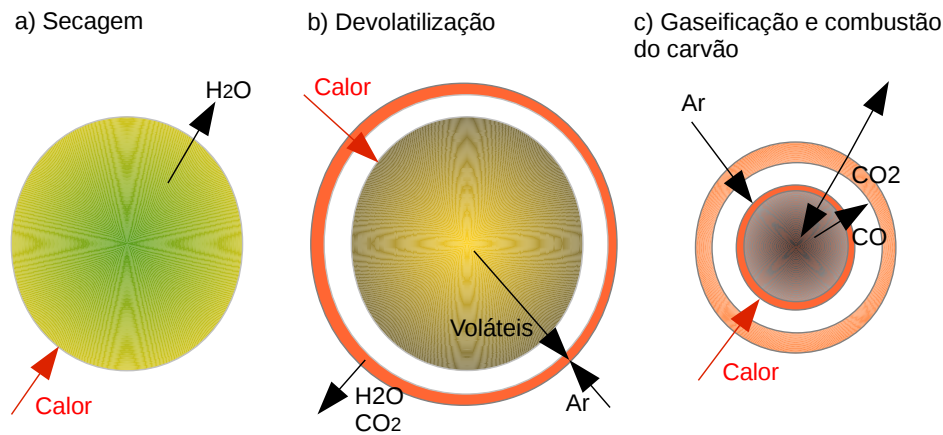


Figura 2.6: Modelo de combustão em etapas sequenciais

Haseli et al (2011) apresenta um modelo para a combustão de uma partícula de biomassa considerando as seguintes etapas: aquecimento, secagem, pirólise, gaseificação do carvão e combustão simultânea dos gases nas vizinhanças da partícula durante a pirólise e a gaseificação. No artigo

destaca-se a importância da etapa de pirólise. Nesta etapa consideram que a biomassa decompõe-se em gases leves, gases pesados e carvão. Estas reações são modeladas a partir de 3 reações simples com a forma da Arrhenius.

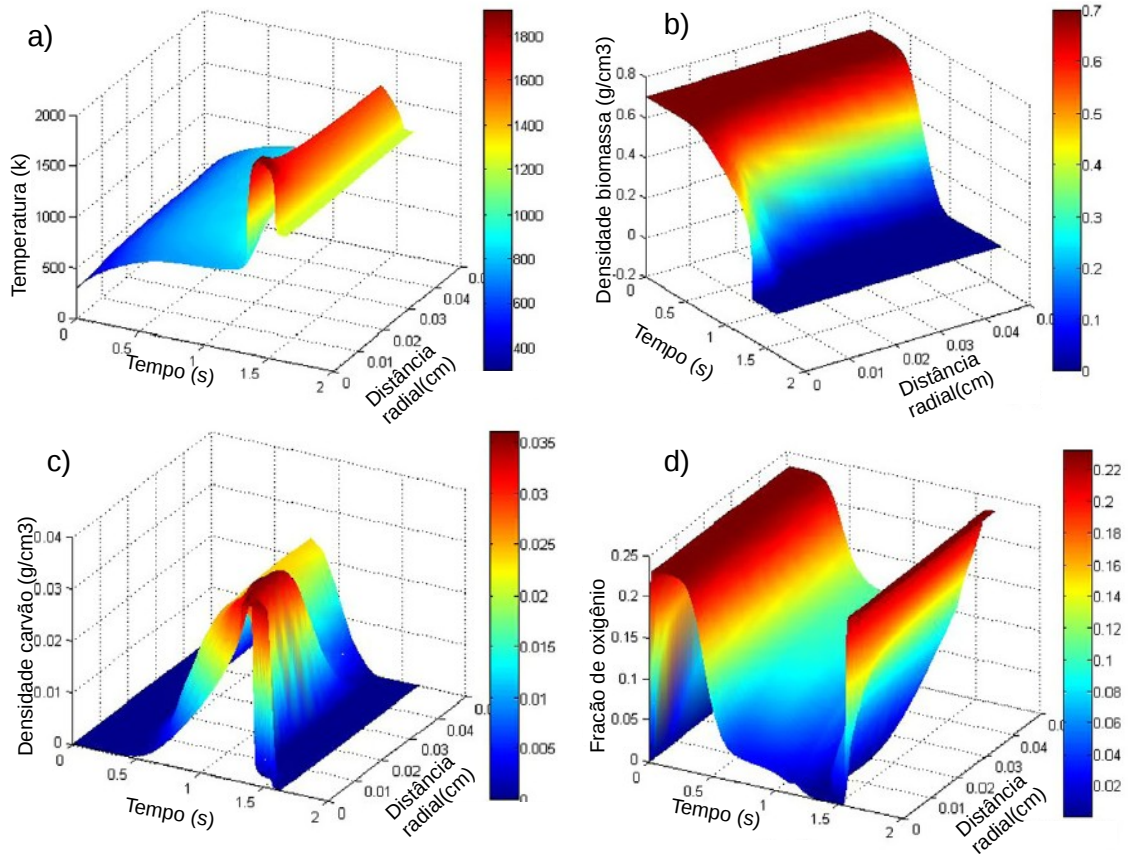


Figura 2.7: Combustão de uma partícula de 1 mm de diâmetro, temperatura reservatório 1223 K: a) temperaturas biomassa, b) densidade da biomassa, c) densidade carvão, d) fração de oxigênio, em função do tempo e a distancia radial desde o centro da partícula.

Fonte: Haseli et al (2011)

Neste artigo são apresentados resultados para partículas de madeira de 10 mm e 1 mm. Na Figura 2.7 podem-se observar os resultados obtidos para a partícula de 1 mm. As etapas de aquecimento, pirólise, e combustão do carvão final ocorrem sucessivamente. A quantidade de carvão cresce na etapa de pirólise e o fluxo de voláteis e a combustão dos mesmos fazem que a concentração de oxigênio na superfície da partícula chegue a ser nula. Pode-se observar que a temperatura dentro da partícula é quase uniforme e que apresenta um grande incremento na etapa da combustão do carvão.

Haseli et al (2013) apresenta um modelo para a combustão de uma partícula esférica de pequeno tamanho ($<1\text{mm}$) a altas temperaturas ($> 1100\text{K}$). O modelo considera as seguintes etapas: aquecimento, pirólise com combustão simultânea dos gases e combustão do carbono fixo. Se a quantidade de oxigênio é suficiente na superfície da partícula as duas últimas etapas podem superpor-se. A temperatura da partícula é função do raio e é determinada a partir de um balanço de energia no qual a partícula é aquecida por radiação e convecção. A grande diferença neste modelo é que a pirólise começa quando a temperatura atinge uma temperatura característica de pirólise e a quantidade de voláteis é determinada a partir de uma entalpia de pirólise.

Ma et al.(2007) apresenta um modelo CFD para a combustão de biomassa pulverizada numa fornalha industrial. O modelo é comparado com dados obtidos de uma fornalha industrial. O modelo é similar aos apresentados anteriormente, porém a novidade é que determinam a trajetória individual de cada partícula e as integram para obter distribuição de temperaturas e outras propriedades na fornalha. Os tempos característicos de residência das partículas para diâmetros entre $150\text{-}640\ \mu\text{m}$ foram de entre 0.5 e 1 segundo. As partículas de tamanho maior tendem a cair ao fundo da fornalha perto do queimador, porém as outras seguem o escoamento de gás até sair pela chaminé. Na Figura 2.8 mostram-se as temperaturas e as perdas de massa em função do tempo para diversos diâmetros de partícula e a distribuição de temperaturas na fornalha.

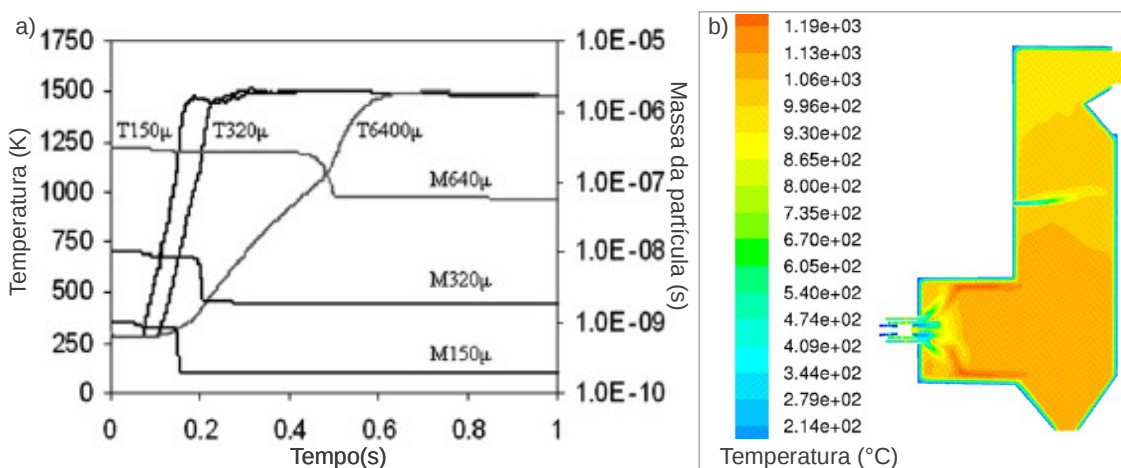


Figura 2.8: a) Temperaturas e perdas de massa das partículas de biomassa em função do tempo para partículas de 0,150-0,640 mm. b) Temperaturas do gás no reator.

Fonte: L. Ma et al.(2007)

Saastamoinen et al. (2010) apresenta um modelo para a combustão de biomassa pulverizada a grande escala. O modelo para a combustão de uma partícula é similar aos apresentados anteriormente. Utilizam um modelo simples da equação de Arrhenius para a pirólise, a partícula é aquecida por radiação e convecção. O modelo foi validado mediante medidas num reator de fluxo de arraste. Na Figura 2.9 se apresentam os resultados obtidos no modelo e no reator para partículas com um diâmetro médio de $247,5\mu m$.

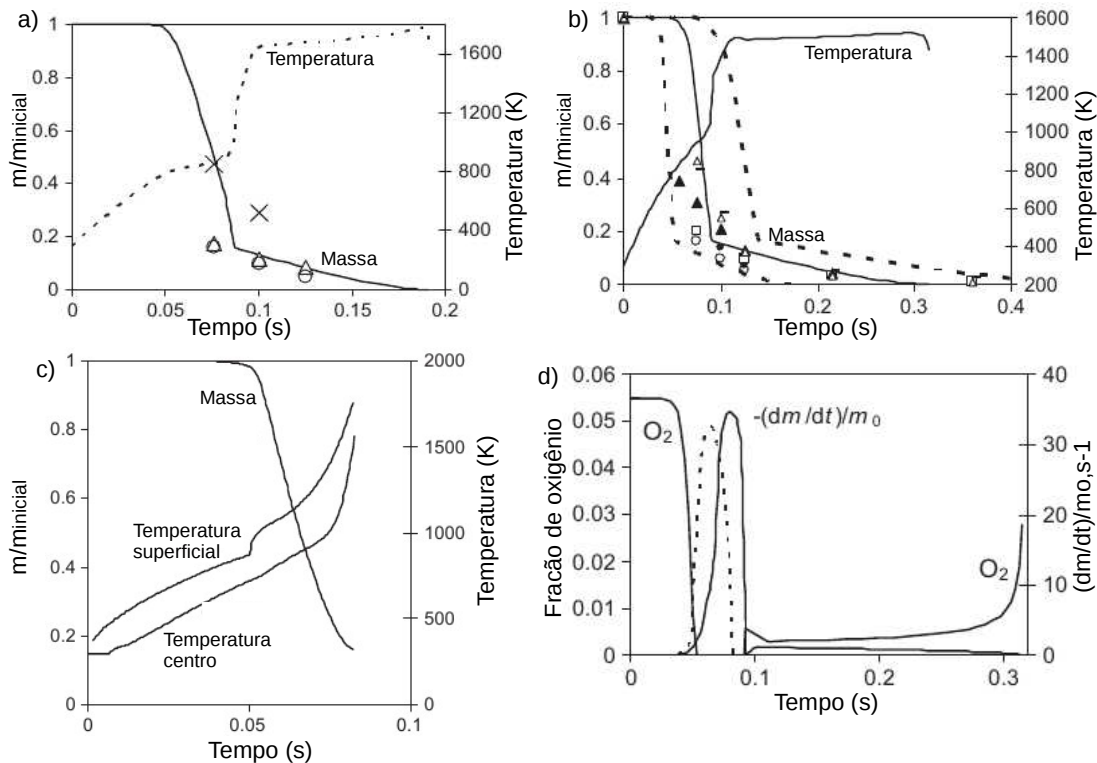


Figura 2.9: a) Combustão partícula de biomassa(0.2475 mm), em 10% O₂, 1273 K. b) Combustão partícula de biomassa (0.2475 mm), em 5% O₂, 1273 K. c) Massa e temperatura da partícula durante a pirólise 5%. d) Derivada da massa e fracção de oxigénio na superfície 5% O₂.
Fonte: Saastamoinen et al. (2010)

Woodfield(2000) apresenta um modelo para estudar os problemas de estabilidade na combustão de bagaço numa fornalha. O alto conteúdo de umidade do bagaço causa instabilidade na ignição e gera flutuações na pressão e na geração de vapor. Neste estudo os parâmetros fundamentais foram o fluxo de ar e de bagaço. Ele utiliza volumes finitos para modelar o fenômeno de transporte das espécies e o modelo $k - \varepsilon$ para escoamento turbulento. A combustão da partícula é modelada em

três etapas: secagem, devolatilização e combustão do carbono fixo. A secagem ocorre por transferência de calor por convecção e radiação assumindo que o número de Lewis (Le), definido como o cociente entre a difusividade térmica e a difusividade mássica, é 1.

2.6.2 Modelos de etapas simultâneas com frentes de reação dentro da partícula

A seguir apresentam-se dois artigos nos quais a combustão ocorre a partir de três frentes avançando ao interior da partícula. Desta maneira ficam determinadas quatro etapas simultâneas: secagem, devolatilização, combustão do carvão e combustão dos gases. Na figura 2.10 podem-se observar as frentes de chamas e as diferentes etapas.

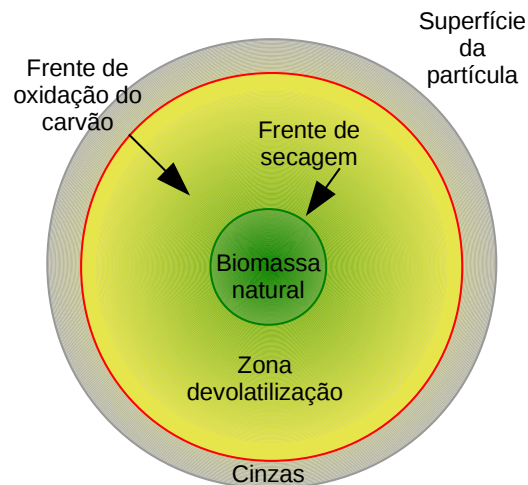


Figura 2.10: Combustão da partícula com vários frentes

Mehrabian et al(2014) apresentam um modelo para a combustão de biomassa num leito fixo. A partícula é modelada como um cilindro finito e poroso. O modelo inclui transporte dentro da partícula considerando que as propriedades dentro da mesma dependem unicamente do raio. Para modelar o processo completo da combustão a partícula é dividida em três camadas: secagem, pirólise e combustão do carbono fixo. Primeiro começa a etapa de secagem em direção ao centro da partícula dividindo a partícula em uma zona seca e uma zona úmida. A medida que a camada que divide as duas zonas vai indo ao centro começa a etapa de pirólise seguida pela combustão do carvão. Na Figura 2.10 se observam as diferentes etapas e frentes de reação. A secagem ocorre por transferência de calor à temperatura de evaporação da água e considera-se que a transferência

de massa é livre. A etapa de pirólise é modelada a partir da decomposição da hemicelulose, celulose e lignina utilizando a equação (2.26). Para a combustão do carvão considera-se que ocorrem simultaneamente combustão direta e gaseificação.

He e Behrendt (2011) apresentam um modelo similar ao anterior. Consideram que a combustão é um processo unidimensional, a pressão dentro da partícula é constante e igual a imediatamente fora da partícula, os gases são perfeitos, a secagem e a oxidação ocorrem em camadas infinitesimais, a pirólise num volume finito e os gases e sólidos estão em equilíbrio térmico local. O modelo é discretizado em volumes finitos para as distintas partes: biomassa sem reagir, zona de secagem, zona de pirólise, carvão sem queimar, cinzas. A secagem é modelada por uma frente a 373 K e é determinada pelo fluxo de calor. A pirólise é determinada a partir da equação cinética e o fluxo de calor entrando à partícula. Os produtos da pirólise são: gases não condensáveis, gases condensáveis e carvão.

Lu et al. (2008) apresenta um modelo para partículas grandes (3-15 mm) de madeira de álamo. Utiliza um modelo unidimensional com as seguintes etapas: secagem, pirólise rápida, gaseificação e oxidação do carvão. Considera que as etapas podem ocorrer de forma sequencial ou simultânea depende das propriedades da partícula e das condições no reator. A etapa de secagem é modelada a partir da transferência de massa tendo em conta as diferenças das pressões parciais. A pirólise é modelada em duas etapas determinando a formação de gases leves, alcatrão e carvão. Na combustão de carvão considera a oxidação direta com o oxigênio em paralelo com gaseificação utilizando como agentes gaseificantes dióxido de carbono e água. O modelo é validado com a combustão de uma partícula de 9,5 mm num reator experimental onde são determinadas as temperaturas no centro e na superfície da partícula, a perda de massa durante as diferentes etapas.

2.6.3 Resultados experimentais da combustão de bagaço de cana na literatura

Levendis et al. (2011) apresentam um estudo experimental da combustão em queda livre de partículas de bagaço de cana. Foram realizados em um tubo vertical eletricamente aquecido a uma temperatura de parede de 1400 K com um escoamento de ar com velocidade de 0.0455 m/s. A combustão das partículas individuais com diâmetros entre 75 e 90 μm foram observadas com um pirômetro de três cores e um cinematografo de alta velocidade e resolução. O pirômetro só

conseguiu detectar uma parte da etapa de combustão do carvão de aproximadamente 16 ms como pode-se observar na Figura 2.11.

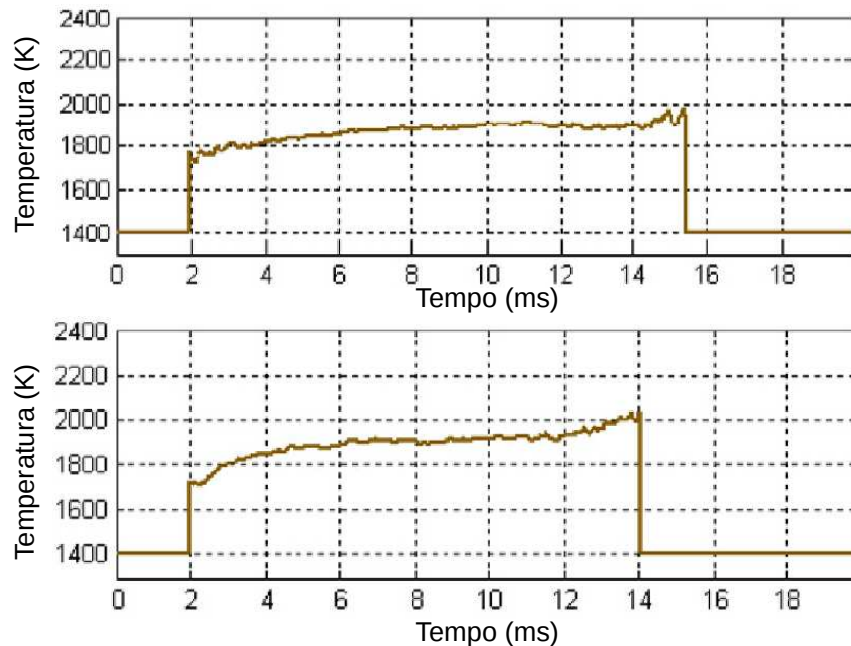


Figura 2.11: Curva de temperatura em função do tempo durante a combustão do carvão de bagaço de cana detetados pelo pirômetro.
Fonte: Levendis et al. (2011)

Porém, como se pode observar na Figura 2.12, no cinematografo consegue-se distinguir duas etapas. Primeiro a combustão homogênea dos voláteis com uma chama mais transparente luminosa e esférica no modo de núcleo não exposto diminuindo o tamanho do núcleo na medida em que se forma o carvão. Após a extinção da chama dos voláteis observa-se um breve período de atraso na ignição do carvão que ficou após a volatilização. Imediatamente a ignição começa no canto da partícula e em seguida propaga-se ao longo de toda a superfície. A combustão do carvão é heterogênea com uma chama luminosa no modo de núcleo não exposto envolvido por uma camada de cinzas. No cinematografo pode-se observar que a etapa de devolatilização demora entre 20 e 30 ms e a etapa de combustão do carvão entre 24 e 38 ms. No link <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.09.007> pode-se observar vídeos da combustão da partícula de bagaço e alguns carvões apresentados por *Levendis et al. (2011)*.

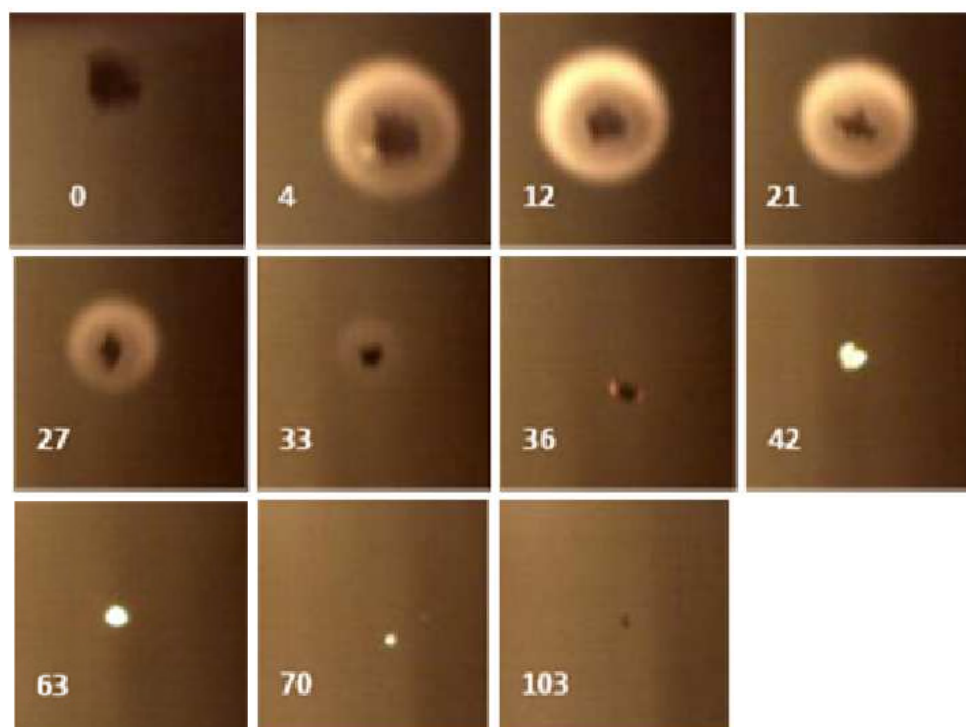


Figura 2.12: Imagens da combustão de uma partícula de bagaço de cana captadas pelo cinematografo.
Fonte: Levendis et al. (2011)

3 METODOLOGIA

3.1 Simulação da combustão da partícula biomassa

Foi desenvolvido um programa em Fortran 90 para a simulação das etapas da combustão da partícula de biomassa segundo o modelo apresentado na seguinte seção. O processo de combustão é discretizado no tempo determinando para cada instante:

- Fração molar dos gases na superfície da partícula
- Vazões mássicas das espécies entre a superfície e o reservatório
- Taxa de consumo da biomassa
- Raio do frente de chama
- Raio da partícula
- Temperatura da partícula
- Massa da partícula
- Composição da partícula

Para a resolução numérica das equações diferenças utiliza-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem (RK4) com um intervalo de discretização de $h = 1 \times 10^{-4}$ segundos considerando que intervalos de tempo menores não aportam mais informação relevante. O RK4 determina os valores das variáveis no tempo $t = t + h$ a partir do valor atual no tempo t somando o produto do intervalo h com uma média ponderada das derivadas das variáveis no tempo. O método RK4 é um método de quarta ordem, significando que o erro por passo é da ordem de h^5 (ZELTKEVIC, 1988). No Apêndice 5 é detalhado o método RK4 conjuntamente com um resumo das equações diferenciais utilizadas no modelo.

Para resolver a combustão da partícula de biomassa é necessário especificar as seguintes entradas no programa:

- Caracterização físico-química da biomassa: análise elementar, análise imediata, granulometria e densidade das partículas,

- Caracterização termo-química da biomassa: temperatura de ignição dos voláteis, temperatura inicial da partícula e temperatura de referência (298 K), poder calorífico superior e calor específico da biomassa, parâmetros cinéticos das diferentes etapas (fator pre-exponencial e energia de ativação).
- Condições de funcionamento: Temperatura do reservatório, coeficiente de excesso de ar, velocidade do escoamento dos gases na fornalha, pressão no reservatório.

Na Tabela 3.1 se apresentam as principais entradas, variáveis e parâmetros utilizados no modelo.

Tabela 3.1: Principais variáveis e parâmetros utilizadas no modelo

Condições funcionamento	Símbolo	Características da biomassa	Símbolo
Temperatura do reservatório	T_{∞}	Temperatura de ignição da biomassa	T_{ign}
Coeficiente de excesso de ar	α	Raio da partícula	r_s
Velocidade dos gases relativos a partícula	v_{∞}	Temperatura inicial da partícula	T_{pi}
Pressão do reservatório	p	Análise Elementar	-
		Análise Imediata	-
		Densidade	ρ
		Poder calorífico superior	Q_p^s
		Parâmetros cinéticos das diferentes etapas	E_a e k_0
Variáveis dependentes	Símbolo	Outros parâmetros e propriedades	Símbolo
Fração molar na superfície da partícula	X_{s_i}	Temperatura de referência	T_{ref}
Raio de chama	r_f	Propriedades dos gás	-
Temperatura da partícula	T_s	Propriedades saturação ar-água	-
Massa da partícula	m_p	Fração molar dos gases no reservatório	X_{∞_i}
Massa de água na partícula	m_{H_2O}	Calor específico a pressão constante	c_p

3.2 Modelo da combustão da partícula de biomassa

Neste trabalho a combustão da partícula de biomassa é modelada em 5 etapas sequenciais:

- aquecimento inicial
- secagem
- aquecimento secundário
- devolatilização e combustão simultânea dos voláteis
- combustão e gaseificação simultânea do carbono sem volatilizar

A etapa de secagem é determinada pelo transporte de massa e energia quanto que as etapas de devolatilização e combustão dos voláteis e combustão do carvão, além de estar determinadas pelo transporte de massa e de energia, também estão determinadas pela cinética das reações. O aquecimento ocorre durante todas as etapas do processo, porém chamaremos simplesmente aquecimento quando ocorre apenas um aumento de temperatura sem reações químicas. Na Figura 3.1 se apresenta um diagrama geral das etapas que serão detalhadas nas seguintes seções.

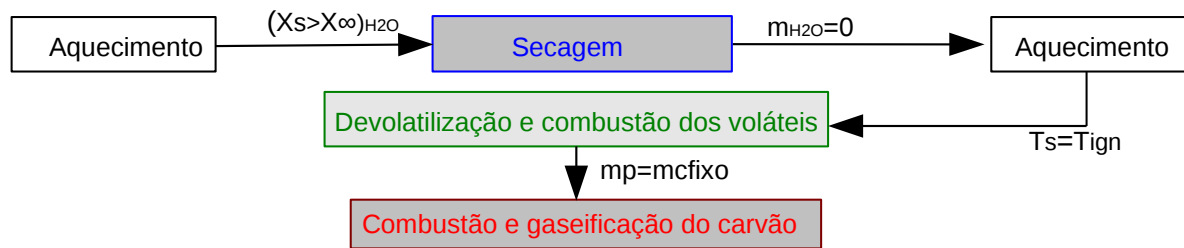


Figura 3.1: Diagrama de blocos das etapas

Nas etapas de devolatilização e na etapa de combustão do carvão a chama pode ocorrer na superfície da partícula ou afastada da mesma dependendo das concentrações de oxigênio nas vizinhanças da partícula. A devolatilização ocorre por pirólise em ambos casos, enquanto a combustão do carvão ocorrerá de forma direta em caso que o oxigênio seja suficiente ou através de uma gaseificação com combustão dos gases no caso que a concentração de oxigênio seja baixa. Na Figura 3.2 apresentam-se as possíveis alternativas de devolatilização e combustão do carvão.

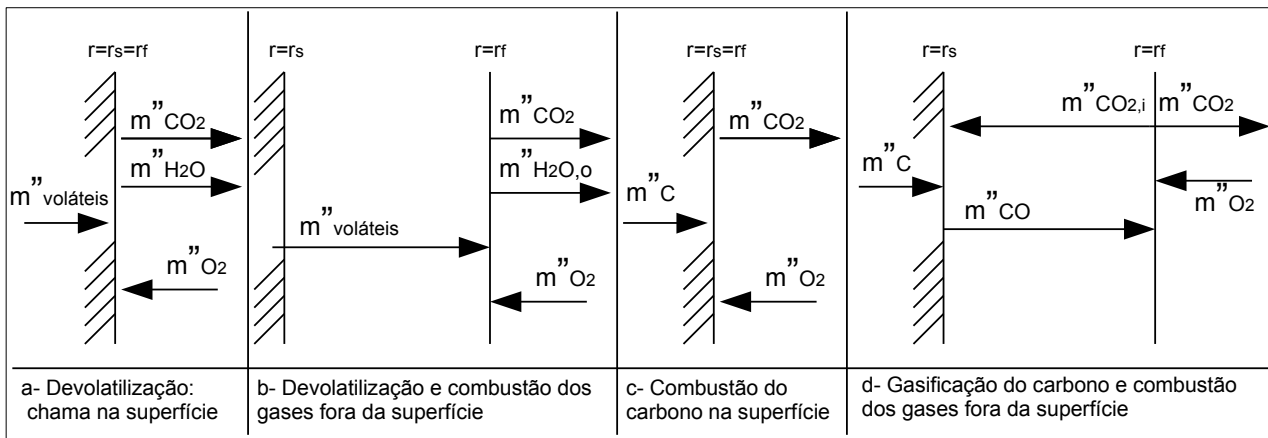


Figura 3.2: Diagrama das etapas da combustão

Hipóteses

Considera-se a combustão de uma partícula de biomassa com as seguintes hipóteses:

1. Partícula de biomassa suspensa em escoamento unidimensional sem interação com outras partículas.
2. São modeladas tanto partículas esféricas quanto cilíndricas. O comprimento das partículas cilíndricas é determinado em função do diâmetro da partícula a partir da equação (2.2) baseada nas medições de Lenço (2010) apresentadas na Tabela 2.7.
3. Neste primeiro modelo a combustão é modelada em etapas sequenciais.
4. Partículas suficientemente pequenas, números de Biot menores que 0.1, que permitem considerar uniformidade na temperatura da partícula.
5. Relação ar combustível conhecida e temperatura constante dos gases na câmara de combustão.
6. A biomassa está composta por C, H, O, N e cinzas sem discriminar a composição destas últimas.
7. A pirólise é modelada como rápida e sua cinética por uma única equação global, "single-step-model". Foi escolhido este modelo por simplicidade na hora da simulação numérica.
8. Considera-se que as reações de combustão dos voláteis são infinitamente rápidas, consequentemente a concentração de oxigênio e voláteis combustíveis na chama pode considerar-se zero.
9. Os mecanismos de combustão e gaseificação do carvão são modelados por duas equações cinéticas globais. Uma equação para modelar a gaseificação com dióxido de carbono e uma equação para modelar oxidação direta com oxigênio. Ao igual que o modelo utilizado para a pirólise, resulta muito simplista e deve ser melhorado em futuros trabalhos começando por incluir a gaseificação com água.
10. A frente de chama da combustão dos voláteis na etapa de devolatilização é modelada de forma esférica para partículas esféricas e de forma cilíndrica, sem considerar a chama nos extremos, para partículas cilíndricas.

11. Não são considerados agentes catalizadores nem agentes inibidores nas reações químicas.
12. O alcatrão é incluído na fase gasosa, embora seja uma complexa mistura de componentes orgânicos e inorgânicos em fase vapor e líquida.
13. O nitrogênio nos produtos está na forma de N_2 embora as concentrações de NO , NO_2 , N_2O sejam importantes enquanto à poluição.
14. O oxigênio no ambiente externo à partícula é sempre suficiente para queimar os voláteis.
15. A transferência de calor é por convecção e radiação dos gases que rodeiam a partícula. Considera-se a partícula como uma superfície negra. A temperatura de referência para as equações de energia é 298 K.
16. A transferência de massa ocorre por convecção e difusão dos gases.
17. Nas etapas de secagem e devolatilização considera-se o modelo de núcleo não exposto com taxas de transferência de calor e massa relativamente rápidas determinado que a temperatura no interior da partícula seja homogênea ($Biot < 0.1$) e a difusão das espécies seja instantânea.
18. Na etapa de combustão considera-se o modelo de núcleo exposto.
19. Partícula de composição homogênea.
20. Os gases são considerados ideais.
21. As forças que atuam sobre a partícula serão a força peso, a força de arrasto F_D e a força de empuxo F_E .

3.2.1 Secagem

A etapa de secagem começa quando a pressão de saturação da água à temperatura da superfície da partícula for maior que a pressão parcial da água no reservatório e termina quando a partícula esteja completamente seca.

A vazão de água sendo evaporada é determinada a partir da equação de convecção de massa, equação (3.1) (MEZHERICHER et al., 2008).

$$\dot{m}_{H_2O} = A \bar{h}_m (X_{s_{H_2O}} - X_{\infty_{H_2O}}) \rho \frac{M_{H_2O}}{M_{mix}} \quad (3.1)$$

Onde \bar{h}_m é o coeficiente de transferência de massa, A é a área superficial da partícula, ρ é a densidade da mistura de gases, M_{H_2O} a massa molecular da água e M_{mix} da mistura. X_{sH_2O} é a fração molar de saturação da água na temperatura da superfície da partícula e é determinada a partir da equação (3.2), e $X_{\infty H_2O}$ a fração molar de água no reservatório determinada a partir do coeficiente de excesso de ar, da umidade da partícula e da composição elementar da biomassa para uma caldeira em regime permanente. O cálculo das frações molares dos gases na câmara de combustão é detalhado no apêndice 5.

$$X_{sH_2O} = \frac{n_{H_2O_s}}{n_T} = \frac{\frac{p_{ws}V}{RT_s}}{\frac{pV}{RT_s}} = \frac{p_{ws}}{p} \quad (3.2)$$

Onde p é a pressão do reservatório e p_{ws} a pressão de saturação da água à temperatura da superfície, a qual é determinada a partir da equação (3.3) apresentada por Ren et al. (1983).

$$\ln(p_{ws}) = \sum_{i=0}^5 c_i T^{i-1} + c_6 \ln(T) \quad (3.3)$$

Para $273,16 < T < 473,15$ K, os coeficientes c_i são:

$$\begin{aligned} c_0 &= -5,8002206 \times 10^3 & c_3 &= 4,1764768 \times 10^{-5} & c_6 &= 6,5459673 \\ c_1 &= 1,3914993 & c_4 &= -1,4452093 \times 10^{-8} \\ c_2 &= -4,8640239 \times 10^{-2} & c_5 &= 0 \end{aligned}$$

Em seguida apresenta-se o balanço de energia tomando como volume de controle a partícula. A transferência de calor ocorre por convecção e radiação. A energia saindo através das fronteiras é determinada pela entalpia do vapor da água saindo da partícula. A energia da partícula é representada a partir da equação (3.4).

$$E = m_{ps} c_{bs} (T_p - T_{ref}) + m_{H_2O} c_{pH_2O(l)} (T_p - T_{ref}) \quad (3.4)$$

Sendo m_{ps} a massa da partícula seca, m_{H_2O} a massa de água líquida na partícula, c_{bs} o calor específico da partícula seca e $c_{pH_2O(l)}$ o calor específico da água líquida. Derivando a equação (3.4):

$$\frac{dE}{dt} = m_{ps} c_{bs} \frac{dT_p}{dt} + \dot{m}_{ps} c_{bs} (T_p - T_{ref}) + m_{H_2O} c_{pH_2O(l)} \frac{dT_p}{dt} + \dot{m}_{H_2O} c_{pH_2O(l)} (T_p - T_{ref}) \quad (3.5)$$

Substituindo na equação (2.49) considerando $\dot{m}_{ps} = 0$ e $h_{H_2O(l)} = c_{pH_2O(l)}(T_p - T_{ref})$:

$$m_{ps} c_{bs} \frac{dT_p}{dt} + m_{H_2O} c_{pH_2O(l)} \frac{dT_p}{dt} = \dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} - \dot{m}_{H_2O} h_{fg} \quad (3.6)$$

Onde h_{fg} é a entalpia latente de vaporização da água à temperatura da superfície da partícula, \dot{q}_{conv} e \dot{q}_{rad} as taxas de troca de calor transferido entre a partícula e o meio envolvente por convecção e radiação. As taxas de calor por convecção e radiação determinam-se a partir da equação (3.7) e a equação (3.8) respectivamente.

$$\dot{q}_{conv} = A \bar{h} (T_\infty - T_s) \quad (3.7)$$

$$\dot{q}_{rad} = A \sigma (\varepsilon_g T_\infty^4 - \alpha_g T_s^4) \quad (3.8)$$

Os cálculos do coeficiente de convecção \bar{h} , da emissividade, ε_g , e absorvidade, α_g , do gás foram detalhados na seção de transferência de calor e massa. Estas duas equações são utilizadas durante todo o processo de combustão da partícula. O que varia nas diferentes etapas são as espécies que entram e saem do volume de controle e as taxas de energia liberada ou absorvida por reações químicas.

3.2.2 Etapa de pirólise e combustão dos voláteis

Após o término da secagem, a partícula sofre aquecimento até a temperatura de início da devolatilização. Neste modelo, consideramos que o início da devolatilização coincide com a temperatura de ignição dos voláteis. Essa hipótese é baseada em dados experimentais que indicam a temperatura de ignição dos voláteis logo após o início da devolatilização. Finalmente quando a massa da partícula é igual a massa de carbono fixo, determinada na análise imediata, termina esta etapa e começa a combustão do carvão que ficou após a volatilização. A devolatilização é modelada como uma pirólise. As velocidades da cinética das reações versus o transporte das espécies determinam onde ocorre a combustão dos voláteis: na superfície ou afastada desta.

Primeiro deve-se determinar a taxa de devolatilização através da **cinética da pirólise**. A pirólise é modelada como uma pirólise rápida por uma única reação global a partir da equação (2.25) com expoente $n=1$ representada na equação (3.9).

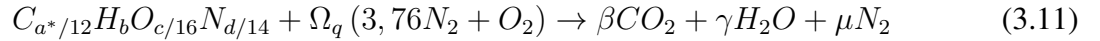
$$\frac{dm_v}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{am}}{R T}\right) (m_v^* - m_v) \quad (3.9)$$

Os voláteis são modelados a partir da seguinte expressão: $C_{a^*/12}H_bO_{c/16}N_{d/14}$, onde os coeficientes a , b , c e d representam a composição mássica da partícula, em base seca sem cinzas, determinada a partir da análise elementar. O coeficiente a^* representa a fração mássica de carbono volatilizável na biomassa, em base seca sem cinzas, determinada segundo a equação 3.10.

$$a^* = a - Y_{cfixo} \quad (3.10)$$

Onde Y_{cfixo} é a fração mássica de carbono fixo na partícula, em base seca sem cinzas, determinado na análise imediata.

Em seguida os voláteis entram em contato com a quantidade de oxigênio necessária para garantir a combustão estequiométrica. A equação (3.11) representa a equação geral da etapa de devolatilização e combustão dos voláteis.



$$\beta = a^*/12$$

$$\Omega_q = \beta + \gamma/2 - c/32$$

$$\gamma = b/2$$

$$\mu = d/28 + 3,76\Omega_q$$

Onde Ω_q representa a quantidade estequiométrica de ar por kg de biomassa seca sem cinzas, β , γ , μ a quantidade de moles de CO_2 , H_2O , N_2 respectivamente por kg de biomassa seca sem cinzas. As vazões mássicas dos produtos e do oxigênio, em função da vazão mássica de voláteis \dot{m}_v , são:

$$\dot{m}_{O_2} = -\frac{\Omega_q M_{O_2}}{(1 - Y_{cfixo})} \dot{m}_v \quad (3.12)$$

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{\beta M_{CO_2}}{(1 - Y_{cfixo})} \dot{m}_v \quad (3.13)$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{\gamma M_{H_2O}}{(1 - Y_{cfixo})} \dot{m}_v \quad (3.14)$$

Depois de conhecer as vazões mássicas a partir das equações (3.9 e 3.12-3.14), principal-

mente a do oxigênio, é necessário verificar onde ocorrerá a combustão. Para isto determina-se o raio no qual a vazão mássica de oxigênio transportada por convecção é igual a quantidade de oxigênio necessária para a combustão dos voláteis supondo que a concentração de oxigênio na chama é zero. Se o raio determinado é menor que o raio da partícula, a combustão ocorre na superfície desta, caso contrário a combustão ocorre no raio determinado ao qual chamaremos raio de chama. A equação (3.15) representa a massa de oxigênio transportada desde uma distância afastada da partícula e o raio de chama.

$$\dot{m}_{O_2} = A \bar{h}_m (X_{\infty O_2} - X_{ch O_2}) \rho \frac{M_{O_2}}{M_{mix}} \quad (3.15)$$

Onde A é a área da superfície, $X_{ch O_2}$ a fração molar de oxigênio no raio de chama, $X_{\infty O_2}$ a fração molar de oxigênio no reservatório e \bar{h}_m é o coeficiente de convecção de massa. O cálculo do coeficiente de convecção de massa é detalhado no apêndice 2.5.2.

Finalmente, falta determinar a derivada da temperatura da partícula respeito ao tempo mediante o balanço de energia. A seguir apresentam-se os balanços de energia seguindo um procedimento análogo ao apresentado na seção de secagem. A equação (3.16) representa o balanço de energia para o caso em que a combustão ocorre na superfície da partícula, enquanto a equação (3.17) representa o balanço de energia quando a chama ocorre afastada da partícula. Em ambos casos o volume de controle é a partícula.

$$m_p c_b \frac{dT_p}{dt} + \dot{m}_p c_b (T_p - T_{ref}) = \dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} + \dot{m}_v (\Delta h_v^q - \Delta h_p^q) + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} - \dot{m}_{H_2O} h_{H_2O} \quad (3.16)$$

$$m_p c_b \frac{dT_p}{dt} + \dot{m}_p c_b (T_p - T_{ref}) = \dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} - \dot{m}_v (h_v^s + \Delta h_p^q) \quad (3.17)$$

Onde m_p é a massa da partícula, h_i a entalpias sensíveis dos produtos por unidade de massa, Δh_v^q é a entalpia química liberada pela combustão dos voláteis modelada pelo poder calorífico superior, h_v^s a entalpia sensível dos voláteis por unidade de massa, e Δh_p^q é a entalpia química necessária para a pirólise em kJ/kg . A Δh_p^q é determinada a partir da equação (3.18) proposta por *Milosavljevic(1996)* e comprovada por *Haseli et al. (2013)* onde a reação de pirólise é considerada

endotérmica. A temperatura de referencia para as entalpias é 25°C e a água em estado líquido. \dot{q}_{conv} e \dot{q}_{rad} são calculados analogamente a etapa de secagem.

$$\Delta h_p^q = -1460Y_C + 538(1 - Y_C) \quad (3.18)$$

Onde Y_C é a fração mássica de carbono fixo determinada na análise imediata. O modelo é valido para Y_C iniciais menores que 27%.

3.2.3 Etapa de combustão do carvão

A etapa de combustão do carvão é modelada como uma combustão direta com gaseificação em paralelo. Nesta etapa as equações de cinética dos mecanismos de combustão direta e gaseificação do carvão dependem das frações molares de oxigênio e dióxido de carbono na superfície da partícula respectivamente (TURNS, 2000). As incógnitas principais são a taxa de consumo de carbono sendo queimado e gaseificado, a vazão mássica do dióxido de carbono na superfície, vazão mássica de oxigênio chegando à superfície e as frações molares de dióxido de carbono e oxigênio na superfície. Para determinar estas incógnitas considera-se um sistema de equações a partir das: equações globais da cinética dos mecanismos de reações de combustão e gaseificação, equações das reações químicas e seus respectivos balanços de massa, e o transporte de oxigênio e dióxido de carbono por convecção. Considera-se que o monóxido de carbono produzido na gaseificação é queimado longe da partícula.

Para determinar o fluxo mássico de carbono sendo consumido tanto por combustão e gaseificação utilizam-se as equações (2.40) e (2.43) apresentadas na seção de cinética da combustão e gaseificação do carvão. Relembremos nas equações (3.19) e (3.20).

$$\dot{m}_C^c = A_s k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \frac{M_C}{n_{O_2}} \frac{p}{RT_s} X_{O_2,s} \quad (3.19)$$

$$\dot{m}_C^g = A_s k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \frac{M_C}{n_{CO_2}} \frac{p}{RT_s} X_{CO_2,s} \quad (3.20)$$

As vazões mássicas das espécies saindo e chegando na superfície da partícula são determinadas a partir das equações das reações de combustão e gaseificação. A equação (3.21) representa

a reação de combustão direta, enquanto a equação (3.22) representa a reação de gaseificação na superfície.



Fazendo o balanço de massa para cada reação obtém-se: a vazão de oxigênio sendo consumida na superfície :

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{M_C} \dot{m}_C^c n_{O_2} \quad (3.23)$$

a vazão de dióxido de carbono produzida na combustão menos a consumida na gaseificação:

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_C} (\dot{m}_C^c - \dot{m}_C^g) n_{CO_2} \quad (3.24)$$

e a vazão mássica de monóxido de carbono sendo gerada na gaseificação:

$$\dot{m}_{CO} = n_{CO} \frac{M_{CO}}{M_C} \dot{m}_C^g \quad (3.25)$$

Onde n_i e a relação estequiométrica da espécie a em $kmol_i/kmol_C$.

O transporte das espécies é modelado por convecção de massa segundo a equação (3.26) para o oxigênio chegando à superfície e a equação (3.27) para a vazão de dióxido de carbono em direção normal à superfície.

$$\dot{m}_{O_2} = A_s \bar{h}_{m_{O_2}} (X_{O_2\infty} - X_{O_2s}) \rho \frac{M_{O_2}}{M_{mix}} \quad (3.26)$$

$$\dot{m}_{CO_2} = A_s \bar{h}_{m_{CO_2}} (X_{CO_2s} - X_{CO_2\infty}) \rho \frac{M_{CO_2}}{M_{mix}} \quad (3.27)$$

Onde A_s é a área da superfície, X_{is} e $X_{i\infty}$ as frações molares da espécie i na superfície da partícula e no reservatório respectivamente, e \bar{h}_m é o coeficiente de convecção de massa.

Resolvendo o sistema de equações determinado pelas equações (3.19), (3.23) e (3.15) obtém-se a seguinte equação para calcular diretamente a massa de carvão sendo queimada em função de

parâmetros conhecidos:

$$\dot{m}_C^c = \frac{k_{0c} \exp\left(-\frac{E_{ac}}{RT_s}\right) \bar{h}_{mO_2}}{k_{0c} \exp\left(-\frac{E_{ac}}{RT_s}\right) + \bar{h}_{mO_2}} \frac{1}{n_{O_2}} \frac{p}{RT_s} A_s M_C X_{O_2\infty} \quad (3.28)$$

Analogamente a partir das equações (3.20), (3.24) e (3.27) obtém-se a seguinte equação para calcular diretamente a massa de carvão sendo gaseificada:

$$\dot{m}_C^g = \frac{k_{0g} \exp\left(-\frac{E_{ag}}{RT_s}\right) \bar{h}_{mCO_2}}{k_{0g} \exp\left(-\frac{E_{ag}}{RT_s}\right) + \bar{h}_{mCO_2}} \left[\frac{1}{n_{CO_2}} \frac{p}{RT_s} A_s M_C X_{CO_2\infty} + \frac{\dot{m}_C^c}{\bar{h}_{mCO_2}} \right] \quad (3.29)$$

Finalmente, falta determinar a temperatura da partícula em função do tempo mediante o balanço de energia na superfície da partícula. Primeiro determinaremos as energias da reação de combustão (equação 3.30) e gaseificação (equação 3.31) na temperatura de referência a partir das entalpias de formação (Tabela 3.2) considerando o carbono como uma substância pura.

Tabela 3.2: Entalpias de formação substâncias puras a 25°C e 1 atm

Substância	Entalpia formação h_f° (kJ/kmol)	Substância	Entalpia formação h_f° (kJ/kmol)
C	0	O ₂	0
CO ₂	-393.776,08	CO	-110.597,25

Fonte: McBride e Gordon, 1996

$$Q_c^c = \left(\frac{1 \text{ kmol}_C}{\text{kmol}_C} h_{fC}^\circ + \frac{1 \text{ kmol}_{O_2}}{\text{kmol}_C} h_{fO_2}^\circ - \frac{1 \text{ kmol}_{CO_2}}{\text{kmol}_C} h_{fCO_2}^\circ \right) \frac{1}{M_C} = 32.814,7 \text{ kJ/kg}_C \quad (3.30)$$

$$Q_c^g = \left(\frac{1 \text{ kmol}_C}{\text{kmol}_C} h_{fC}^\circ + \frac{1 \text{ kmol}_{CO_2}}{\text{kmol}_C} h_{fCO_2}^\circ - \frac{2 \text{ kmol}_{CO}}{\text{kmol}_C} h_{fCO}^\circ \right) \frac{1}{M_C} = -14.381,8 \text{ kJ/kg}_C \quad (3.31)$$

Considera-se que combustão do monóxido do carbono gaseificado ocorre fora do volume de controle. A equação (3.32) representa o balanço de energia.

$$m_p c_c \frac{dT_p}{dt} + \dot{m}_p c_c (T_p - T_{ref}) = \dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} + \dot{m}_C^c Q_c^c + \dot{m}_C^g Q_c^g + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} - \dot{m}_{CO} h_{CO} \quad (3.32)$$

Onde \dot{m}_C é a soma do carbono sendo queimado e gaseificado, c_c é o calor específico do carvão, h_i é a entalpia sensível da espécie i , Q_c^c e Q_c^g os calores das reações de combustão e gaseificação do carbono respectivamente. Observe-se que a entalpia química do monóxido de carbono está implícita no calor de reação da gaseificação. As taxas de troca de calor transferido entre a partícula e o meio envolvente por convecção e radiação determinam-se a partir da equação (3.7) e a equação (3.8) respectivamente. O cálculo do coeficiente de convecção \bar{h} , da emissividade, ε_g , e absortividade, α_g , do gás foram detalhados na seção de transferência de calor e massa.

3.2.4 Fluidificação

A trajetória vertical da partícula é determinada através do balanço de forças aplicado à partícula apresentado na Figura 3.3.

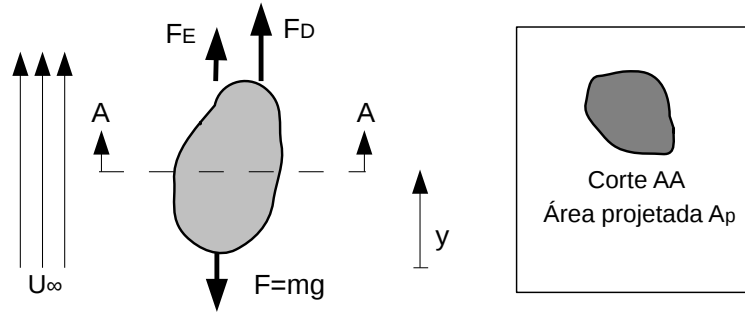


Figura 3.3: Diagrama das forças sobre a partícula durante o escoamento

A continuação apresenta-se o balanço de forças considerando o peso, a força de arrasto F_D e a força de empuxo F_E :

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = F_E + F_D - m_p g \quad (3.33)$$

$$F_E = V_p \rho_f g \quad (3.34)$$

$$F_D = \frac{1}{2} \rho_f w^2 A_p C_D \quad (3.35)$$

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = V_p g (\rho_f - \rho_p) + \frac{1}{2} \rho_f (U_\infty - v_p)^2 A_p C_D \quad (3.36)$$

Onde v_p é a velocidade ascendente da partícula, U_∞ a velocidade do escoamento, $w = U_\infty - v_p$ a velocidade do escoamento relativa à partícula, g a constante gravitacional, m_p a massa da partícula, V_p o volume da partícula, ρ_f e ρ_p a densidade do fluido e da partícula respectivamente e C_D o coeficiente de arrasto.

Coeficiente médio de arrasto

Khan e Richardson (1987) fazem uma revisão da literatura das diferentes correlações utilizadas para o coeficiente de arrasto e propuseram uma correlação para partículas esféricas baseadas em dados experimentais de diversos pesquisadores com um ajuste de 0,999. Na Tabela 3.3 se apresentam algumas das correlações apresentadas.

Tabela 3.3: Correlações na literatura para determinar o coeficiente de arrasto

Fonte	Faixa do número de Reynolds	Equação
Gilbert et al. (1955)	$0,2 < Re < 2000$	$C_D = 0,48 + \frac{28}{Re^{0,85}}$
Clift e Gauvin (1970)	$Re < 3 \times 10^5$	$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0,15 Re^{0,687}) + \frac{0,42}{1 + 4,25 \times 10^4 Re^{-1,18}}$
Clift et al. (1979)	$Re < 0.01$	$C_D = 3/16 + 24/Re$
	$0.01 < Re < 20$	$C_D = \frac{24}{Re} [1 + 0,1315 Re^{(0,82-0,05w)}]$
	$20 < Re < 260$	$C_D = \frac{24}{Re} [1 + 0,1935 Re^{0,6305}]$
	$260 < Re < 1500$	$\log_{10} C_D = 1,6435 - 1,1242w + 0,1558w^2$
	$1500 < Re < 12000$	$\log_{10} C_D = -2,4571 + 2,5558w - 0,9295w^2 + 0,1049w^3$
Flemmer e Banks (1986)	$0,1 < Re < 10^5$	$\log_{10} \left(\frac{Re C_D}{24} \right) = 0,261 Re^{0,369} - 0,105 Re^{0,431} - \frac{0,124}{1+w^2}$
Turton e Levenspiel (1986)	$10^{-2} < Re < 2 \times 10^5$	$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0,173 Re^{0,657}) + \frac{0,413}{1 + 16300 Re^{-1,09}}$
Khan e Richardson (1987)	$Re < 2,6 \times 10^5$	$C_D = (2,25 Re^{-0,31} + 0,36 Re^{0,06})$

Fonte: Khan e Richardson (1987).

Haider e Levenspiel (1989) apresenta a equação (3.37) para partículas esféricas e a equação (3.38) para partículas não esféricas e $Re_p < 2,6 \times 10^5$:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + 0,1806 Re_p^{0.6459}) + \frac{0,4251}{1 + \frac{6880,95}{Re_p}} \quad (3.37)$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + A Re_p^B) + \frac{C}{1 + \frac{D}{Re_p}} \quad (3.38)$$

$$A = \exp(2,3288 - 6,45816 \phi + 2,4486 \phi^2)$$

$$B = 0,0964 + 0,5565 \phi$$

$$C = \exp(4,905 - 13,89444 \phi + 18,4222 \phi^2 - 10,2599 \phi^3)$$

$$D = \exp(1,4681 + 12,25844 \phi - 20,7322 \phi^2 + 15,8855 \phi^3)$$

Onde ϕ é o grau de esfericidade definido por *Wadell (1933)* como a razão entre superfície de uma esfera com o mesmo volume da partícula e a área superficial da partícula. A equação (3.38) apresenta um RMS máximo de 3,4, % para esfericidades maiores a 0,67 resultando a mais adequada para partículas cilíndricas como as modeladas neste trabalho.

3.3 Lista dos módulos desenvolvidos para o programa

A continuação é apresentada uma lista dos principais módulos do programa desenvolvido em Fortran 90 para a combustão de uma partícula de biomassa.

- Programa principal.
- Condições iniciais e parâmetros fixos.
- Módulo da cinética das reações.
- Estequiometria.
- Coeficiente de difusão binária.
- Coeficiente de difusão multicomponente.
- Parâmetros radiação em gases.
- Coeficiente convecção de calor.
- Coeficiente convecção de massa.
- Determinação do raio do frente de chama a partir do método de Newton Raphson.
- Módulo fluidização.
- Determinação da taxa de secagem e balanço de energia na etapa de secagem.

- Balanço de energia na etapa de pirólise com combustão dos voláteis na superfície.
- Balanço de energia na etapa de pirólise com combustão dos voláteis afastada da superfície.
- Balanço de energia na etapa de combustão e gaseificação do carvão.
- Módulo das funções para os módulos Runge Kutta das diferentes etapas.
- Módulo Runge Kutta: Etapa secagem.
- Módulo Runge Kutta: Etapa pirólise com chama na superfície.
- Módulo Runge Kutta: Etapa pirólise com chama afastada da superfície.
- Módulo Runge Kutta: Etapa combustão e gaseificação do carvão.
- Densidade, entalpias e calores específicos dos gases.
- Viscosidade dos gases.
- Condutividade dos gases.
- Módulo funciones matemáticas auxiliares: inversa de uma matriz e produto matriz-vetor.

Todos os módulos foram elaborados neste trabalho. O cálculo das propriedades é detalhado no apêndice 5.

4 RESULTADOS

Primeiro apresentam-se a validação do modelo em base aos resultados dos modelos apresentados por Saastamoinen et al. (2010), Ma et al.(2007) e Haseli et al (2011) utilizando as mesmas condições de operação que nos trabalhos deles para a combustão de uma partícula de madeira. Em seguida apresentam-se gráficos com os principais resultados que se podem obter a partir do programa desenvolvido. Incluem-se resultados tanto para partículas esféricas como cilíndricas. Finalmente apresentam-se resultados da sensibilidade das principais variáveis em função da velocidade absoluta do escoamento dos gases na fornalha e do coeficiente de excesso de ar.

Os parâmetros cinéticos serão mantidos fixos independentemente do modelo a comparar e da biomassa a utilizar. Na cinética da devolatilização utilizaremos a média dos dados obtidos da literatura para modelos globais de gaseificação de biomassa que utilizam a forma da equação (2.26) de ordem 1. Para a gaseificação do carvão utilizaremos a média dos modelos que consideram a área superficial da partícula como área de reação. Analogamente, para a oxidação do carvão consideramos os parâmetros propostos por Saastamoinen (1993) que considera a mesma área. Como já citado anteriormente esta hipótese resulta muito forte já que a área dos poros é da ordem de $A_s = 1.0 \times 10^6 m^2/m^3$ segundo *Lu et al.(2008)*, e por tanto deveria ser considerada. Porém ao não considerar a difusão dentro da partícula, a qual é uma hipótese igualmente forte que a anterior, se utilizássemos a área dos poros provavelmente estaríamos levando a um erro ainda maior já que estaríamos considerando a velocidade de difusão dentro da partícula muito maior que a velocidade de difusão dos gases, o que seria irreal. Estas duas hipóteses vão condicionar grandemente os resultados na etapa de combustão e deveriam ser as primeiras a ser melhoradas em futuros trabalhos. Para determinar a média dos fatores exponenciais devemos considerar a média dos logaritmos. Os parâmetros cinéticos utilizados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros cinéticos utilizados no modelo

Reação	k	Unidade	E(kJ/mol)	Fonte
Pirólise	2,88E+06	s^{-1}	93,59	Média literatura Tabela 2.9 bagaço
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	1,70E+06	$m s^{-1}$	192,85	Média Yi et al.(2011) e Turns (2000)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	4,65E+04	$m s^{-1}$	68,00	Saastamoinen (1993)

4.1 Validação do modelo partícula esférica

Validação frente a o modelo utilizado por Saastamoinen et al. (2010)

Saastamoinen et al. (2010) apresentam resultados para uma partícula esférica de madeira de $25\ \mu m$, temperatura do ambiente 1123 K e fração molar de oxigênio na câmara de 21%, partícula seca. Nas Figuras 4.1 e 4.2 apresentam-se as curvas de massa em função do tempo e da temperatura respectivamente para o modelo de Saastamoinen et al. (2010) e nosso modelo nas mesmas condições de funcionamento.

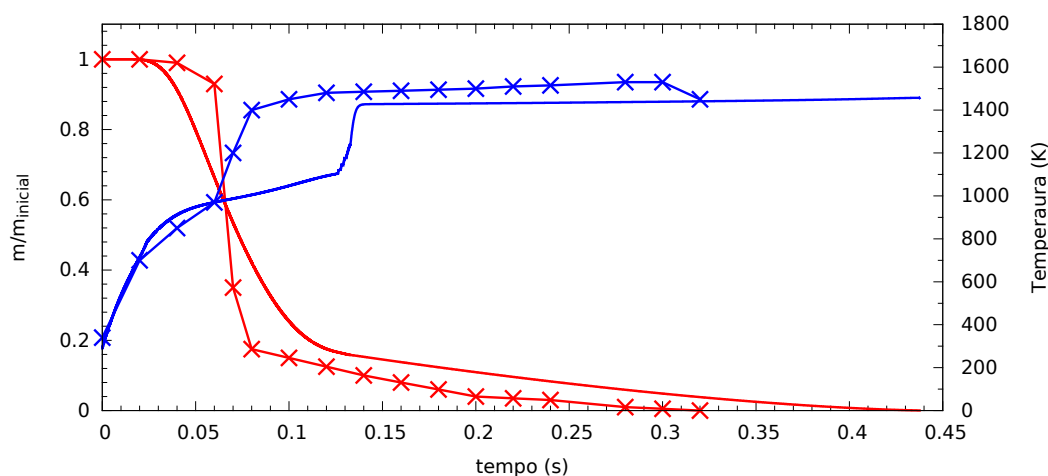


Figura 4.1: Massa em função do tempo (— este trabalho, × Saastamoinen et al. (2010)) e temperatura em função do tempo (— este trabalho, × Saastamoinen et al. (2010)) partícula 0.25mm.

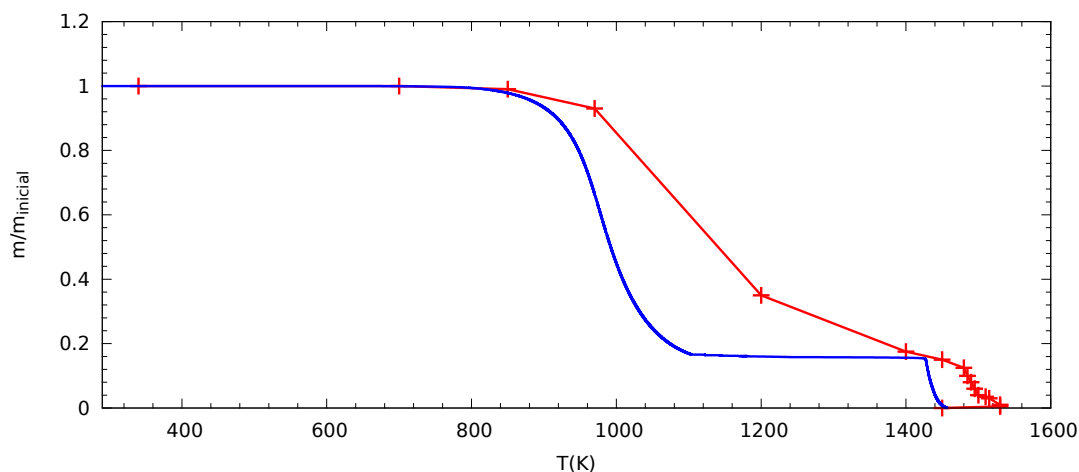


Figura 4.2: Massa em função da temperatura da partícula (— este trabalho, × Saastamoinen et al. (2010)), partícula 0.25mm.

Na Figura 4.1 observa-se que nos primeiros 0,25 segundos ocorre um aquecimento similar nos dois modelos até chegar a uma temperatura de 800 K onde em nosso modelo começa a etapa de devolatilização, enquanto que no modelo de Saastamoinen et al. (2010) começa no entorno dos 1000 K como também pode-se observar na Figura 4.2. Este comportamento deve-se à diferença nos parâmetros cinéticos utilizados já que a equação utilizada é a mesma. Imediatamente começada a devolatilização, observa-se que no modelo de Saastamoinen et al. (2010) esta etapa é mais rápida o qual deve-se as diferenças nas velocidades de aquecimento da partícula. Estas diferenças são consequência de que em nosso modelo a combustão dos voláteis ocorre majoritariamente afastada da partícula gerando um aquecimento mais lento.

Entre a etapa de devolatilização e a combustão e gaseificação do carvão observa-se um grande aumento da temperatura com derivada brusca passando de 1100 K a 1450 K quase instantaneamente. Isto é devido a que nesse instante a temperatura é ainda inferior a do ambiente e a taxa de devolatilização, combustão e gaseificação de carvão são desprezíveis gerando um aquecimento mais rápido ao não estar ocorrendo reações endotérmicas.

Finalmente observa-se que os resultados concordam muito bem na etapa de combustão de carvão. Isto é devido a que Saastamoinen et al. (2010) considera um modelo muito similar ao nosso no qual a combustão do carvão é modelada por uma equação de primeira ordem baseada nos parâmetros de Arrhenius e utilizando como área de reação a área superficial, sem considerar os poros.

Validação frente a o modelo utilizado por Ma et al.(2007)

Ma et al.(2007) apresentam resultados para partículas esféricas de madeira de 320 e 640 μm , temperatura do ambiente 1400 K e fração molar de oxigênio na câmara de 5%, umidade da partícula 10% base úmida.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 observa-se que a forma das curvas até a etapa de combustão do carvão são similares nos dois modelos. A grande diferença é que em nosso modelo o aquecimento ocorre antes determinando que a etapa de devolatilização inicie antes. Além disso, nas curvas de massa em função da temperatura (Figura 4.5), pode-se observar que no modelo de Ma et al.(2007) para partículas de 320 μm diâmetro a etapa de devolatilização começa a 1000 K e para partículas de 640 μm começa a 1300 K enquanto que em nosso modelo começam a 900 K e 1000 K para 320 μm e 640 μm respectivamente. Isto é devido a alta energia de ativação escolhida por Ma et al.(2007) no modelo cinético da pirólise, 250 kJ/mol em comparação com 93,59 kJ/mol utilizados em nosso modelo.

A combustão de carvão começa após dos 1400 K nos dois modelos. A grande diferença nos modelos é que Ma et al.(2007) considera uma maior reatividade do carvão de biomassa, multiplicando por 4 o fator pré-exponencial obtido para carvões minerais. Esta opção escolhida por Ma et al.(2007) resulta arbitrária mas na prática parece simular os efeitos de não considerar a difusão dentro da partícula, nem a maior reatividade do carvão de biomassa em relação a um carvão fóssil e nem a área dos poros. Como já citamos anteriormente em nosso modelo não são tidos em conta estes efeitos, portanto há um grande afastamento nos tempos da etapa de combustão do carvão. Porém se observamos as Figuras 4.3 e 4.4, em nosso modelo as temperaturas alcançadas na etapa de combustão são similares e os tempos são aproximadamente quatro vezes maiores.

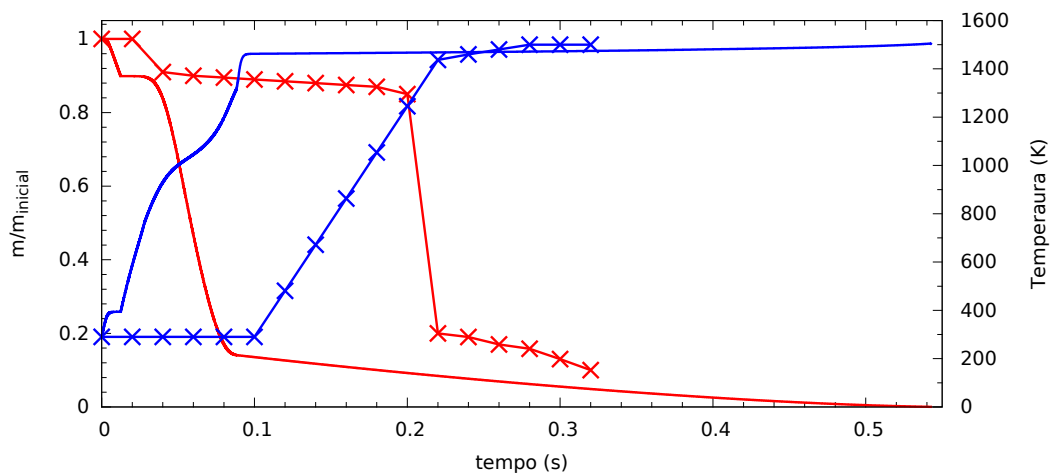


Figura 4.3: Massa em função do tempo (— este trabalho, × Ma et al.(2007)) e temperatura em função do tempo (— este trabalho, × Ma et al.(2007)) partícula 0.32mm.

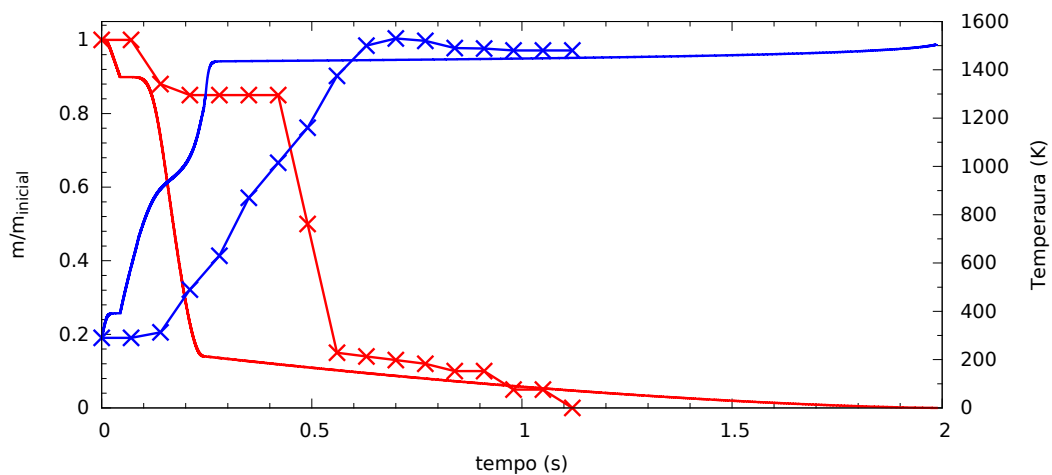


Figura 4.4: Massa em função do tempo (— este trabalho, × Ma et al.(2007)) e temperatura em função do tempo (— este trabalho, × Ma et al.(2007)) partícula 0.64mm.

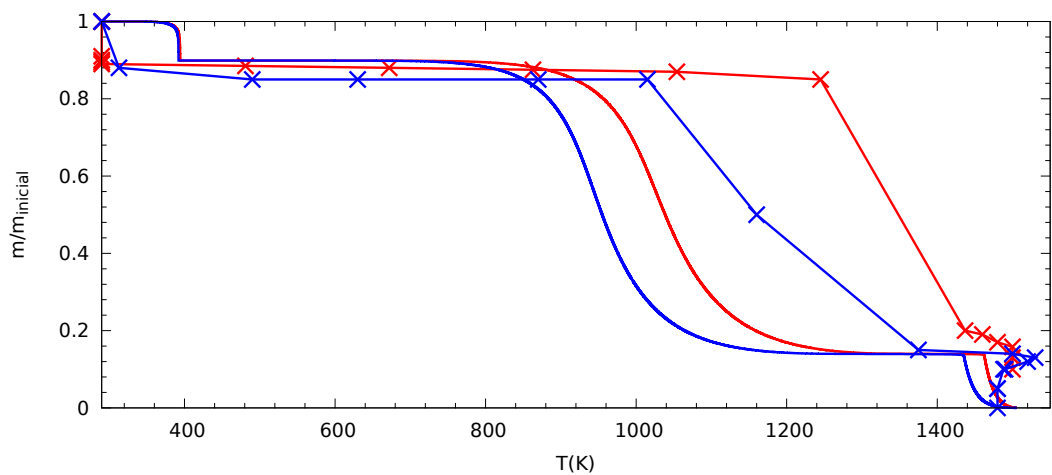


Figura 4.5: Massa em função da temperatura partícula 0.32mm (— este trabalho, × Ma et al.(2007)), partícula 0.64mm (— este trabalho, × Ma et al.(2007)).

Validação frente a o modelo utilizado por Haseli et al (2011)

Haseli et al (2011) apresentam resultados para partículas esféricas de madeira de 1 mm, temperatura do ambiente 1223 K e fração molar de oxigênio na câmara de 5%, partícula seca. Apresentam um modelo mais complexo que os apresentados anteriormente e o desenvolvido neste trabalho. Na etapa de pirólise utilizam 3 equações paralelas de primeira ordem, baseada nos parâmetros de Arrhenius, para modelar a formação de carvão, gases leves e gases pesados. Porém a maior diferença com nosso modelo e os apresentados anteriormente é que *Haseli et al (2011)* considera a resistência a transferência de calor e massa dentro da partícula e sendo coerente com isto, utiliza como área de reação para a etapa de combustão de carvão, a área superficial e a área interior dos poros. Além disso, modela a etapa de carvão como a oxidação direta com oxigênio simultaneamente a gaseificação com dióxido de carbono e água. Nas Figuras 4.6 e 4.7 apresentam-se os resultados de *Haseli et al (2011)* e os de nosso modelo nas mesmas condições de funcionamento.

Na figura 4.7 observa-se que o modelo cinético para a etapa de devolatilização concorda muito bem com os resultados obtidos por *Haseli et al (2011)*. Porém na figura 4.6 observam-se diferenças no tempo o qual é devido a que em nosso modelo o aquecimento da partícula ocorre mais rapidamente na etapa de devolatilização. Isto se pode atribuir a não considerar a resistência interna da partícula à transferência de calor.

Como já citamos as maiores diferenças com nosso modelo estão na etapa de combustão do carvão, as quais quedam demonstradas claramente na curva de temperatura em função do tempo da Figura 4.6. Para obter resultados mais consistentes nesta etapa resulta indispensável considerar tanto a difusão de massa dentro da partícula, quanto a área dos poros nas equações cinéticas da combustão e gaseificação do carvão. Em futuros trabalhos deve-se começar por superar estas hipóteses.

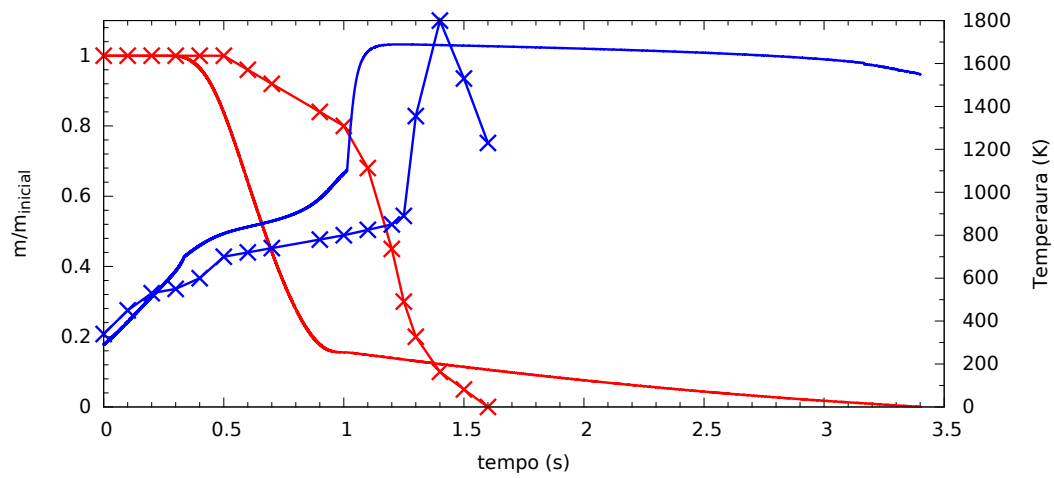


Figura 4.6: Massa em função do tempo (— este trabalho, × Haseli et al (2011)) e temperatura em função do tempo (— este trabalho, × Haseli et al (2011)), partícula 1 mm.

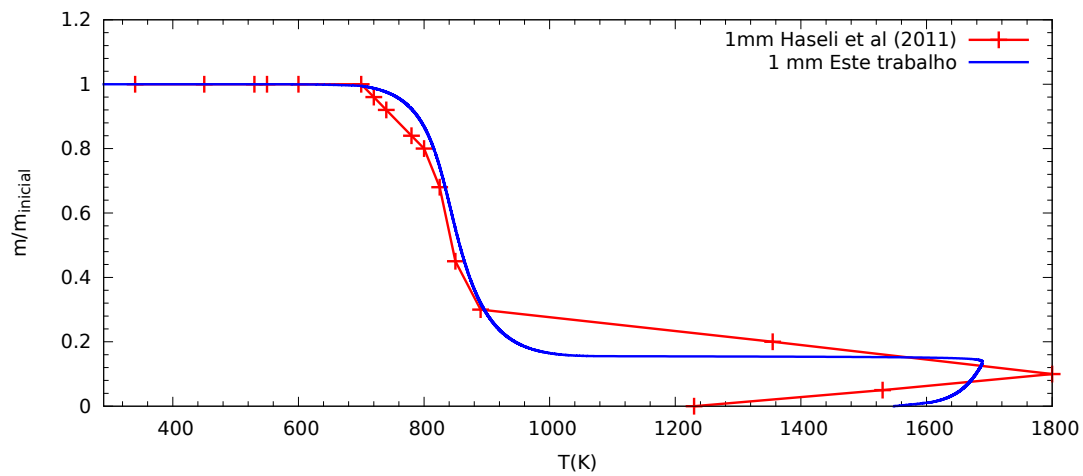


Figura 4.7: Massa em função da temperatura (— este trabalho, × Haseli et al (2011)), partícula 1 mm.

Discussão do modelo cinético na etapa de pirólise

Nos resultados analisados anteriormente deu para mostrar as diferenças do modelo desenvolvido neste trabalho principalmente na etapa de combustão do carvão. Porém o modelo global utilizado para a cinética da pirólise também é muito simples e não gera informação quanto a estequiometria dos produtos. A seguir apresentaremos um gráfico comparativo do modelo utilizado versus um TGA de bagaço de cana e com o método DAEM segundo a equação 2.36 com os mesmos parâmetros que no modelo global utilizado e variância $\sigma = 5.5 \text{ kJ/mol}$.

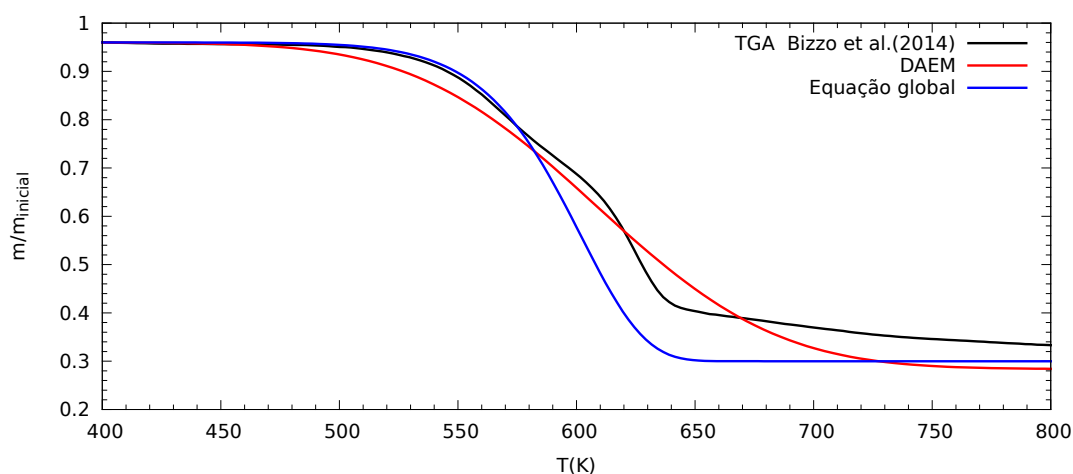


Figura 4.8: Comparação modelo cinético global versus TGA versus método DAEM

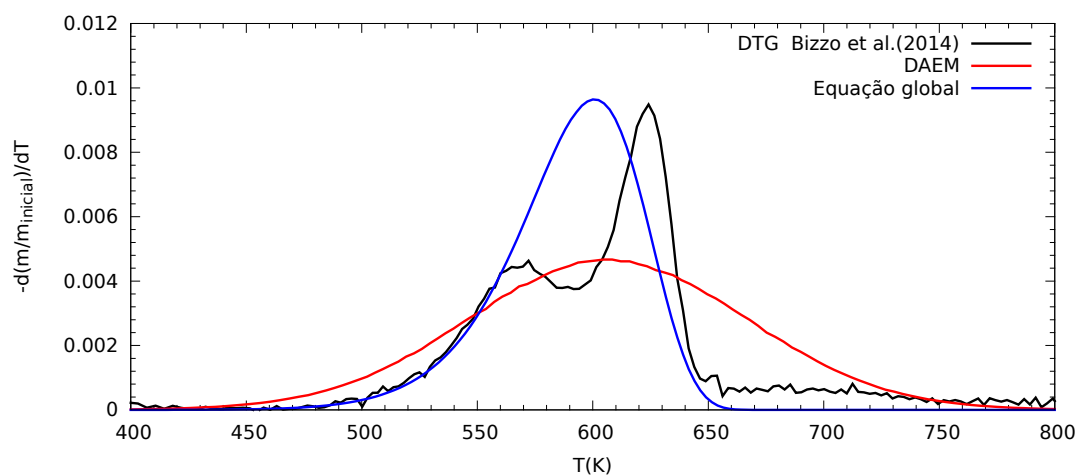


Figura 4.9: Comparação DTG versus a derivada da massa da partícula sobre a massa inicial da partícula em função do tempo segundo o modelo cinético global e o método DAEM

Na Figura 4.8, onde se apresenta a variação da massa em função da temperatura, pode-se observar que tanto o modelo de uma equação global quanto o modelo DAEM conseguem aproximar razoavelmente aos dados obtidos no TGA. Porém na Figura 4.9 observa-se que a média da derivada da perda de massa em função da temperatura para equação global é maior que a do TGA em quanto que a do método DAEM é menor. Consequentemente a reação global modela mais rapidamente a pirólise quanto que o método DAEM modela mais devagar respeito aos resultados obtidos na TGA. A vantagem do modelo DAEM frente ao modelo global de uma equação é que minimiza o erro no processo total de devolatilização. A grande desvantagem destes modelos, a mais de não conseguir um ajuste muito preciso, é que não conseguem representar a degradação individual de cada espécie e os intervalos em que estas são degradadas.

Para conseguir um melhor modelo cinético na etapa de devolatilização é necessário utilizar um modelo estrutural discriminando a decomposição dos diferentes grupos funcionais que compõem a biomassa e suas diferentes faixas de decomposição como foi descrito na seção de cinética das reações. Com estes métodos consegue-se determinar com maior precisão a composição dos produtos de pirólise e um melhor ajuste as faixas de temperatura. A desvantagem destes modelos é que é necessário fazer uma caracterização muito mais detalhadas da biomassa em grupos funcionais.

4.2 Resultados partículas de bagaço: esféricas e cilíndricas

Para a caracterização do bagaço utilizaremos as médias dos dados obtidos a partir da literatura apresentados na tabela 4.2. As condições de funcionamento da caldeira serão mantidas constantes variando unicamente a forma e o diâmetro da partícula: velocidade do escoamento de 0.5 m/s, temperatura dos gases no reservatório 1223 K e o coeficiente de excesso de ar de 1.4. A umidade da partícula é de 25 % em base úmida a qual é uma média entre a umidade do bagaço imediatamente após da colheita (50% bu) e a umidade de equilíbrio (10% bu). O objetivo desta seção é apresentar os principais variáveis que se podem determinar a partir do programa desenvolvido. A sensibilidade do processo de combustão da partícula com respeito aos parâmetros de funcionamento é analisada na seguinte seção ao igual que a análise da trajetória da partícula em função da velocidade absoluta do escoamento dos gases na câmara de combustão.

Tabela 4.2: Caracterização da biomassa em base seca

	Média da literatura Tabelas 2.1, 2.2 e 2.6	Desvio padrão
C (%)	46,27	3,25
H (%)	6,30	0,35
O (%)	46,53	2,91
N (%)	0,47	0,84
S (%)	0,07	0,03
Cinzas (%)	5,25	4,21
Voláteis (%)	79,20	7,81
Carbono fixo (%)	14,55	4,73
PCS(MJ/kg)	17,7	1,3

Na Figura 4.10 observa-se o gráfico de temperatura em função de tempo para partículas esféricas e cilíndricas de 0.5 a 2 mm de diâmetro. Observa-se que as maiores diferenças entre uma partícula cilíndrica e esférica, para o mesmo diâmetro de partícula, estão nos tempos de secagem e combustão do carvão. Estas diferenças devem-se aos modelos de convecção de calor e massa utilizados. Observa-se que tanto a taxa de secagem (equação 3.1), a taxa de combustão do carvão (3.28) e gaseificação do carvão (3.29) dependem diretamente do coeficiente de transferência de massa por convecção. A etapa de pirólise também depende destes parâmetros, mas os efeitos apresentam-se na posição da frente de chama e não nos diagramas de temperatura ou massa. Consequentemente o modelo é bastante sensível ao modelo de transferência de calor e massa por convecção principalmente nas etapas de secagem e combustão de carvão. Na Figura 4.11 podem-se observar estes efeitos na variação de massa em função do tempo.

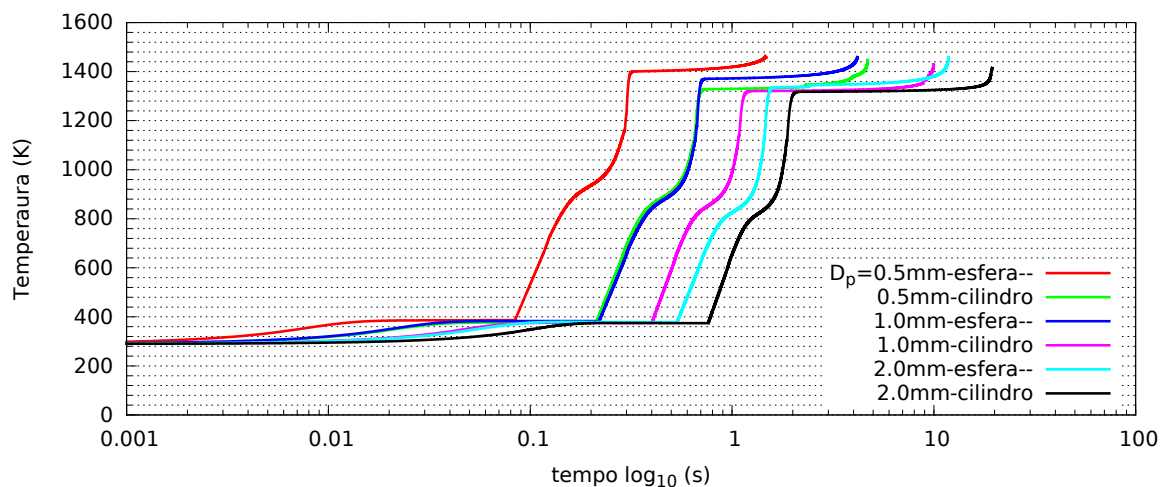


Figura 4.10: Temperatura em função do tempo para partículas esféricas e cilíndricas.

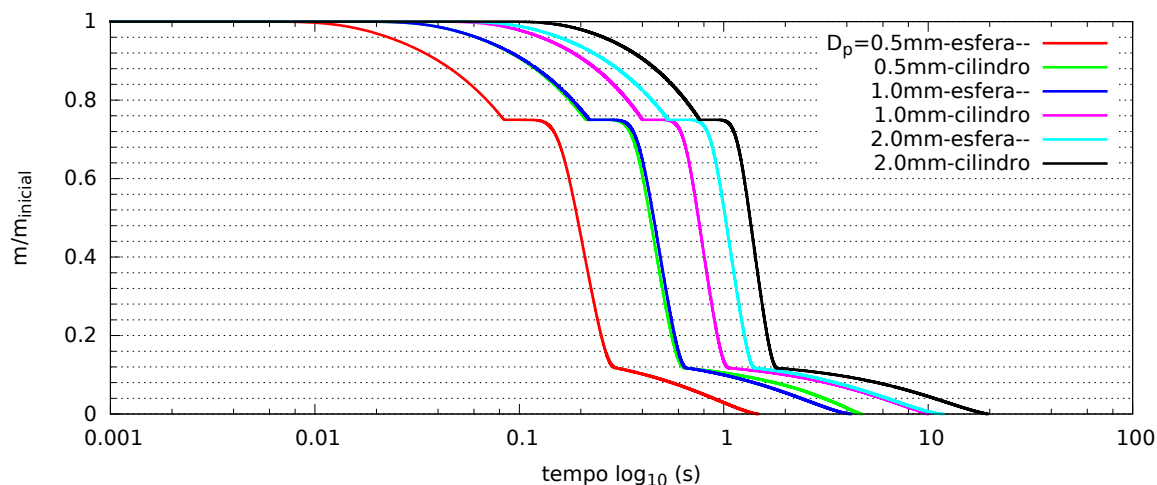


Figura 4.11: Massa em função do tempo para partículas esféricas e cilíndricas.

Na Figura 4.12 apresenta-se a variação de massa em função da temperatura. Observe-se que quanto maior e a partícula a pirólise ocorre a menores temperaturas. Observando um TGA da pirólise de bagaço, a degradação térmica ocorre na faixa de 500 a 800 K. Nas análises TGA as velocidades de aquecimento são menores a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ o que permite que as reações tenham suficiente tempo em cada temperatura para se completar, porém na combustão real de uma partícula as velocidades são da ordem de $40 \times 10^3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ o que limita o tempo para as velocidades das reações nas diferentes faixas de temperatura. Consequentemente a faixa de temperaturas onde ocorre a pirólise não está determinada unicamente pelo modelo cinético considerado senão que também é

influenciada pela taxa de aquecimento. Isto implica que as partículas maiores são aquecidas mais lentamente levando a que a pirólise ocorra a menores temperaturas.

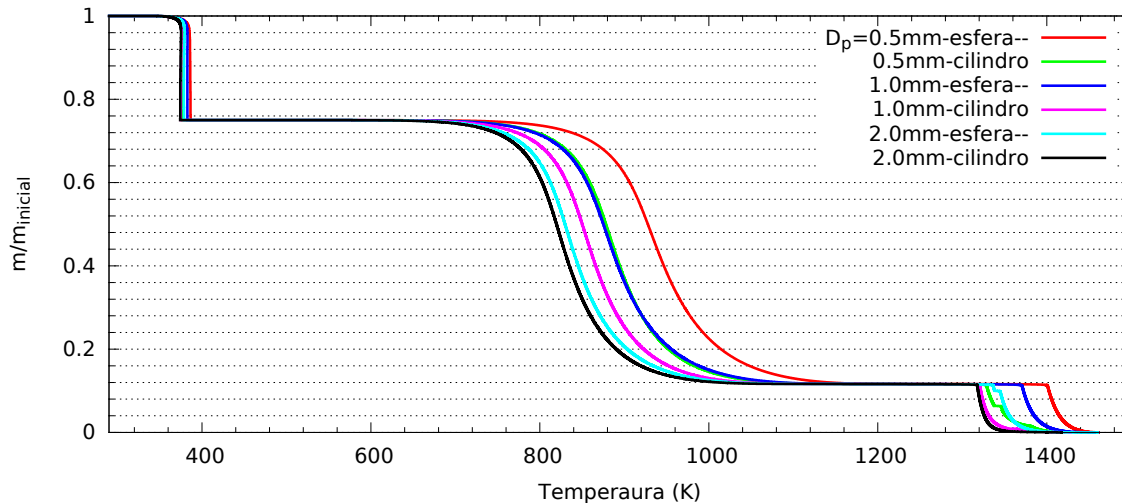


Figura 4.12: Massa em função da temperatura para partículas esféricas e cilíndricas.

Na etapa de combustão de carvão pode-se observar um fenômeno similar ao que ocorre na etapa de pirólise. Entre as etapas de secagem e pirólise e entre as etapas de pirólise e combustão de carvão observam-se duas mesetas nas quais não há variação de massa em função do aumento da temperatura. Estes são períodos de aquecimento até alcançar as condições nas quais as taxas de consumo da biomassa são apreciáveis.

Na Figura 4.13 observa-se a taxa de consumo de biomassa nas diferentes etapas. Primeiro observa-se a secagem da biomassa seguida por um pico descendente o qual representa a transição entre a secagem e a pirólise onde a taxa de consumo é desprezível. Logo após observa-se um pico ascendente no qual ocorre a pirólise. Entre a pirólise e a combustão do carvão observa-se outro pico descendente seguido pela combustão e gaseificação do carvão. Na Figura 4.14 podem-se observar estes fenômenos enquanto a fração molar de oxigênio na superfície. A fração molar de oxigênio é constante até a etapa de pirólise aonde chega a ser nula na superfície da partícula implicando um afastamento da frente de chama como se pode observar na Figura 4.15. Logo após observa-se um pico na fração molar devido à baixa taxa de consumo. Finalmente ao começar a etapa de combustão e gaseificação do carvão a fração molar de oxigênio diminui até chegar a um valor estável durante toda a etapa. Observa-se que a frente de chama só ocorre afastada da superfície na etapa de pirólise.

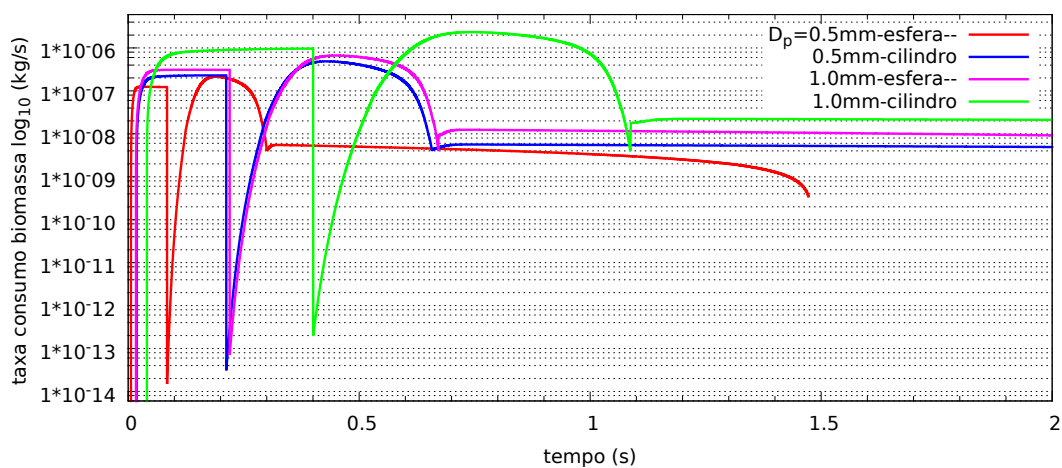


Figura 4.13: Taxa de consumo de biomassa em função do tempo, partículas esféricas e cilíndricas

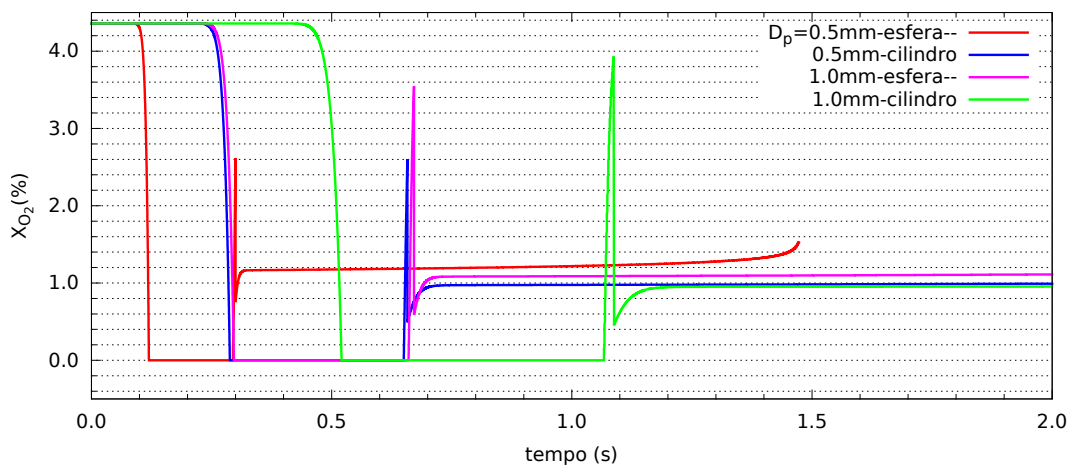


Figura 4.14: Fração molar de oxigênio em função do tempo na superfície da partícula. Partículas esféricas e cilíndricas.

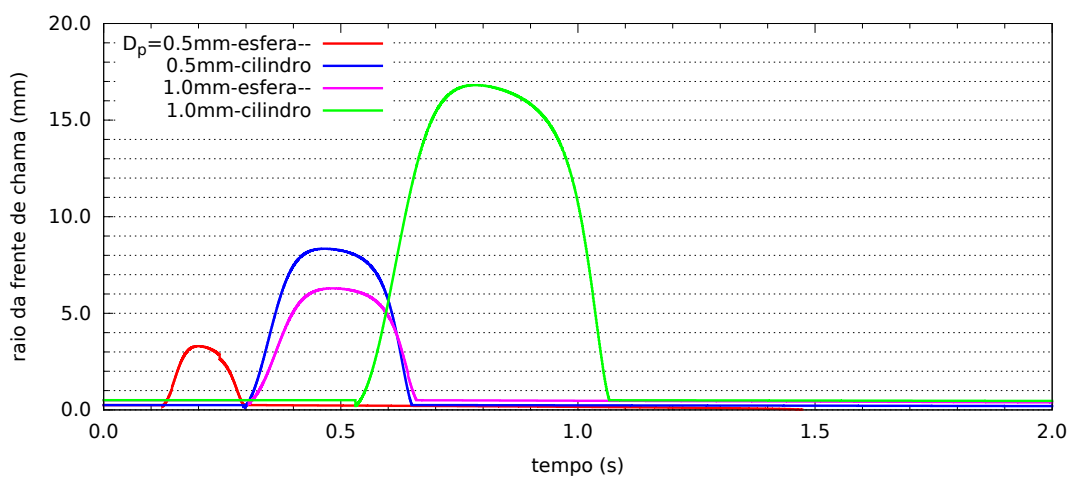


Figura 4.15: Raio da frente de chama em função do tempo

Finalmente apresentam-se os gráficos do raio da partícula na Figura 4.16 e a composição da partícula em função do tempo na Figura 4.17. A partir destes dados e da massa da partícula pode-se determinar a massa de cada componente em função do tempo o qual é importante para determinar em que estado as partículas chegam a grelha ou são arrastadas fora da câmara de combustão. Observe-se que o raio da partícula é constante até o começo da etapa de combustão. Isto é consequência de ter considerado que as cinzas são desprendidas no momento da combustão do carvão.

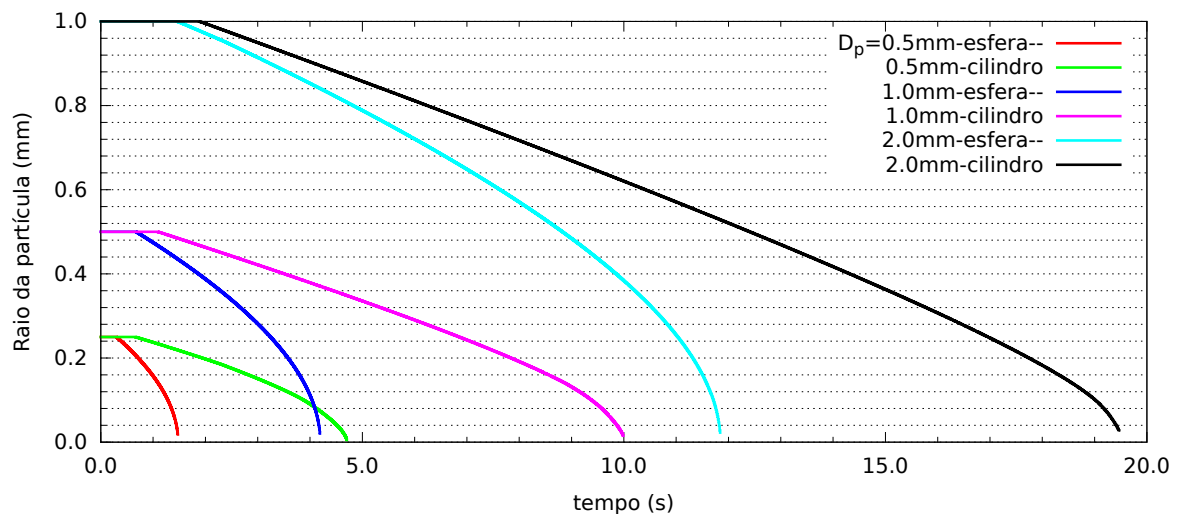


Figura 4.16: Raio da partícula em função do tempo

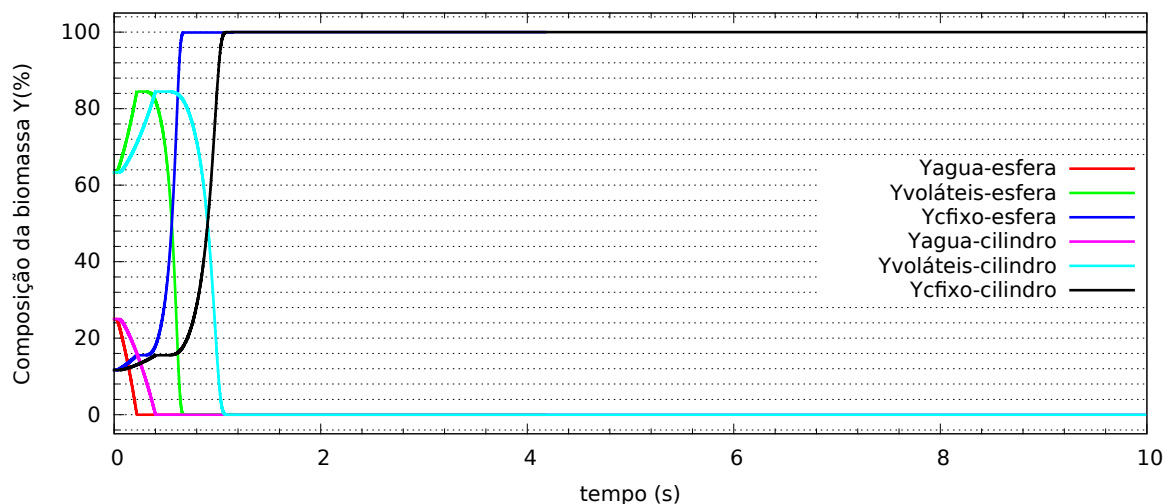


Figura 4.17: Composição mássica da partículas em função do tempo em: umidade, voláteis e carbono fixo. Partículas esféricas e cilíndricas de 1mm de diâmetro

4.3 Resultados variando os parâmetros de funcionamento

Nesta seção apresenta-se a sensibilidade do modelo à variação da velocidade absoluta do escoamento de gases e o coeficiente de excesso de ar. A temperatura dos gases na câmara é mantida constante $T=1223$ K e a umidade da partícula é 50 % base úmida.

4.3.1 Variando a velocidade absoluta do escoamento de gases na câmara de combustão

Para estudar a sensibilidade frente a velocidade utiliza-se um coeficiente de excesso de ar de 1.4. As velocidades a considerar são: 0,5 m/s, 1 m/s e 2 m/s. Estas velocidades foram selecionadas em base aos estudos de elutriação das partículas de bagaço feitos por *Lenço (2010)*. Observe-se que esta velocidade e a velocidade da partícula são velocidades absolutas respeito a um referencial fixo. Porém para os cálculos do numero de Reynolds, dos coeficientes de convecção e da força de arrasto é necessário considerar a velocidade do escoamento relativa à partícula. Nesta seção, a não ser que se especifique o contrario sempre nos referiremos a velocidades absolutas respeito a um referencial fixo. Na Figura 4.18 observa-se que a temperatura não é afetada pela variação na velocidade do escoamento quedado as curvas superpostas, por isto nos centraremos na influência sobre a trajetória e velocidade da partícula. Apresentaram-se resultados para partículas esféricas e cilíndricas de 1 e 2 mm de diâmetro.

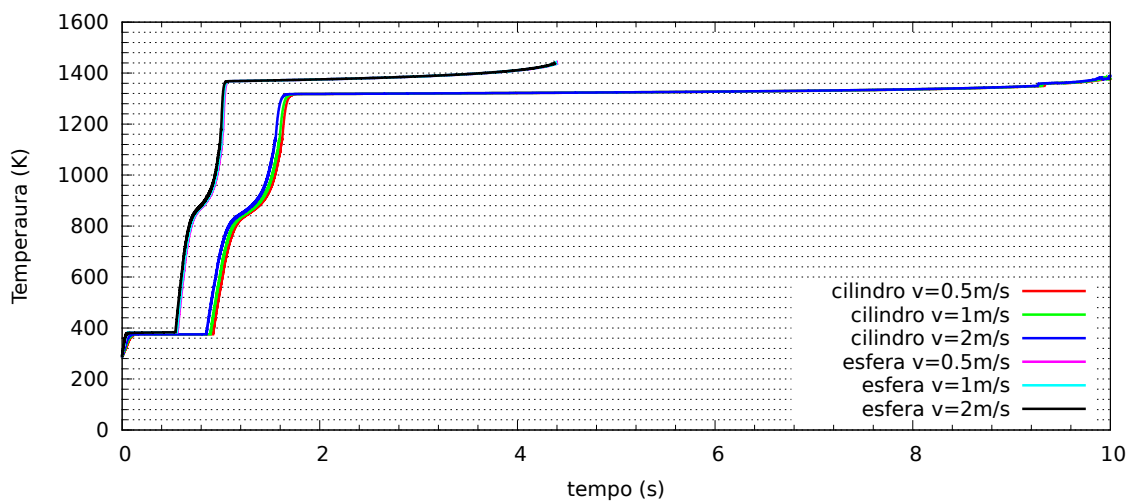


Figura 4.18: Temperatura em função do tempo partículas de 1 mm de diâmetro

Partículas de 1mm

Nas Figuras 4.19 e 4.20 apresenta-se a velocidade e a posição absoluta respectivamente para uma partícula de 1 mm de diâmetro.

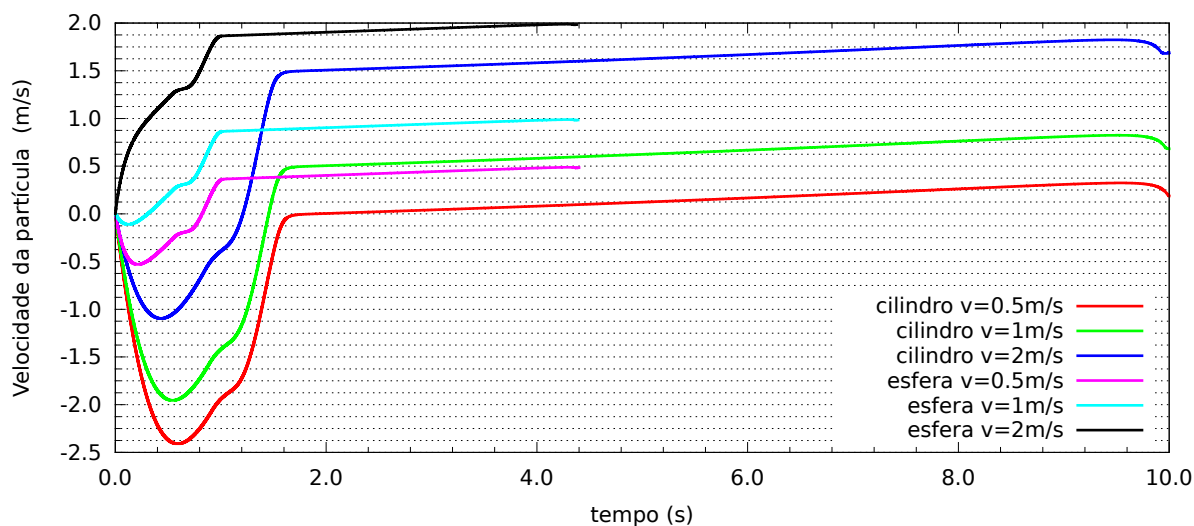


Figura 4.19: Velocidade absoluta da partícula em função do tempo. Partículas 1 mm.

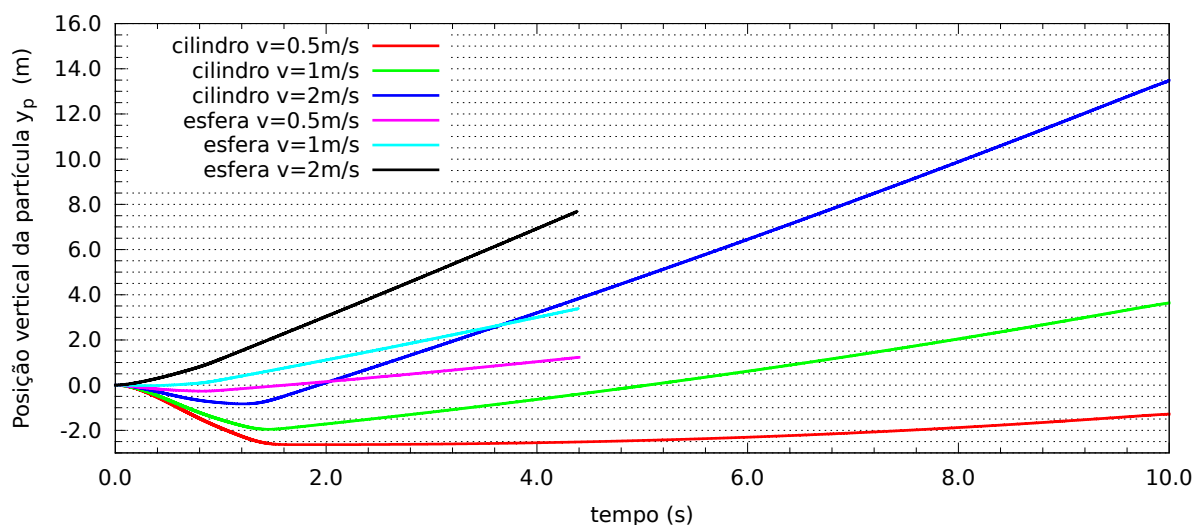


Figura 4.20: Posição da partícula em função do tempo. Partículas 1 mm.

Observa-se que para partículas esféricas de 1 mm poderia afirmar-se que a combustão ocorre em suspensão sendo mais crítico o caso de velocidades do escoamento maiores a 2 m/s nas quais a partícula pode ser arrastada. Para partículas cilíndricas de 1 mm a provabilidade de não queimar

em suspensão é maior devido aos tempos da etapa de combustão e gaseificação do carvão. Neste caso as situações críticas são em velocidades menores a 0.5 m/s nas quais a partícula poderia cair na grelha e para velocidades maiores a 2 m/s nas quais as partículas seriam arrastadas. Na Figura 4.21 pode-se observar a composição de uma partícula cilíndrica de 1mm onde combinada com um gráfico de massa em função do tempo poderia determinar-se a quantidade em massa de cada componente. Lembre-se que nos tempos da etapa de combustão e gaseificação do carvão é onde estão as maiores discrepâncias do modelo por tanto é importante aclarar que estes resultados estão condicionados pelas hipóteses utilizadas.

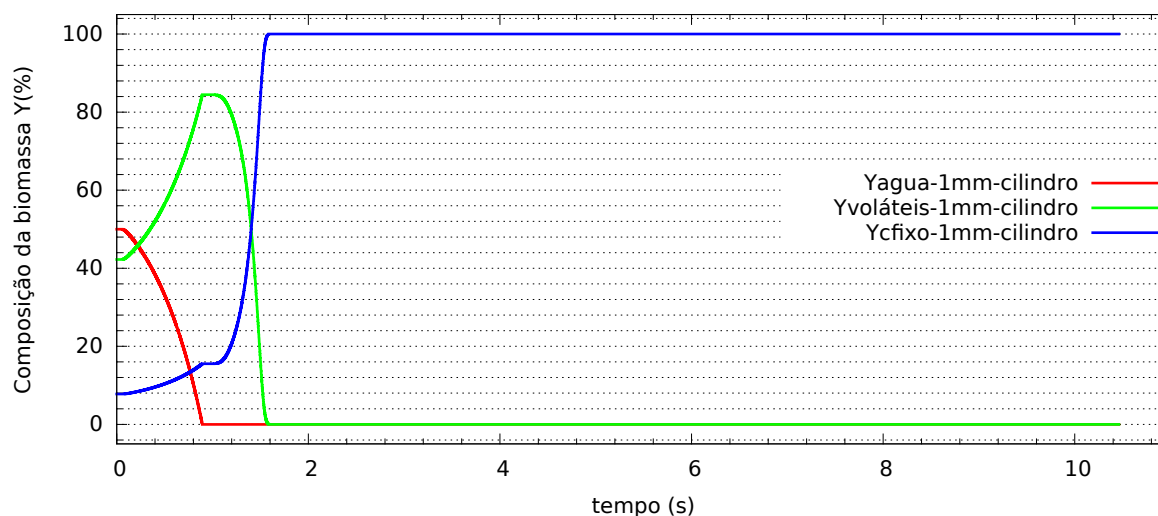


Figura 4.21: Composição da biomassa, partícula cilíndrica de 1mm, 1 m/s

Partículas de 2 mm

Nas Figuras 4.22 e 4.23 apresenta-se a velocidade e a posição absoluta respectivamente para uma partícula de 2 mm de diâmetro. Para partículas de 2 mm a situação é mais complexa devido aos maiores tempos de cada etapa. Observando a Figura 4.20 e a Figura 4.24 pode-se afirmar, segundo nosso modelo, que as partículas cilíndricas vão terminar na grelha na etapa de secagem ou devolatilização. As partículas esféricas não apresentam maiores problemas para velocidades absolutas do escoamento menores a 2 m/s.

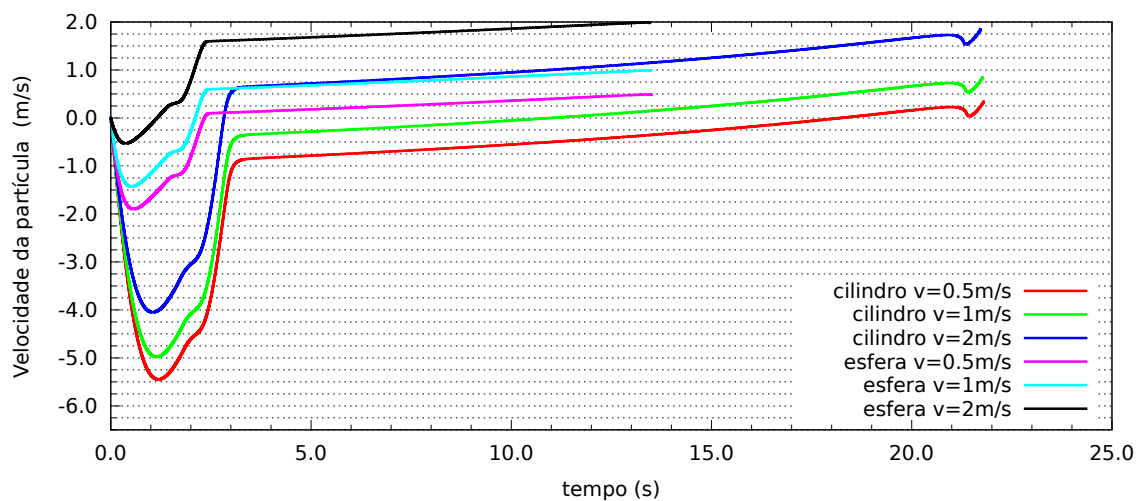


Figura 4.22: Velocidade absoluta da partícula em função do tempo. Partículas 2 mm

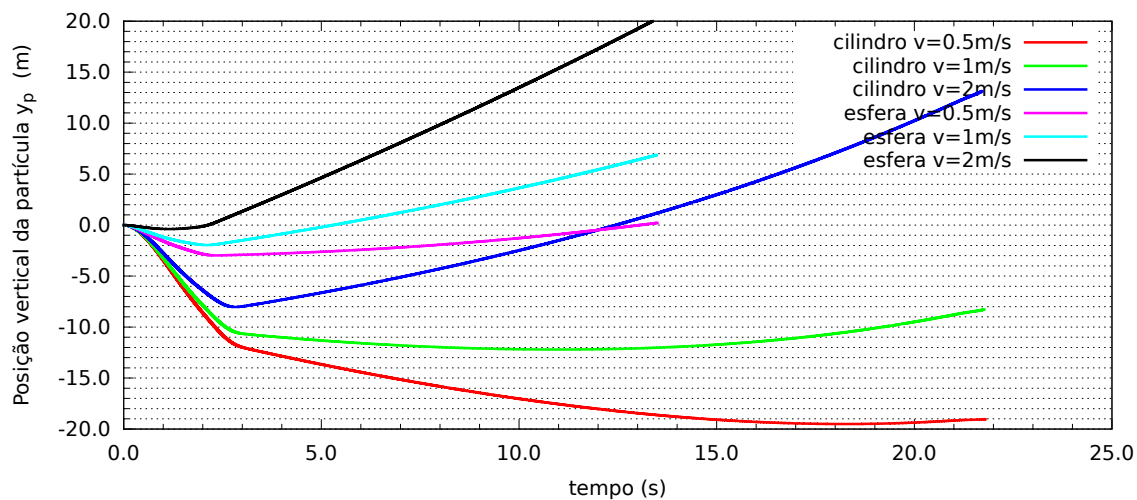


Figura 4.23: Posição da partícula em função do tempo. Partículas 2 mm.

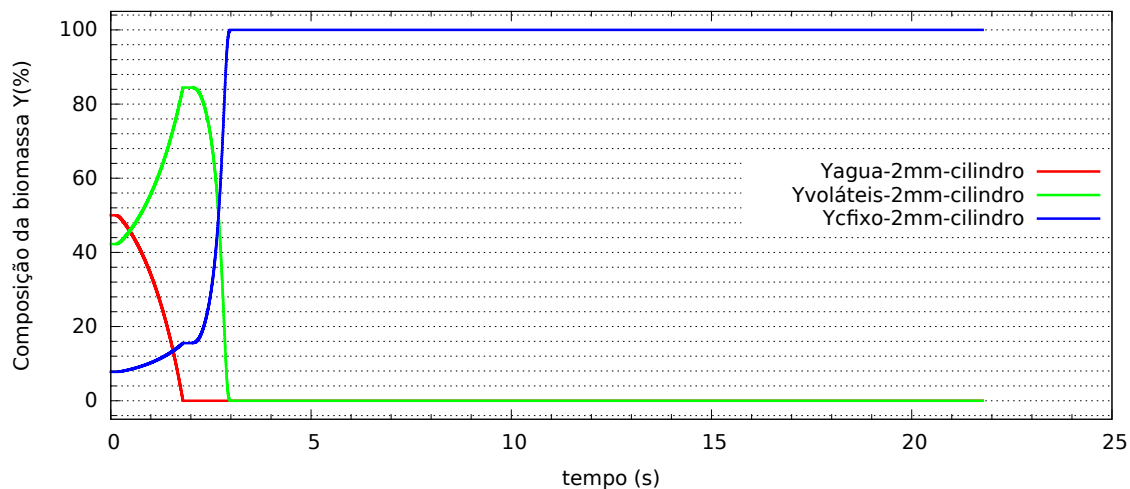


Figura 4.24: Composição da biomassa, partícula cilíndrica de 2mm, 1 m/s

4.3.2 Variando coeficiente de excesso de ar (α)

Nesta seção apresentam-se resultados da combustão de partículas esféricas e cilíndricas de 1 mm de diâmetro variando o coeficiente de excesso de ar. A velocidade absoluta do escoamento é de 0,5 m/s, a temperatura dos gases na câmara é mantida constante $T=1223$ K e a umidade da partícula é 50 % base úmida.

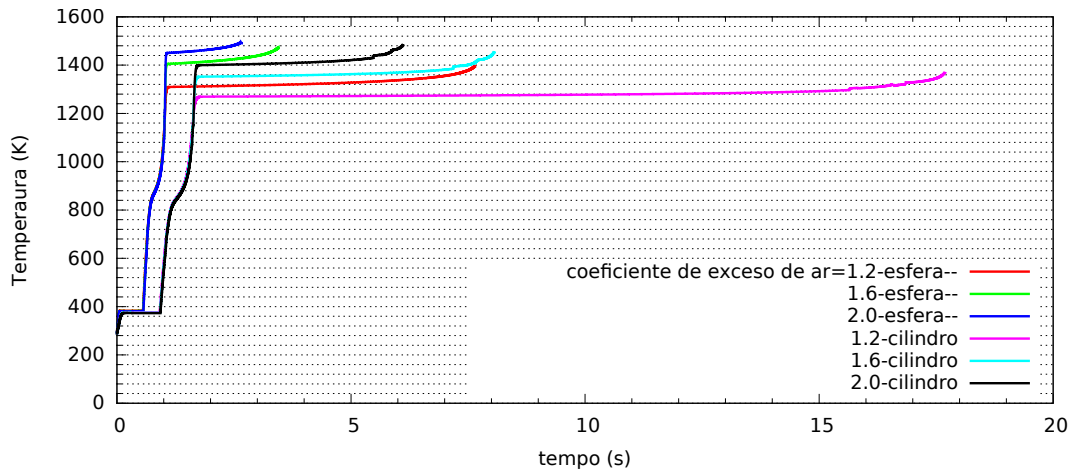


Figura 4.25: Temperatura em função do tempo variando o excesso de ar.

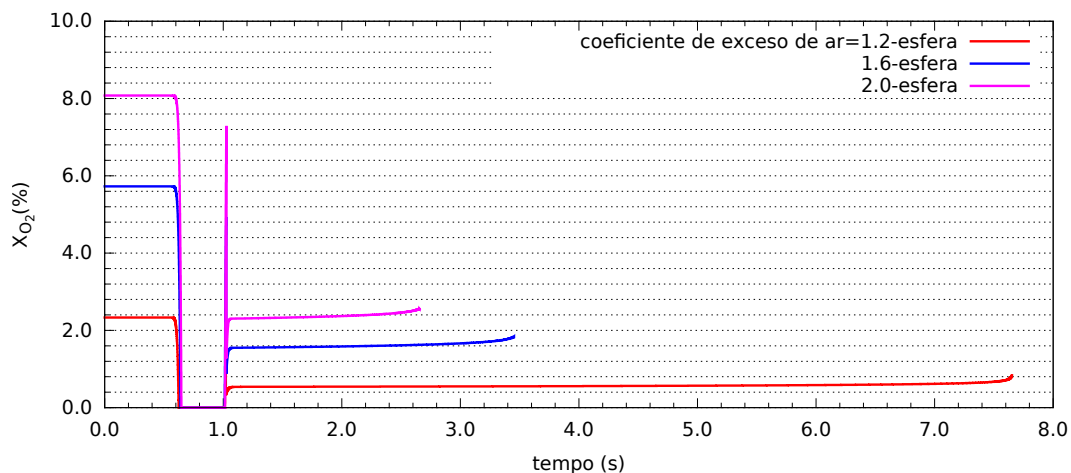


Figura 4.26: Fração molar de oxigênio na superfície em função do tempo.

Analisando a Figura 4.25 observa-se que aparentemente a etapa mais sensível é a etapa de combustão e gaseificação do carvão já que as equações cinéticas dependem explicitamente das frações molares de oxigênio e dióxido de carbono. Observa-se na Figura 4.26 que a fração molar de oxigênio no reservatório é de 8 %, 5,6% e 2,4% para coeficientes de excesso de ar de 2,0, 1,6 e 1,2 respectivamente. O aumento desta fração determina que os tempos sejam apreciavelmente

menores para coeficientes maiores. Neste estudo não é tido em conta o efeito do coeficiente de excesso de ar sobre a temperatura do reservatório a qual diminuí com o aumento do excesso de ar. Isto determinaria que, na pratica, coeficientes de excesso de ar maiores a 1.8 seriam inviáveis. Na Figura 4.27 observa-se a diferença no consumo do carvão as quais são significativas lembrando-se que a escala do gráfico é logarítmica.

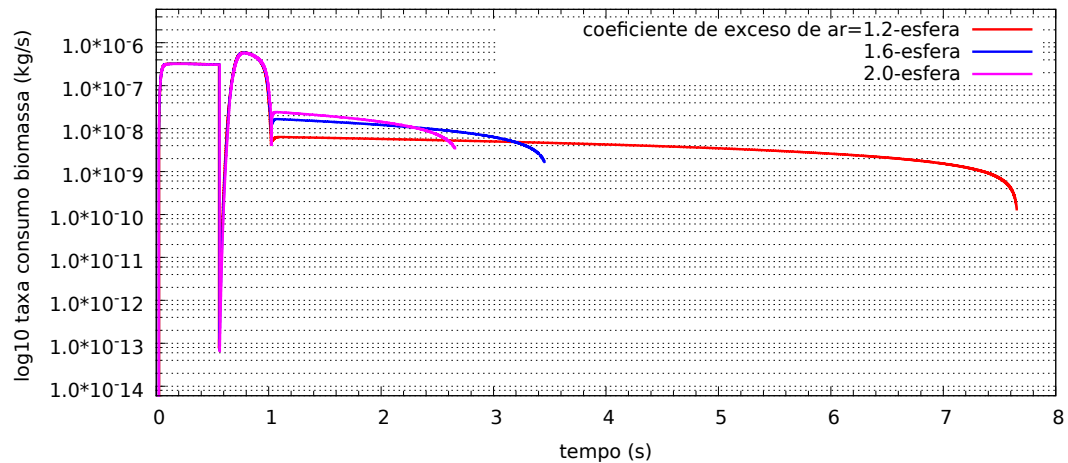


Figura 4.27: Taxa de consumo da biomassa em função do tempo variando o excesso de ar.

Nas Figura 4.28 pode-se observar os efeitos da fração molar de oxigênio sobre o raio da frente de chama na etapa de pirólise. Ao diminuir a fração molar de oxigênio no ambiente mais se afasta a frente de chama da superfície da partícula. Observe-se que o raio da frente de chama pode chegar a ser 20 vezes maior que o raio da partícula. Um efeito não desprezível se é considerada a interação com outras partículas mas por enquanto esse análise supera o alcance deste trabalho.

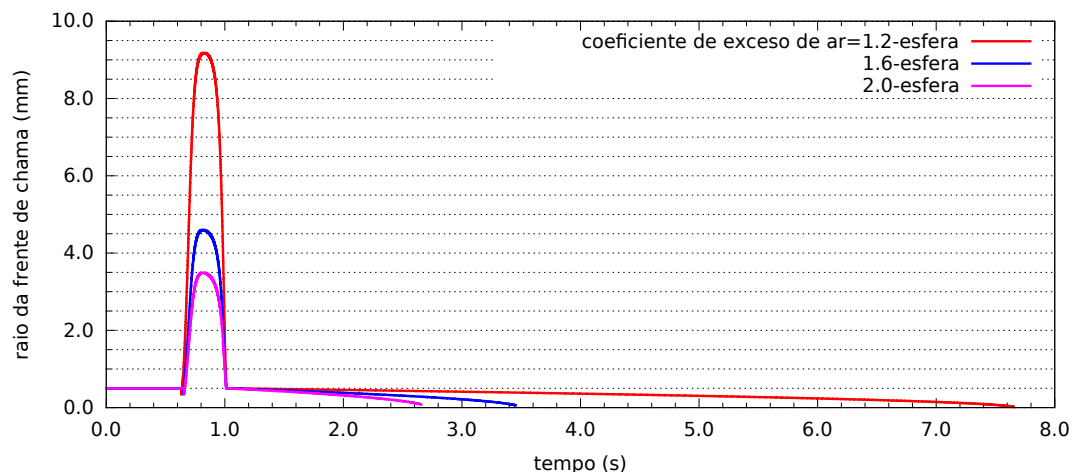


Figura 4.28: Raio da frente de chama em função do tempo variando o excesso de ar.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foi desenvolvido um modelo simples para a combustão de uma partícula de biomassa a fim de prever uma variedade de parâmetros tanto para partículas esféricas como cilíndricas. Os principais parâmetros são: temperatura, massa, densidade, raio e composição da partícula, raio do frente de chama, fração molar de oxigênio na superfície da partícula, taxa de consumo da biomassa, posição e velocidade absoluta da partícula. As etapas consideradas foram: secagem, pirólise e combustão e gaseificação de carbono. Entre as etapas de secagem e pirólise e entre as etapas de pirólise e gaseificação e combustão simultânea do carvão apresentam-se duas etapas de aquecimento onde as taxas de reação são desprezíveis.

Os tempos característicos de cada etapa determinaram que a etapa dominante no tempo é a etapa de gaseificação e combustão simultânea do carvão. As temperaturas na etapa de secagem estão no entorno de 90-110 °C, na etapa de pirólise entre 500 e 900 °C, na etapa de combustão e gaseificação do carvão são atingidas temperatura da ordem de 100 °C maiores que as dos gases na câmara de combustão. Os tempos característicos de cada etapa dependem da forma e tamanho da partícula indo desde tempos menores ao segundo para partículas esféricas de 0.5 mm até dezenas de segundos para partículas cilíndricas maiores a 1 mm de diâmetro.

Os resultados obtidos foram validados frente a três modelos: Saastamoinen et al. (2010), Ma et al. (2007) e Haseli et al. (2011). Na etapa de pirólise não se apresentaram diferenças substanciais já que em todos os modelos é utilizado um modelo simples com equações globais de primeira ordem. As maiores diferenças apresentam-se no tempo de duração da etapa de combustão do carvão respeito ao modelo de Haseli et al (2011). Isto é devido a que em nosso modelo não é levado em conta a difusão dos gases no interior da partícula nem a área dos poros nas equações cinéticas de combustão e gaseificação do carvão. Estas duas hipóteses condicionam significativamente a etapa de combustão do carvão sendo a mais importante característica que se deve melhorar em futuros trabalhos.

Dos resultados obtidos para diferentes tamanhos e formas de partícula foi observado que a etapa de pirólise ocorre a temperaturas maiores das esperadas a partir da análise TGA, 300-500 °C. Isto é devido a que a faixa de temperaturas onde ocorre a pirólise, além de depender dos parâmetros

cinéticos, depende da taxa de aquecimento as quais são 1000 vezes maior numa combustão real que no aquecimento controlado da TGA. Quanto maior é a taxa de aquecimento, maiores são as temperaturas de pirólise. Consequentemente, quanto maiores são as partículas menores são as temperaturas de pirólise.

Na etapa de pirólise as altas taxas de devolatilização determinam que a fração de oxigênio na superfície diminuí rapidamente a zero provocando um afastamento da frente de chama dos voláteis. O raio do frente de chama pode ser até 20 vezes maior que o raio da partícula para partículas menores que 2 mm de diâmetro que foram os casos estudados.

Dos resultados da comparação de partículas esféricas versus cilíndricas foi observado que as maiores diferenças estiveram nos tempos da etapa de secagem e combustão do carvão. Isto é devido à diferença nos modelos de convecção de massa utilizados. Os coeficientes de convecção de massa e calor são menores para uma partícula cilíndrica respeito a uma partícula esférica do mesmo raio de partícula. Consequentemente, as partículas cilíndricas demoram quase o dobro do tempo para queimar-se que uma partícula esférica do mesmo diâmetro.

A variação da velocidade do escoamento teve maiores consequências na velocidade e posição absolutas da partícula. Para diferentes tamanhos de partícula e forma as situações limites apresentam-se para velocidades absolutas do escoamento menores a 0.5 m/s e maiores a 2 m/s. As partículas mais críticas foram as cilíndricas pelos altos tempos de combustão em relação aos das partículas esféricas. Para velocidades do entorno de 0.5 m/s as partículas maiores tem grande probabilidade de terminar na grelha incluso na etapa de secagem. Para velocidades de 2 m/s há grande probabilidade que as partículas menores sejam arrastadas e queimadas em suspensão, com possibilidade de não queimar-se totalmente até a saída da caldeira.

A variação do excesso de ar teve consequências nos tempos da etapa de combustão e gaseificação do carvão e no raio do frente de chama na etapa de pirólise. Ao aumentar o coeficiente de excesso de ar aumenta a fração de oxigênio aumentando a taxa de gaseificação e combustão do carbono diminuindo significativamente os tempos. Na etapa de pirólise ao aumentar a fração de oxigênio nas vizinhanças da partícula diminuí o raio da frente de chama.

Como sugestões para trabalhos futuros apresentam-se os seguintes itens:

- Superar as principais hipóteses propostas na seguinte ordem:
 - Considerar a resistência a transferência de calor e massa dentro da partícula. Simultaneamente considerar a área dos poros principalmente nas reações de gaseificação e combustão do carvão.
 - Considerar a gaseificação com água na etapa de combustão e gaseificação do carvão.
 - Estudar e modelar a simultaneidade das diferentes etapas da combustão.
 - Melhorar o modelo da pirólise a partir de modelos estruturais que sejam mais precisos nas temperaturas de degradação e apresentem informação detalhada dos produtos da pirólise.
 - Estudar em que casos a etapa de combustão de carvão pode-se considerar com núcleo exposto e em quais não.
 - Considerar a interação com outras partículas e com os diferentes componentes da caldeira visando modelar o funcionamento geral da caldeira.
- Construir um sistema experimental para validar o modelo.

Referências

ABOYADE, A.O. *et al.* Model fitting kinetic analysis and characterization of the devolatilization of coal blends with corn and sugarcane residues. **Thermochimica Acta**, 2012, p.95-106.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, **ANEEL**. Matriz de Energia Elétrica. www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/operacaocapacidadebrasil.asp - Brasília, ANEEL, 2014.

ANEEL Relatório ANEEL 2012 Agência Nacional de Energia Elétrica, **ANEEL**. <http://www.aneel.gov.br/biblioteca/EdicaoRelatorioanos.cfm> - Brasília: ANEEL, 2013.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis practical design**. Elsevier, 2010.

BEJAN, A. **Convection heat transfer** Third edition, Wiley, 2004.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. Second Edition, Chemical Engineering Department University of Wisconsin-Madison, JOHN WILEY SONS, INC., 2002.

BIZZO, W.A. *et al.* The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p.589–603, 2014.

BRESSAN FILHO, Â. A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil: Análise do Desempenho da Safra 2009-2010. **Diretoria de Política Agrícola e Informações Superintendência de Informações do Agronegócio**, Março de 2011.

BRIZUELA, E.; ROMANO, S.D. Combustión. Departamento de Ingeniería Mecánica y Naval Facultad de Ingeniería, **UBA**, 2003.

CALDEMA EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS LTDA. **Caldema**. <http://www.caldema.com.br>, 2014.

DE SOUZA-SANTOS, M.L. **Solid Fuels Combustion and Gasification Modeling, Simulation, and Equipment Operation**. Marcel Dekker, Inc., 2004.

ELDER, J.P. Reconciliation of Arrhenius and iso-conversional analysis parameters of non-isothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 272, p.41-48, 1996.

FAAIJ, A.; SCHOUWENBERG, P.P.; JUNGINGER, M. Sustainable International Bioenergy Trade: Securing Supply and Demand. Work programme for the 2010-2012 Triennium, **IEA Task 40**, 201?.

GAŠPAROVIÈ, L. *et al.* Calculation of Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Wood by Distributed Activation Energy Model (DAEM). **Institute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology**, 2012.

GLASSMAN, I.; YETTER, R.A. **Combustion**. Fourth Edition, Elsevier, 2008.

GROTTKJAER, T. *et al.* An experimental study of biomass ignition. **Fuel**, v. 82, p.825-833, 2003.

HAIDER, A.; LEVENSPIEL, O. Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Nonspherical Particles. **Powder Technology**, v. 58, p.63-70, 1989.

HASELI, Y.; VAN OIJEN, J.A.; DE GOEY, L.P.H. A detailed one-dimensional model combustion of a woody biomass particle. **Bioresource Technology** v. 102, p.9772-9782, 2011.

HASELI, Y.; VAN OIJEN, J.A.; DE GOEY, L.P.H. Reduced model for combustion of a small biomass particle at high operating temperature. **Bioresource Technology**, v. 131, p.397-404, 2013.

HE, F.; BEHRENDT, F. A new method for simulating the combustion of a large biomass particle- A combination of a volume reaction model and front reaction approximation. **Combustion and Flame**, p.2500-2511, 2011.

IEA Bioenergy Project Development Biomass Supply. **Good Practice Guidelines, International Energy Agency, OECD/IEA**, 2007.

INCROPERA, F.P *et al.* **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Sexta edição, LTC-GEN, 2007.

JENKINS, B. *et al.* Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v.54, p.17-46, 1998.

KHAN, A.R.; RICHARDSON, J.F. The resistance to motion of a solid sphere in a fluid. **Chemical Engineering Communications**, v.62, p.135-150, 1987.

LECKNER, B. Spectral and Total Emissivity of Water Vapor and Carbon Dioxide. **Combustion and flame** , v.19, p.33-48, 1972.

LENÇO, P.C. **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia**. 2010. Tese doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.

LEVENDIS, Y.A. *et al.* Combustion behavior in air of single particles from three different coal ranks and from sugarcane bagasse. **Combustion and Flame**, v.158, p.452–465, 2011.

LEVENSPIEL, O. Ingeniería de las reacciones químicas. **Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del Estado de Oregon**, 1986.

LEWTAK, R.; MILEWSKA, A. Application of different diffusion approaches in oxy-fuel combustion of a single coal char particles. **Fuel**, v.113, p.844–853, 2013.

LORA, E.E.S.; ZAMPIERI, M. Características construtivas e avaliação de caldeiras para biomassa. Em CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.S.; GOMEZ, E.O. **Biomassa para Energia**. Editora da UNICAMP, 2008, cap. 8.

LU, H. *et al.* Comprehensive Study of Biomass Particle Combustion. **Energy & Fuels**, v.22, p.2826–2839, 2008.

MA, L. *et al.* Modelling the combustion of pulverized biomass in an industrial combustion test furnace. **Fuel**, v.86, p.1959–1965, 2007.

MCBRIDGE, B.J.; GORDON, S. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and application. II. Users Manual and Program Description. **NASA, reference publication 1311**, p.73–105, 1996.

MCGUINNESS¹, M.J.; DONSKOI², E.; MCELWAIN², D.L.S. Asymptotic Approximations to the Distributed Activation Energy Model. **Applied Mathematics Letters**, v.12, p.27–34, 1999.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresour. Technology**, v.83, p.37–46, 2002.

MEZHERICHER, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Heat and mass transfer of single droplet/wet particle drying. **Chemical Engineering Science**, v.63, p.12–23, 2008.

MEHRABIAN, R. Multi-physics modelling of packed bed biomass combustion. **Fuel**, v. 122, p.164–178, 2014.

MILOSAVLJEVIC, I; OJA, V; SUUBERG, E.M. Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, p.653–662, 1996.

MODEST, MICHAEL F. **Radiative Heat Transfer**. Second Edition, ACADEMIC PRESS, 2003.

MORTARI, D.A.; ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M. Study of thermal decomposition of sugar cane bagasse and ignition temperature of coal/bagasse blends using thermogravimetry. **21 Brazilian Congress of Mechanical Engineering**, 2011.

MUNIR, S. *et al.* Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v.100, p.1413-1418, 2009.

PLEASE, C.P.; MCGUINNESS, M.J.; MCELWAIN, D.L.S. Approximations to the Distributed Activation Energy Model for Pyrolysis. **Combustion and Flame** 2002.

POLING, B.E. R.C, PRAUSNITZ, J.M, AND O'CONNELL,J.P. **The properties of gases and liquids**. 5^oedition, McGraw-Hill, 2004.

SÁNCHEZ-PRIETO M. G.; BARATA, J. C The evolution through the single-drum steam boiler inside the expansion of co-generation in the Brazilian sugar mill context. **Proceedings of the 11 Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering**. 05 a 08 de dezembro de 2006. Curitiba/PR, Brasil.

REN,H.S.; HYLAND, R. W.; WEXLER, J. Formulations for the thermodynamic properties of the saturated phases of H₂O from 173.15 K to 473.15 K. **ASHRAE Transactions**, v.89(2A), p.500–519, 1983.

SAASTAMOINEN, J., AHO, M.; LINNA, V. Simulation pyrolysis and char combustion. **Technical Reserch Centre of Finland, Combustion And Thermal Engineering Laboratory**, 1992.

SAASTAMOINEN, J. *et al.* Burnout of pulverized biomass particles in large scale boiler – Single particle model approach. **Biomass and Bioenergy**, v.34, 2010, p.728-736.

SADHUKHAN, A.K.; GUPTA, P.; SAHA, R.K. Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass particles. **J. Anal.Appl. Pyrolysis**, v.81, p.183-192, 2008.

SHANMUKHARADHYA, K. S. Simulation and Thermal Analysis of the Effect of Fuel Size on Combustion in an Industrial Biomass Furnace. **Energy Fuels**, v.21, p.1895-1900, 2007.

SOLOMON, P.R, COLKET, M.B. Coal devolatilization. **United Technologies Research Center, East Hartford, Connecticut**, 1979.

SOLOMON, P.R; HAMBLE, G. Finding order in coal kinetics. **Advanced Fuel Research, Inc., U.S.A**, 1983.

SOLOMON, P.R *et al.* General Model of Coal Devolatilization. **Advanced Fuel Research, Inc., Energy Fuels**, 1988.

SOSA ARNAO, J. H. **Caldeiras Aquatubulares de Bagaço-Estudo do Sistema de Recuperação de Energia..** 2007. Tese doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.

STAUCH, R.; MAASS, U. Transient detailed numerical simulation of the combustion of carbon particles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.52, p.4584-4591, 2009.

TEIXEIRA, F.N., LORA, E.S. Experimental and analytical evaluation of NOX emissions in bagasse boilers. **Biomass and Bioenergy**, v.26, p.571-577, 2004.

URNS, S. R. **An Introduction to Combustion: Concept and Applications**. Chapter 4, 7, 10, 14. Propulsion Engineering Research Center and Department of Mechanical and Nuclear Engineering, The Pennsylvania State University, McGraw-Hill, 2000.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781-1788, 2007.

YI, F. *et al.* Three-dimensional time-dependent numerical simulation of a quiescent carbon combustion in air. **Fuel**, v.90, p.1522-1528, 2011.

WADELL, H. Sphericity and roundness of rock particles. **The Journal of Geology**, v.41, n.3, p. 310-331, 1933.

WHITE, J.E.; CATALLO, W.J.; LEGENDRE, B.J. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.91, p.1-33, 2011.

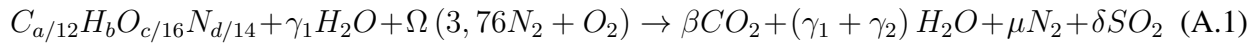
WOODFIELD, P.L.; KENT, J.H.; DIXON, T.F. Computational modeling of combustion instability in bagasse-fired furnaces. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.21, p.17-25, 2000.

ZELTKEVIC. M Runge-Kutta Methods. [http : //web.mit.edu/10.001/Web/Course_Notes /DifferentialEquations_Notes/node5.html](http://web.mit.edu/10.001/Web/Course_Notes/DifferentialEquations_Notes/node5.html), MIT consultado em agosto 2014, 1998.

A Apêndice: Frações molares das espécies na câmara de combustão, em regime estacionário

Determina-se a reação geral assumindo a combustão da biomassa numa fornalha em regime estacionário. Para isto deve-se ter em conta tanto o fluxo de combustível como a quantidade de ar que ingressa no reator. Para garantir uma combustão completa é necessário que a quantidade de ar que entra no reator seja maior que a quantidade de ar estequiométrico.

A reação geral queda determinada a partir da equação (A.1), onde os coeficientes do lado da direita da reação representam a quantidade de moles de cada espécie em função da massa de combustível que reage. A partir destes coeficientes pode-se determinar a composição média dos gases no reservatório.



$$\beta = a/12$$

$$\gamma_2 = b/2$$

$$\delta = c/32 + \Omega - \beta - \gamma_2/2$$

$$\mu = d/28 + 3,76\Omega$$

Onde γ_1 representa a umidade da biomassa. Para determinar os moles de O_2 por kg de biomassa nos produtos (δ), deve-se determinar o coeficiente de ar Ω em função do coeficiente de excesso de ar α_{ar} segundo a equação (A.2). Observe-se que todos os coeficientes estão expressados em kmol de composto por kg de biomassa.

$$\Omega = \alpha_{ar} \Omega_q \quad (A.2)$$

Onde Ω_q é o coeficiente de ar para a reação estequiométrica.

$$\Omega_q = a/12 + b/4 - c/32 \quad (A.3)$$

Finalmente determina-se a fração molar dos gases em base úmida a partir das equações (A.4-A.7).

$$X_{CO_2} = \frac{\beta}{\beta + \gamma_1 + \gamma_2 + \mu + \delta} \quad (A.4)$$

$$X_{H_2O} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\beta + \gamma_1 + \gamma_2 + \mu + \delta} \quad (A.5)$$

$$X_{N_2} = \frac{\mu}{\beta + \gamma_1 + \gamma_2 + \mu + \delta} \quad (A.6)$$

$$X_{O_2} = \frac{\delta}{\beta + \gamma_1 + \gamma_2 + \mu + \delta} \quad (\text{A.7})$$

Tanto as frações molares médias das espécies, quanto a temperatura dos gases no reservatório, vão determinar as condições na qual cada partícula é queimada.

B Apêndice: Propriedades dos gases

Calor específico, Entalpia, Entropia, Condutividade e viscosidade dinâmica

As propriedades dos gases serão modeladas a partir das equações apresentadas no Manual de McBridge e Gordon, 1996 em função da temperatura e do gás. Para os coeficientes do calor específico e entalpia utiliza-se a Tabela C.2 do Manual e para os coeficientes da condutividade e da viscosidade dinâmica utilizara-se a Tabela E.2 do Manual.

Calor específico:

$$\frac{C_p^o}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4$$

Entalpia:

$$\frac{H^o(T)}{RT} = -a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} \ln T + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T}$$

Entropia:

$$\frac{S^o(T)}{R} = -a_1 \frac{T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{3} + a_7 \frac{T^4}{4} + b_2$$

Condutividade:

$$\ln k = A \ln + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + D$$

Viscosidade dinâmica

$$\ln \mu = A \ln + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + D$$

Difusividade de massa

Segue-se o procedimento apresentado por Poling, Prausnitz, e O'Connell (2004) para obter o coeficiente de difusividade numa mistura de gases. O coeficiente de difusividade em uma mistura de múltiplos gases queda determinado a partir da equação (B.1).

$$D_{ij} = X_i \frac{M_m}{M_j} (F_{ij} - F_{ii}) \quad (\text{B.1})$$

Onde F_{ij} e F_{ii} são componentes da matriz $[F_{ij}]$ inversa da matriz $[L_{ij}]$:

$$[F_{ij}] = [L_{ij}]^{-1} \quad (\text{B.2})$$

A matriz $[L_{ij}]$ é determinada da seguinte maneira:

$$[L_{ij}] = \sum_{k=1}^k \frac{X_k}{M_j D_{ik}^*} [M_j X_j (1 - \delta_{ik}) - M_i X_i (\delta_{ij} - \delta_{jk})] \quad (\text{B.3})$$

Onde δ_{mn} é o delta da função de Kronecker que toma o valor 1 se $m=n$ e 0 se caso contrario, D_{ik}^* é o coeficiente de difusividade binaria é k o número de espécies.

O coeficiente de difusividade binaria serão determinado a partir da teoria de Chapman-Enskog, onde o coeficiente queda determinado pela equação (B.4)

$$D_{AB}^* = \frac{3}{16} \frac{(4\pi k_B T / M_{AB})^{1/2}}{\left(\frac{p}{RT}\right) \pi \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (\text{B.4})$$

Onde k_B é a constante de Boltmann, T é a temperatura absoluta, p a pressão, R a constante universal dos gases, M_{AB} o massa molecular médio dos gases definido na equação (B.5), σ_{AB} o diâmetro médio de colisão definido na equação (B.6), Ω_D o coeficiente de colisão adimensional definido pela equação(B.7).

$$M_{AB} = 2 [1/M_A + 1/M_B]^{-1} \quad (\text{B.5})$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2 \quad (\text{B.6})$$

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (\text{B.7})$$

Onde T^* é a temperatura adimensionada definida pela equação (B.8). As constantes são definidas a continuação:

$$\begin{array}{llll} A = 1,06036; & C = 0,19300; & E = 1,03587; & G = 1,76474; \\ B = 0,15610; & D = 0,47635; & F = 1.252996; & H = 3,89411; \end{array}$$

$$T^* = \frac{k_B * T}{(\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2}} \quad (\text{B.8})$$

Onde ε_i é a energia característica de Lennard-Jones. ε_i e σ_i são conhecidos como os parâmetros de Lennard-Jones e estão tabulados no Poling, Prausnitz, e O'Connell (2004).

C Apêndice: Método numérico

Runge Kutta quarta ordem

Define-se o vetor de variáveis $y = (y_1, y_2, \dots, y_m)$ de tamanho n . Sendo conhecida sua derivada em função do tempo e os valores do vetor y_0 no instante inicial t_0 :

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y) \quad (\text{C.1})$$

$$y(t_0) = y_0 \quad (\text{C.2})$$

Utilizando o método do RK4 pode-se obter o valor $y_{n+1} = y(t + h)$ para o instante $n+1$ a partir do valor no instante atual $y_n = y(t)$ segundo a equação (C.3):

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (\text{C.3})$$

Onde h é o intervalo de discretização do tempo, k_1 é a inclinação no início do intervalo:

$$k_1 = f(t_n, y_n)$$

k_2 é a inclinação no ponto médio do intervalo usando a inclinação k_1 para determinar o valor de y no tempo $t_n + \frac{h}{2}$ através do método de Euler:

$$k_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right)$$

k_3 é a inclinação no ponto médio do intervalo usando a inclinação k_2 para determinar o valor de y :

$$k_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right)$$

k_4 é a inclinação no final do intervalo, usando k_3 para determinar y :

$$k_4 = f(t_n + h, y_n + h k_3)$$

Resumo das principais equações do modelo

Secagem

Derivada da massa da partícula no tempo, equação (3.1):

$$\frac{dm_p}{dt} = -\dot{m}_{H_2O} = -A h_m (X_{s_{H_2O}} - X_{\infty_{H_2O}}) \rho \frac{M_{H_2O}}{M_{mix}}$$

Derivada da temperatura da partícula em função do tempo, equação (3.6):

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{\dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} - \dot{m}_{H_2O} h_{fg}}{m_{ps} c_{bs} + m_{H_2O} c_{p_{H_2O(l)}}}$$

Etapas de pirólise e combustão dos voláteis numa partícula isolada

Derivada da massa da partícula no tempo, equação (3.9):

$$\frac{dm_p}{dt} = -\frac{dm_v}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E_{am}}{R T}\right) (m_v^* - m_v)$$

Vazões mássicas das espécies em função da vazão mássica de voláteis, equações (3.12-3.14):

$$\dot{m}_{O_2} = -\frac{\Omega_q M_{O_2}}{(1 - Y_{cfixo})} \dot{m}_v$$

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{\beta M_{CO_2}}{(1 - Y_{cfixo})} \dot{m}_v$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{\gamma M_{H_2O}}{(1 - Y_{cfixo})} \dot{m}_v$$

Equação de transporte de massa por convecção (3.15) para determinar conjuntamente com a equação (3.12) o raio onde ocorre a combustão dos voláteis:

$$\dot{m}_{O_2} = A \bar{h}_m (X_{\infty_{O_2}} - X_{ch_{O_2}}) \rho \frac{M_{O_2}}{M_{mix}}$$

Derivada da temperatura da partícula em função do tempo, equação (3.16) para combustão dos voláteis na superfície e equação (3.17) para a combustão dos voláteis afastados da partícula:

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{\dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} + \dot{m}_v(\Delta h_v^q - \Delta h_p^q) + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} - \dot{m}_{H_2O} h_{H_2O} - \dot{m}_p c_p (T_p - T_{ref})}{m_p c_b}$$

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{\dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} - \dot{m}_v(h_v^s + \Delta h_p^q) - \dot{m}_p c_b (T_p - T_{ref})}{m_p c_p}$$

Etapa de combustão do carvão para uma partícula de biomassa isolada

Derivada da massa da partícula no tempo, equação (3.28),(3.29) e a equação (5):

$$\dot{m}_C^c = \frac{k_{0c} \exp\left(-\frac{E_{ac}}{RT_s}\right) \frac{1}{n_{O_2}} \frac{\bar{h}_{m_{O_2}}}{n_{O_2}}}{k_{0c} \exp\left(-\frac{E_{ac}}{RT_s}\right) \frac{1}{n_{O_2}} + \frac{\bar{h}_{m_{O_2}}}{n_{O_2}}} \frac{p}{RT_s} A_s M_C X_{O_2\infty}$$

$$\dot{m}_C^g = \frac{k_{0g} \exp\left(-\frac{E_{ag}}{RT_s}\right) \frac{1}{n_{CO_2}} \frac{\bar{h}_{m_{CO_2}}}{n_{CO_2}}}{k_{0g} \exp\left(-\frac{E_{ag}}{RT_s}\right) \frac{1}{n_{CO_2}} + \frac{\bar{h}_{m_{CO_2}}}{n_{CO_2}}} \left[\frac{p}{RT_s} A_s M_C X_{CO_2\infty} + \dot{m}_C^c \right]$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -(\dot{m}_C^c + \dot{m}_C^g)$$

Vazões mássicas das espécies, equações (3.23-3.25):

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{M_C} \dot{m}_C^c n_{O_2}$$

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_C} (\dot{m}_C^c - \dot{m}_C^g) n_{CO_2}$$

$$\dot{m}_{CO} = n_{CO} \frac{M_{CO}}{M_C} \dot{m}_C^g$$

Derivada da temperatura da partícula em função do tempo, equação (3.32):

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{\dot{q}_{conv} + \dot{q}_{rad} + \dot{m}_C^c Q_c^c + \dot{m}_C^g Q_c^g + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} - \dot{m}_{CO} h_{CO} - \dot{m}_p c_c (T_p - T_{ref})}{m_p c_c}$$