



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PLÁCIDO GONÇALVES FERREIRA

EFEITOS DO DIÓXIDO DE CARBONO DO BIOGÁS
NA COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO

FORTALEZA

2015

PLÁCIDO GONÇALVES FERREIRA

EFEITOS DO DIÓXIDO DE CARBONO DO BIOGÁS
NA COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- F443e Ferreira, Plácido Gonçalves.
Efeitos do dióxido de carbono do biogás na combustão de filtração / Plácido Gonçalves Ferreira.
– 2015.
109 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2015.
Área de Concentração: Energias Renováveis.
Orientação: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos.

1. Engenharia Mecânica. 2. Biogás. 3. Combustão. 4. Gases - Emissão. I. Título.

CDD 620.1

PLÁCIDO GONÇALVES FERREIRA

EFEITOS DO DIÓXIDO DE CARBONO NA COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. William Magalhães Barcellos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Batista Furlan Duarte
Universidade de Fortaleza (UNIFOR)

*A Deus,
Aos meus queridos pais,
Ailana Maria e Cristovam Colombo,
E a mina namorada,
Renata Alexandre..*

AGRADECIMENTO

À Deus, que me guiou sem deixar faltar fé, força, foco e coragem para concluir todas as etapas da minha vida.

Em especial aos meus queridos pais, Ailana Maria e Cristovam Colombo, pela excelente contribuição em minha educação, e pelo apoio imprescindível durante toda minha vida. Sou eternamente grato pelo carinho, pela dedicação, e pelo amparo que sempre encontrei em vocês.

Ao Prof. William Barcellos, pelas excelentes orientações, até mesmo na vida profissional e pessoal, e pelos ensinamentos. Sua competência e dedicação em tudo o que faz me inspirou bastante.

Aos meus irmãos, pela motivação constante, e contribuições com suas experiências, que me ajudaram a superar as dificuldades enfrentadas no decorrer deste trabalho.

À minha namorada Renata Alexandre, pela paciência e compreensão, pelos incentivos com palavras encorajadoras, e por proporcionar os melhores momentos de desopilação, nesta etapa tão importante em minha vida.

Aos colegas do LACER (Laboratório de Combustão e Energias Renováveis, Welkson Carneiro, e Rafael Siqueira, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Joacir e ao pessoal da Oficina Polares, pelo curso de usinagem, confecção e reparo das peças.

A todos os demais, que porventura não estejam citados nesta lista de agradecimentos, mas que contribuíram de forma direta ou indireta para a concretização deste trabalho, e que torcem pelo meu sucesso.

Minha sincera gratidão a todos.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”

(Albert Einstein)

RESUMO

A utilização do biogás, com elevadas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) em sua composição, em sistemas térmicos de combustão convencionais pode resultar em instabilidades na reação, levando a uma diminuição da velocidade de propagação da frente de chama (onda de combustão), ocasionando inclusive a sua extinção. Além disso, este contaminante pode aumentar os índices de gases poluentes na exaustão, tais como: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), dentre outros. Por esta razão, esta pesquisa tem como objetivo demonstrar a eficácia da "Combustão de Filtração" (CF) em lidar com os combustíveis de baixo poder calorífico, como o biogás. CF é uma tecnologia não-convencional capaz de produzir emissões ultrabaixas de CO, HC e NO_x . O aparato experimental empregado nessa pesquisa consistiu de um queimador poroso, constituído de esferas cerâmicas (alumina) que preenchem a câmara de combustão, onde trocadores de calor estão inseridos nas extremidades dessa matriz porosa. A CF possibilitou, inclusive, a aplicação de um sistema de escoamento recíproco, que alternou periodicamente a direção do escoamento dos gases na câmara. A combustão de filtração recíproca permitiu a operação com diversos combustíveis e proporciona um processo de combustão estável com a distribuição de temperatura em perfil trapezoidal, com picos de temperatura entre 1300 e 1600 K. Neste contexto, o presente estudo experimental buscou identificar e analisar os efeitos do dióxido de carbono na CF, o que engloba eficiência de extração de energia, emissões, estabilidade da reação, e limites de inflamabilidade, utilizando várias misturas ar-combustível, alterando tanto a concentração de CO_2 na composição do biogás como a razão de equivalência (RE), tendo como gás de referência o metano técnico. Os resultados apontaram benefícios significativos da reversão sobre o processo de combustão, permitindo a operação em uma ampla faixa de razão de equivalência ($0,1 < \Phi < 1,0$), e alcançando uma eficiência de extração de energia acima de 90%, com emissões ultrabaixas de CO e NO_x (abaixo de 1 ppm). Em contrapartida, quando o queimador operou em apenas um sentido do escoamento, foi possível perceber uma redução no limite de inflamabilidade à medida que foi incrementado o teor de CO_2 na composição do biogás.

Palavras-chave: Biogás. Queimador Poroso de Fluxo Recíproco. Efeitos de CO_2 na Combustão.

ABSTRACT

The use of biogas, with high concentrations of carbon dioxide (CO₂) in its composition, in thermal systems of conventional combustion can result in combustion instabilities, leading to a decrease of the flame front propagation velocity, resulting even to the flame extinction. In addition, this contaminant can increase greenhouse gas levels in the exhaust, such as carbon monoxide (CO), unburned hydrocarbons (UHC), nitrogen oxides (NO_x) among others. Thus, this research aims to demonstrate the effectiveness of "Filtration Combustion" (FC) to deal with fuels of low heat content, such as biogas. CF is a non-conventional technology capable of producing ultra-low emissions of CO, HC and NO_x. The experimental apparatus used in this research consists of a porous burner constituted of ceramic spheres (alumina) that fill the combustion chamber, where heat exchangers are inserted at the porous matrix ends. The FC allows even the application of a reciprocating gas flow system, which periodically switches the direction of the gas flow in the chamber. The reciprocal filtration combustion allows the operation with several fuels and providing a stable combustion process with temperature distribution on trapezoidal profile, with temperature peaks between 1300 and 1600 K. In this context, the present experimental study tries to identify and to analyze the effects of carbon dioxide in FC, which covers energy extraction efficiency, emissions, reaction stability, and flammability limits using several air-fuel mixtures, altering both the CO₂ concentration in the biogas composition as the equivalence ratio (ER), in which the technical methane is taken as the reference gas. The results have pointed out significant benefits of the reversal on the combustion process, allowing operation in a wide equivalence ratio range ($0.1 < \Phi < 1.0$), and achieving energy extraction efficiencies above 90%, with ultra-low CO and NO_x emissions (below 1 ppm). However, when the burner operates on only flow direction, it is possible to realize a drastic reduction of the flammability limit, as the CO₂ content in the biogas composition is increased.

Keywords: Biogas. Reciprocal Flow Porous Burner. Effects CO₂ in Combustion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfil de distribuição de temperatura da Combustão de Filtração do metano em relação à Combustão Adiabática em função da razão de equivalência	27
Figura 2 – Propagação da ondas de combustão de filtração	29
Figura 3 – Imagens de Chama laminar pré-misturada CH ₄ -ar a 0,1 MPa	32
Figura 4 – Intensidade de combustão versus Taxa de diluição de CO ₂	33
Figura 5 – Perfil de distribuição de temperatura usado como dado de entrada em simulações de chama pobre ($\Phi = 0,7$)	35
Figura 6 – Perfil de distribuição de temperatura usado como dado de entrada em simulações de chama rica ($\Phi = 1,4$)	35
Figura 7 – Temperatura de Chama Adiabática de Biogás de Aterro Sanitário	37
Figura 8 – Velocidade da Chama Adiabática de Biogás de Aterro Sanitário	37
Figura 9 – Distribuição de temperatura para diferentes valores de Φ ($v_g = 0,20$ m/s)	39
Figura 10 – Dados experimentais relativos às emissões de NO para $v_{gt} = 0,20$ e $0,30$ m/s	39
Figura 11 – Arranjo Geral do Sistema Térmico de Geração de Vapor	41
Figura 12 – Perfil de distribuição da Temperatura do biogás: Fluxo Unidirecional e Recíproco	62
Figura 13 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFU variando o β , para $\Phi=0,5$ ($v_g = 0,2$ m/s)	62
Figura 14 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFU variando o Φ , para $\beta=0,45$ ($v_g = 0,2$ m/s)	64
Figura 15 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFU variando o Φ , para $\beta=0,15$ ($v_g = 0,2$ m/s)	65
Figura 16 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFR, variando o v_g ($\Phi = 0,10$)	68
Figura 17 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFU com SILC, variando o v_g ($\Phi=0,9$)	68
Figura 18 – Temperatura de Exaustão no fluxo recíproco para ambos os gases de referência: metano & biogás	70
Figura 19 – Temperatura de Exaustão no fluxo unidirecional, para biogás com $\beta=0,15$ e $\beta=0,45$ ($v_g = 0,2$ m/s)	71

Figura 20 – Quantidade de Calor Extraído na Configuração QPFU, para biogás com $\beta=0,15$ e $\beta=0,45$ ($v_g = 0,2$ m/s)	73
Figura 21 – Eficiência de Extração de Energia na Configuração QPFU, para biogás com $\beta=0,15$ e $\beta=0,45$ ($v_g = 0,2$ m/s)	74
Figura 22 – Eficiência de Extração de Energia na Configuração QPFR, para ambos os combustíveis estudados: metano & biogás ($v_g = 0,2$ m/s)	76
Figura 23 – Perfil de Emissões de NO _x na Configuração QPFR, para ambos os combustíveis estudados: metano e biogás ($v_g = 0,2$ m/s)	78
Figura 24 – Perfil de Emissões de NO _x na Configuração QPFR, para ambos os combustíveis estudados: metano e biogás ($v_g = 0,3$ m/s)	78
Figura 25 – Perfil de Emissões de NO _x na Configuração QPFU, para ambos os combustíveis estudados: metano e biogás ($v_g = 0,2$ m/s)	79
Figura 26 – Rotômetros de gás (esquerda) e Rotômetros de ar (direita)	99
Figura 27 – Analisador de quimiluminescência de NO _x	99
Figura 28 – Sistema de Desumidificação de Gases da Exaustão	100
Figura 29 – Trocadores de Calor superior e inferior	100
Figura 30 – Bomba de Vácuo Sistema de Análise de Emissões 1	101
Figura 31 – Bomba de Vácuo Sistema de Análise de Emissões 2	101
Figura 32 – Esferas de Alumina	102
Figura 33 – Revestimento interno do tubo de quartzo com fibra cerâmica (Kaowool)	102
Figura 34 – Revestimento externo do tubo de quartzo com fio resistivo	103
Figura 35 – Revestimento externo do tubo de quartzo com fibra cerâmica (Kaowool)	103
Figura 36 – Vista da montagem do queimador poroso na configuração QPFR	104
Figura 37 – Vista Geral da Bancada do QPFR	104
Figura 38 – Vista Geral da Bancada do QPFU com SILC	105
Figura 39 – Vista do QPFU com SILC sem revestimento de metal (suposição de perda de calor por vazamento)	105
Figura 40 – Vista do QPFU com SILC sem revestimento d fibra cerâmica (suposição de rachadura no reator)	106
Figura 41 – Vista interna do reator de concreto rachado (Identificação do vazamento)	106
Figura 42 – Simulação do comportamento das esferas de alumina durante a combustão	107
Figura 43 – Simulação do da passagem da frente de chama do lança-chama para o leito poroso	107

Figura 44 – Vista ampla do conjunto dos cilindros para obtenção das amostras do biogás	108
Figura 45 – Jogo de cruzetas de tubulações	109
Figura 46 – Abertura rápida do regulador de pressão (consequência)	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Influência do CO ₂ e H ₂ O na Velocidade da Chama	34
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

[CH ₄]	Concentração de Metano na composição do Biogás
β	Taxa de diluição de CO ₂
Φ	Razão de Equivalência
τ	Duração do meio ciclo
η	Eficiência
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
GtCO ₂	Giga tonelada de Dióxido de Carbono
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio

N ₂ O	Óxido Nitroso
ppm	Partes por Milhão
toe	Tonelada de óleo equivalente
v _g	Velocidade de Escoamento
y	Fração molar
Z	Fator de Compressibilidade

LISTA DE ABREVIATURAS

c _p	Calor Específico a pressão constante de água	[J/kg.K]
h _i	Entalpia Absoluta dos produtos de combustão	[kJ/kmol]
n	Número de mols	[mol]
\dot{n}	Vazão molar	[kmol/s]
m	Massa	[kg]
\dot{m}	Vazão mássica	[kg/s]
M	Massa molecular	[kg/kmol]
PCI	Poder Calorífico Inferior	[kJ/kg]
\dot{Q}_{quim}	Energia da Queima do Biogás (Potência de saída)	[kJ/s]
\dot{Q}_{extr}	Energia líquida extraída pelos trocadores de calor da zona de reação	[kJ/s]
\dot{Q}_{conv}	Energia perdida nos gases de exaustão	[kJ/s]
\dot{Q}_{par}	Energia perdida através das paredes do queimador	[kJ/s]
\dot{q}_i	Taxa de transferência de calor ao longo do corpo do queimador referente a linha de centro	[kJ/s.m ²]
v	Volume específico	[m ³ /kg]
V	Vazão volumétrica	[m ³ /s]

SUB-ÍNDICES

adiabatic	Adiabático
agu	Água
ar	Ar
bio	Biogás
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
comb	Combustível
conv	Convectivo
extr	Extração de Energia pelos trocadores de calor
L	Laminar
inf	Inferior
met	Metano
par	Parede
prod	Produtos
quim	Químico
R	Reator
real	Real
sup	Superior
T	Turbulenta
teo	Teórica
tot	Total
z-r	Zona de Reação

LISTA DE SIGLAS

IEA	Agência Internacional de Energia
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
CF	Combustão de Filtração
CG	Cromatografia Gasosa
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GNV	Gás Natural Veicular
LACER	Laboratório de Combustão e Energia Renováveis
LCCV	Líquido residual do beneficiamento da Casca do Coco Verde
QPFR	Queimador Poroso de Fluxo Recíproco
QPFU	Queimador Poroso de Fluxo Unidirecional
SCFH	Normal pé cúbico por hora
SILC	Sistema de ignição lança-chama
TPES	Oferta Total de Energia Primária
UASB	Reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	Biogás: Objeto de Estudo	21
3.2	Efeitos do CO₂ na Combustão Convencional	24
3.3	Combustão de Filtração	26
3.4	Citações Aderentes	32
4	METODOLOGIA DA PESQUISA	40
4.1	Aparato Experimental	40
4.1.1	<i>Características do Projeto e Operação do Queimador</i>	42
4.1.2	<i>Recursos de Monitoramento de Testes</i>	44
4.2	Preparação das Amostras de Biogás	46
4.3	Processo de enchimento dos cilindros com as amostras de Biogás	48
4.4	Cálculo da vazão volumétrica da mistura ar-combustível	49
5	ASPECTOS TERMODINÂMICOS	55
5.1	Balanco de Energia	55
5.2	Análise do Processo de Combustão	56
6	RESULTADOS E DISCURSSÕES	59
6.1	Temperatura da Câmara de Combustão	60
6.2	Temperaturas de Exaustão	69
6.3	Eficiência de Extração de Energia	72
6.4	Emissões de NO_x	77
7	CONCLUSÕES	81
	REFERÊNCIAS	82
	ANEXO A	86
	ANEXO B	99

1 INTRODUÇÃO

A evolução dos processos industriais e o crescimento econômico mundial têm provocado, de forma iterativa, mudanças contínuas nos hábitos da Sociedade, resultando em um aumento sistemático da demanda de energia. Paralelamente, o suprimento de energia para atendimento das demandas tem se intensificado com respaldo dos combustíveis fósseis. Em especial, a grande densidade energética dos combustíveis derivados de petróleo, associada à considerável disponibilidade das reservas e à facilidade de abastecimento têm criado certa dependência desse tipo de combustível.

Alinhados com essas demandas, os processos de combustão têm sido utilizados para o suprimento de energia, de forma bastante abrangente. Por outro lado, impactos ambientais passaram a ser identificados e, ao mesmo tempo, preocupações quanto à escassez futura dos combustíveis hidrocarbonetos tem contribuído para impor a busca por soluções alternativas. Em contrapartida, a necessidade de se manter por algum tempo tecnologias de combustão consideradas obsoletas e poluentes tem se tornado notória, não só para atender às demandas de energia, mas também, porque as tecnologias alternativas ainda não estão plenamente consolidadas e/ou disponíveis, o que tem corroborado para o aumento da ansiedade em torno dessa questão.

Como processo de reação racional, uma conscientização socioambiental tem surgido em sentido à minimização do uso de recursos não-renováveis, pelo risco das irreversibilidades das alterações provocadas nos ecossistemas. Entretanto, de acordo com as estimativas da IEA (International Energy Agency), Agência Internacional de Energia, publicado na Key World Energy Statistics 2014, a Oferta Total de Energia Primária, TPES (Total Primary Energy Supply), mais que duplicou entre 1973 e 2012, passando de 6.106 Mtoe para 13.371 Mtoe. Segundo a IEA, 1 toe é o equivalente a 41,868 GJ ou 11,63 MWh. Este valor da TPES tem como base, principalmente, combustíveis fósseis, que ainda representam a maior parcela, atingindo cerca de 82% em 2012 do fornecimento de energia total do mundo. Vale ressaltar que os combustíveis fósseis são representados por carvão mineral, petróleo e gás natural.

A crescente demanda mundial de energia a partir de combustíveis fósseis, tem tido um papel fundamental na tendência de crescimento das emissões de CO₂. De acordo com as estimativas da IEA, publicado na Key World energy statistics 2014, mais de 99% das emissões de CO₂ de 1973 a 2012 foram decorrentes de combustíveis fósseis através do Carvão Mineral,

Petróleo e Gás Natural. Segundo a publicação do CO₂ Emissions From Fuel Combustion Highlights 2014 também pela IEA, desde a Revolução Industrial (1870), as emissões médias diárias de CO₂ provenientes da queima de combustíveis aumentaram exponencialmente de quase zero para quase 32 GtCO₂ (4,030 ppm) em 2012, superando pela primeira vez a barreira dos 4 ppm. Os cientistas do clima têm observado que as concentrações acumuladas de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera têm aumentado significativamente ao longo do século passado, em comparação com o nível mais ou menos constante da era pré-industrial (cerca de 280 ppm). A concentração de CO₂ acumulado na atmosfera em 2014 foi superior a 400 ppm, equivalente a cerca de 40% a mais do que o valor acumulado em meados de 1800, com um crescimento médio de 2 ppm / ano nos últimos dez anos.

Até antes da Revolução Industrial o ciclo do carbono estava equilibrado, ou seja, o que era absorvido pelo solo e pelo oceano era igual ao que era emitido pela atmosfera. Com a industrialização e a intensificação da combustão de combustíveis fósseis pelas atividades humanas, a emissão de gás carbônico para a atmosfera tornou-se maior que a capacidade natural de absorção (FALKOWSKI, P. et al., 2000). Ou seja, o carbono que estava armazenado no solo e nos oceanos durante milênios, passa a ser jogado pelas atividades humanas de volta a atmosfera em um espaço de tempo muito curto, impossibilitando que o ciclo natural o traga de volta para os reservatórios. Portanto a utilização da biomassa por se só não altera a composição média da atmosfera ao longo do tempo. Por conta disso, a biomassa é considerada como sendo uma fonte de energia de carbono neutro. (BRACMORT, K., 2015)

Do ponto de vista energético a biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar. A energia solar é convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos.

Assim, a biomassa é um material constituído principalmente de substâncias de origem orgânica e, em geral, a energia é obtida através da combustão direta ou combustão de gases decorrentes de seu processamento térmico e/ou biológico, a exemplo do que ocorre com ou resíduos agrícolas ou agroindustriais, tais como: lenha, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos florestais, casca de arroz, excrementos de animais, dentre outros materiais orgânicos. (SILVA, C.R.A. et al., 2004). Essa fonte energética é renovável e vantajosa ambientalmente, porque embora sua decomposição ou processamento libere CO₂ para a atmosfera, há transformação desse gás em hidratos de carbono e produção de O₂ (oxigênio), através da fotossíntese realizada,

durante o ciclo de crescimento das plantas, o que torna o balanço de emissão versus sequestro de carbono favorável. Assim, a utilização da biomassa, desde que controlada, não agride o meio ambiente, visto que a composição da atmosfera não é alterada de forma significativa.

Dentre as principais vantagens da biomassa estão: baixo custo de operação; facilidade de armazenamento e transporte; possibilidade de reaproveitamento dos resíduos; e alta eficiência energética. A utilização da energia da biomassa é de fundamental importância no desenvolvimento de novas alternativas energéticas. Atualmente, a biomassa está sendo alvo de interesse econômico pela expressiva disponibilidade de resíduos sólidos e líquidos (urbanos, agrícolas e agroindustriais) e pela facilidade de seu aproveitamento utilizando tecnologias convencionais, a custos relativamente baixos. Além disso, já se sabe que as técnicas de manuseio e tratamento apropriado da biomassa (proveniente dos processos agrícolas e agroindustriais ou da coleta de resíduos sólidos e líquidos urbanos), que englobam digestores anaeróbios e aterros sanitários, podem produzir uma quantidade mínima de energia, suficiente para atender as necessidades de uma pequena comunidade, ou pelo menos compor com outras energias renováveis (solar e eólica).

Contudo, os sistemas de potência disponíveis no mercado (turbinas a gás, motores de combustão interna, caldeiras, etc.) que podem ser aplicadas na geração descentralizada de energia, ainda não são capazes de lidar plenamente com a biomassa (“in natura” ou beneficiada), devido a certos inconvenientes técnicos, principalmente quanto à composição química desse biocombustível, tais como: impurezas, excesso de CO₂, concentrações significantes de H₂S, outros compostos de enxofre, etc. Do ponto de vista energético a biomassa é toda matéria orgânica, seja de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia (ANEEL, 2005).

Devido à variabilidade de materiais que podem ser considerados biomassa, existem diversos processos onde se transforma a biomassa em energia. De acordo com Silva et al. (2004), o aproveitamento da biomassa em energia pode ser feito pela combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, corte/quebra, etc.); pelos processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação e transesterificação) que foi desenvolvido e aperfeiçoado com tecnologias de conversão eficiente para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais (ANEEL, 2005); ou pelos processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação). Entretanto, a disposição final desses resíduos por alguns destes processos (em geral, de forma inadvertida) tem se tornado um dos graves problemas ambientais enfrentados, especialmente nos grandes centros urbanos. No caso da combustão

direta, que se trata da queima da biomassa em fornos, caldeiras ou fogões, e que incluem as termoelétricas, apresentam baixa eficiência. Sem contar, que a combustão completa é praticamente impossível, e pode gerar grandes quantidades de emissões de material particulado, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx) e outros. Por outro lado, os processos termoquímicos ainda são muito caros, apesar de possuírem melhor eficiência e menor emissão comparado com a combustão direta.

Em contrapartida, o processo biológico de tratamento da biomassa através da digestão anaeróbia (sem presença de oxigênio), o que resulta em biogás, tem se mostrado vantajoso economicamente e de fácil aplicação, acessível a pequenos fazendeiros e unidades agroindustriais de pequeno porte. Reatores biológicos, mesmo os ineficientes (tipo indiano ou chinês) são economicamente viáveis com grande simplicidade de construção e operação, não requerendo mão de obra qualificada. Semelhantemente, a deposição do lixo orgânico em aterros sanitários, normal em países de dimensões continentais, tem sido encarada com uma solução de baixo custo para tratamento dessa biomassa, com a vantagem de produzir naturalmente um biogás passível de ser utilizada para fins de produção de calor e/ou energia. Deve ser ressaltado que, até há pouco tempo, o biogás (obtido a partir de lixo urbano, resíduos animais e de lodo proveniente de estações de tratamento de esgoto doméstico), era simplesmente considerado como um subproduto sem utilidade, não sendo direcionado esforços no sentido de uma avaliação precisa quanto ao seu potencial energético e, sobretudo, sem desenvolvimento de tecnologias apropriadas a seu aproveitamento. (CASSINI, S.T., 2003)

Entretanto, diante das preocupações ambientais devido à emissão de metano para atmosfera, o qual é um gás constituinte do biogás responsável pelo seu maior percentual do poder calorífico, e do grande volume de resíduos provenientes das explorações agrícolas e pecuárias (matadouros, destilarias, fábricas de laticínios, tratamentos de esgotos domésticos e aterros sanitários), a conversão energética do biogás tornou-se interessante. Assim, de acordo com Costa, D.F., (2002), o biogás passou, nos últimos anos, a representar uma solução que pode agregar ganho ambiental e redução de custos, na medida em que reduz o potencial tóxico das emissões de metano, ao mesmo tempo em que produz energia elétrica.

Por outro lado, o fato do biogás ser um combustível composto, além do metano, por gases inertes e impurezas indesejáveis, considera-se essa questão ainda mal resolvida. Ainda não se têm tecnologias apropriadas para esse tipo de combustível, no que diz respeito à robustez dos sistemas térmicos e aos efeitos dos gases inertes, particularmente o CO₂, sobre o processo de combustão.

Alinhado com essa questão, este trabalho apresenta, então, um estudo experimental comparativo de combustão, em que é usada uma tecnologia não-convencional, a Combustão de Filtração (também conhecida como combustão em meios porosos), para estudar esses efeitos do CO₂ sobre o processo. Foram aplicados diferentes combustíveis (metano técnico, gás natural, e biogás simulado com diferentes concentrações de CO₂), utilizando duas configurações operacionais distintas de protótipos de queimador poroso, sendo um fluxo recíproco e outro unidirecional, ou seja, com e sem a utilização do sistema alternativo de fluxo de gás, respectivamente. Os protótipos utilizados neste estudo foram desenvolvidos no Laboratório de Combustão e Energia Renováveis – LACER da Universidade Federal do Ceará. Além disso, esta pesquisa tem como objetivo demonstrar a importância do fluxo recíproco para estender o limite de inflamabilidade dos combustíveis em estudo.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal comprovar experimentalmente a eficácia da combustão de filtração em lidar com combustíveis de baixo poder calorífico e de elevadas concentrações de CO₂, como é o caso do biogás oriundos de aterro sanitário e reatores biológicos anaeróbios.

Quanto aos objetivos específicos dessa dissertação, seguem algumas demandas:

- Realizar análise comparativa de desempenho entre duas condições de operação do protótipo, sendo uma caldeira de escoamento recíproco, e outra de escoamento unidirecional, ambas constituídos de queimador poroso com trocadores de calor inseridos em suas extremidades;
- Entender os fenômenos da propagação da frente de chama (onda de combustão), e do escoamento da mistura fresca ar-combustível no processo de combustão do biogás, enquanto combustível de baixo poder calorífico, quando há elevadas concentrações de CO₂ na sua composição química;
- Mostrar que a combustão de filtração de fluxo recíproco é uma ótima estratégia técnica para estender os limites de inflamabilidade do biogás contendo altas concentrações de CO₂;
- Analisar experimentalmente a combustão do biogás, avaliando a eficiência de extração de energia, em uma ampla faixa de razão de equivalência, mantendo baixas emissões de NO_x.

3 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICA

3.1 Biogás: Objeto de Estudo

Uma alternativa historicamente difundida para lidar com a biomassa tem sido a digestão anaeróbia, que se trata de um processo biológico simples, que ocorre naturalmente com quase todos os compostos orgânicos, além de ser eficaz e de baixo custo para o tratamento de diferentes tipos de biomassa, em termos de produção de um combustível renovável, ou seja, o biogás. Este processo consiste na decomposição do material na ausência de oxigênio, e que é acelerada pela ação de bactérias anaeróbias (microrganismos acidogênicos e metanogênicos). O tratamento e o aproveitamento energético de dejetos orgânicos (esterco animal, resíduos industriais, etc.) podem ser feitos pela digestão anaeróbia em biodigestores, na qual o processo é favorecido pela umidade e aquecimento. Este é provocado pela própria ação das bactérias, mas, em regiões ou épocas de frio, pode ser necessário calor adicional, pois a temperatura deve ser de pelo menos 35 °C. Em termos energéticos, o produto final é o biogás, composto, essencialmente, por metano e dióxido de carbono. Seu conteúdo energético gira em torno de 5.500 kcal por metro cúbico. (ANEEL, 2005).

De maneira geral, o interesse em biogás tem sido associado, principalmente, a questões de flexibilidade de abastecimento de combustível, a fim de diversificar as fontes de combustível, com o objetivo de diminuir a dependência do uso de combustíveis fósseis, e amenizar os impactos ambientais. Outros aspectos relevantes que justificam o interesse em trabalhar com o biogás são os fatores decorrentes dos aspectos socioeconômicos e ambientais. O primeiro fator a ser analisado é o da utilização de um gás combustível de baixo custo, uma vez que o biogás é um subproduto de um processo de digestão anaeróbia e, normalmente, é desprezado, ora emitido diretamente na atmosfera e agravando o impacto ambiental por meio da emissão de gases de efeito estufa, ora sendo queimado diretamente em queimadores do tipo flare para minimizar o impacto ambiental. Uma receita adicional pode ser gerada pela venda do gás ou pelo uso do mesmo na geração de energia elétrica. É importante evidenciar que, no caso do tratamento de esgoto, o uso do biogás para geração de energia elétrica possibilita a redução do consumo de energia, enquanto, no caso de um aterro sanitário, possibilita a venda da energia elétrica gerada à rede. (SILVA, C.R.A. et al., 2004).

A emissão do biogás para a atmosfera provoca impactos negativos ao meio ambiente e à sociedade, pois contribui para o agravamento do efeito estufa pela emissão de

metano (CH_4) na atmosfera, no qual este causa um impacto 21 vezes maior que o do dióxido de carbono segundo Forster et al., (2007), provocando odores desagradáveis pela emissão de gases fétidos e tóxicos, sobretudo pela concentração de compostos de enxofre presentes no gás, além de uma pequena, mas não-desprezível, presença de bactérias responsáveis pela digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos. A presença do metano no biogás sugere que o mesmo seja queimado em queimadores do tipo flare, por exemplo, para que seja convertido para dióxido de carbono (CO_2) pelo processo de combustão, com o objetivo de minimizar o impacto ambiental provocado pela emissão de gases de efeito estufa.

O aproveitamento energético do biogás, gerado pela digestão anaeróbia de resíduos, contribui com a preservação do meio ambiente e também traz benefícios para a sociedade pois: promove a utilização ou reaproveitamento de recursos “descartáveis” e/ou de baixo custo (o biogás é considerado como um gás residual de processo); colabora com a não-dependência de uma única fonte de energia fóssil (oferecendo uma maior variedade de combustíveis); possibilita a geração descentralizada de energia (gerando-a em comunidades isoladas); aumento da oferta de energia; geração de empregos para pessoas menos qualificadas; reduz os odores e as toxinas do ar que contribuem para a poluição do ar local; diminui as emissões poluentes pela substituição de combustíveis fósseis; colabora para a viabilidade econômica dos aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto, aumentando a viabilidade do saneamento básico; reduz significativamente a emissão de gases efeito estufa. Além disso, a utilização de biogás tem sido considerada um combustível renovável com um grande potencial devido à possibilidade de redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), devido à presença de dióxido de carbono (CO_2) na sua composição química que influencia nos processos de combustão pré-misturadas (NAHA, S.; AGGARWAL, S.K, 2004).

Com base nisso, sabe-se que o biogás proveniente do processo biológico é composto por concentrações consideravelmente elevadas de CO_2 , que variam de 15 a 45% da fração molar do combustível, e o seu aproveitamento sustentável, do ponto de vista econômico-ambiental, representa um desafio de engenharia. Por conta disso, algumas inovações tecnológicas têm sido desenvolvidas para este tipo de combustível, a fim de alcançar menores índices de emissão, bem como estabilidade da combustão e alta eficiência. Além disso, deve-se destacar que lidar com elevado teor de impureza e inerte na composição do biogás tem sido uma espécie de desafio a ser enfrentado.

Em uma visão global sobre este problema, é possível perceber que a combustão de filtração (CF) pode ser uma boa alternativa tecnológica para lidar com o biogás, devido à sua

capacidade de queimar combustíveis com baixo poder calorífico, através de um processo de baixo custo.

Portanto, esta pesquisa surge como uma proposta alternativa de engenharia, que utiliza um queimador poroso de fluxo recíproco (QPFR) o qual foi desenvolvido por meio de um estudo anterior de Barcellos et al. (2011) com a base nos princípios da combustão de filtração, pois este tem sido aplicado para o desenvolvimento de queimadores apropriados a utilizar combustíveis com baixo poder calorífico, e com base nisso, o QPFR surge como nova opção tecnológica para ser aplicado a um estudo sobre o desempenho da combustão do biogás.

Neste contexto, o metano é considerado como o gás de referência, destacando que QPFR tem sido bem-sucedida tanto com este combustível, quanto com o gás natural na obtenção de emissões ultrabaixas de NO_x (BARCELLOS, W. M. et al., 2003). Isto se deve ao fato de que a CF trabalha numa temperatura de reação muito baixa (entre 1300 e 1600 K) e, de acordo com o mecanismo Zeldovich, a formação de NO_x não seria importante. Como CF é realmente vantajoso na queima de processos sob razões de equivalência ultrabaixas, supõe-se que o mecanismo de N₂O-intermediário seria adequado para explicar a pouca quantidade de NO_x existente nos produtos. Ressalte-se que operando com metano técnico ou biogás com o sistema de fluxo recíproco, os valores de emissão de NO_x menores que 1,0 ppm foram obtidos através do QPFR, de modo que estes resultados cumprem a meta de índice de emissão de NO_x de 2020, com menos de 2 ppm, como estabelecido pelo Departamento de Energia dos EUA. (LITTLEJOHN, D. et al., 2002)

3.2 Efeitos do CO₂ na Combustão Convencional

Além das vantagens da utilização do biogás como combustível capaz de produzir baixas emissões de NO_x devido ao teor de CO₂ na sua composição, algumas características devem ser consideradas. Primeiramente, é necessário compreender adequadamente os efeitos da adição de CO₂ na combustão pré-misturada de misturas de metano-ar, considerando-se que este gás normalmente existe em alta concentração na composição do biogás.

Um dos primeiros estudos nesta área foi conduzido por alguns pesquisadores a partir dos anos 70, no qual iniciaram estudos sobre a combustão do gás natural, que contém uma pequena fração de CO₂ para identificar os mecanismos de NO_x predominantes que poderia ser aplicada na combustão do biogás (NORMANN, F. et al, 2009). Por exemplo, Jessen e Melvin (1977) realizaram experimentos com gás natural, tentando lidar com suas propriedades físicas e químicas e focando as emissões de NO_x. Eles estudaram a combustão de gás natural com a adição de gases inertes tais como óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono, verificando as suas influências na velocidade da combustão e na redução da temperatura da chama.

Um relevante estudo relacionado a combustão do biogás nos queimadores convencionais foi dirigido por Yetter e Dryer (1991), que mostraram que a presença de CO₂ na queima de metano tende a aumentar as emissões de monóxido de carbono (CO) e para diminuir as emissões de NO_x, devido à ocorrência de combustão incompleta. Assim, uma vez que há uma redução da temperatura de reação, o mecanismo Zeldovich tende a ficar atenuada, uma vez que este mecanismo tem uma forte dependência da temperatura e, portanto, é geralmente insignificante a temperaturas inferiores a 1800 K. (ZELDOVICH, Y. B. et al., 1947).

Após este pontapé inicial, um dos estudos consideráveis nesta área foi conduzido por Gelfand et al. (1999) com chamas pobres pré-misturadas H₂ – CO₂ – ar. Eles usaram na configuração experimental uma bomba esférica, que lhes permitiu coletar dados de velocidade da chama a uma pressão máxima de 0,5 MPa, e intensidade de turbulência de até 10 m/s. Um recente trabalho abrangente sobre este tema é o de Kobayashi et al. (2007) com chamas CH₄-CO₂-ar. O principal resultado deste trabalho é de que a taxa média de consumo de combustível diminui com a razão de diluição CO₂. Park et al. (2004) revelou que a diluição de CO₂ implica em uma diminuição da temperatura da chama, e conseqüentemente, em uma formação de NO térmico.

Outro trabalho bem relevante, similar ao de Park et al. (2004) é o estudado por Matynia et al. (2008), que dá continuidade ao trabalho de Biet et al. (2007), que estudou tanto

experimentalmente, quanto numericamente a influência da adição de CO_2 e H_2O na estrutura química de ambas chamas pré-misturados CH_4 -ar pobre e rica, estabilizados à pressão atmosférica. Este observou através dos perfis de temperatura, usados como dados de entrada do código Premix para simular a estrutura das chamas pobre e rica, que ambas as chamas são deslocadas a jusante quando o CO_2 é adicionado à mistura de gás fresco. Adicionalmente, observou que nas chamas ricas, os produtos finais incluem CO e H_2 , além de CO_2 e H_2O , e que a adição de CO_2 aumenta, ligeiramente, a fração molar de CO final, e diminui, acentuadamente, as frações molares de H_2 . Além disso, ele confirma que a adição de CO_2 leva à uma redução de 18% da velocidade da chama na chama pobre e uma redução de 40% na velocidade da chama rica.

Outro importante trabalho experimental é o realizado por Cohé et al. (2009), que analisou chamas CH_4 - CO_2 -ar em várias pressões, usando ambas configurações laminar e turbulenta da chama de Bunsen. Eles têm tentado caracterizar chamas pobres de CH_4 - CO_2 -ar pré-misturadas, laminar e turbulenta, em diferentes pressões, estudando velocidades de propagação de chama laminar e turbulenta, densidade de superfície da chama, os parâmetros de enrugamento da frente de chama instantânea. Eles confirmaram que a intensidade de combustão aumenta linearmente com a taxa de diluição de CO_2 (β), e comprovaram que a taxa média do consumo de combustível diminui com a taxa de adição de CO_2 , mas que aumenta com a pressão.

3.3 Combustão de Filtração

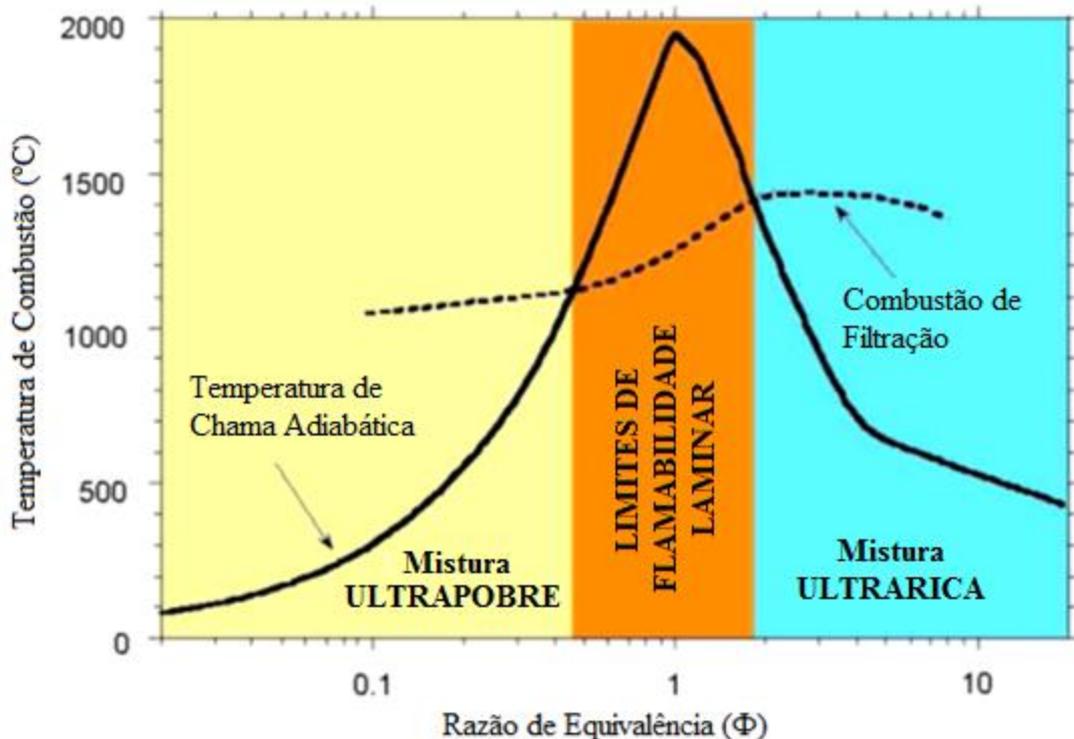
A tecnologia de base que está sendo empregada no desenvolvimento deste projeto de pesquisa tem sido centrada na CF, também conhecida como “Combustão em Meios Porosos”. Basicamente, CF pode ser explicada como o processo de combustão ocorrendo nos interstícios de um meio poroso, constituído por esferas de alumina, que preenchem completamente a câmara de combustão da caldeira, modificando significativamente os fenômenos de transferência de calor presentes no processo.

Numa matriz porosa, a combustão da mistura ar-combustível pré-misturada ocorre como um processo de recuperação de calor internamente auto organizado, que difere significativamente das chamas homogêneas. Segundo Kennedy et al. (1995), essa diferença pode ser atribuída a dois principais fatores: i) a superfície interna altamente desenvolvida do meio poroso, o que resulta em transferência de calor eficiente entre o gás e o sólido; e ii) a difusão efetiva da mistura de gases fluindo no meio poroso, favorecendo a transferência de calor. Além disso, uma parte da energia liberada a partir da zona de reação é absorvida por condução e radiação nas regiões do meio poroso a montante da frente de chama, e esta energia é então transferida para a mistura fresca por convecção e radiação, que entra no reator fluindo na direção oposta à propagação das ondas de calor, levando a um intenso processo de transferência de calor (HANNAMURA, K.; ECHIGO, R.; ZHDANOK, S., 1993). Por outro lado, a outra parte da energia liberada a partir da zona de reação é transportada por convecção à jusante, por intermédio dos gases de combustão que passam através do leito poroso em direção aos gases de escape.

A presença de uma elevada condutividade e alto calor específico da fase sólida, permite que a combustão porosa ocorra em uma razão de equivalência ultrabaixa, segundo Contarin et al. (2003). A forte transferência de calor intersticial promove um baixo grau de não-equilíbrio térmico entre as fases gasosa e sólida, permitindo a onda térmica ser acoplada com a onda de combustão. Isso é caracterizado como o regime de baixa velocidade, tal como definido por Babkin (1993). A propagação da onda da chama a montante, em contracorrente ao escoamento, ou a propagação a jusante, depende da razão de equivalência (Φ) e da velocidade do escoamento (v_g) empregada na reação. Isto define respectivamente os regimes de operação subadiabático e superadiabático (HANNAMURA, K.; ECHIGO, R.; ZHDANOK, S., 1993). Os queimadores convencionais de mercado não chegam até os limites de inflamabilidade obtidos em laboratório, como mostrado na Figura 1 dedicada ao metano (faixa de razão de

equivalência compreendida entre 0,45 e 1,7). Porém, através da CF os limites de inflamabilidade da mistura ar-combustível, estendem consideravelmente, até as regiões de misturas ultrapobres ou ultraricas, permitindo empregar ampla faixa de razão de equivalência ($0,1 < \Phi < 10$) no funcionamento do reator, muito além daqueles praticados em queimadores convencionais e, ainda, assegurando a estabilidade de reação (DRAYTON, M.K. et al., 1998, e BARCELLOS, W. M. et al., 2009), o que é impossível em queimadores convencionais (CONTARIN, F. 2001).

Figura 1 - Perfil de distribuição de temperatura da Combustão de Filtração do metano em relação à Combustão Adiabática em função da razão de equivalência.



Fonte: Souza (2009).

Nos últimos anos, uma importante estratégia de engenharia tem sido aplicada para aumentar a eficiência da CF, ou seja, uma técnica de utilizar o escoamento recíproco que passa através do meio poroso, transformando, periodicamente, saída na entrada, e vice-versa (HOFFMANN, J.G. et al., 1997). Esta técnica tem favorecido significativamente a eficiência e as emissões dos reatores porosos em relação aos queimadores de fluxo unidirecional. Ela tem

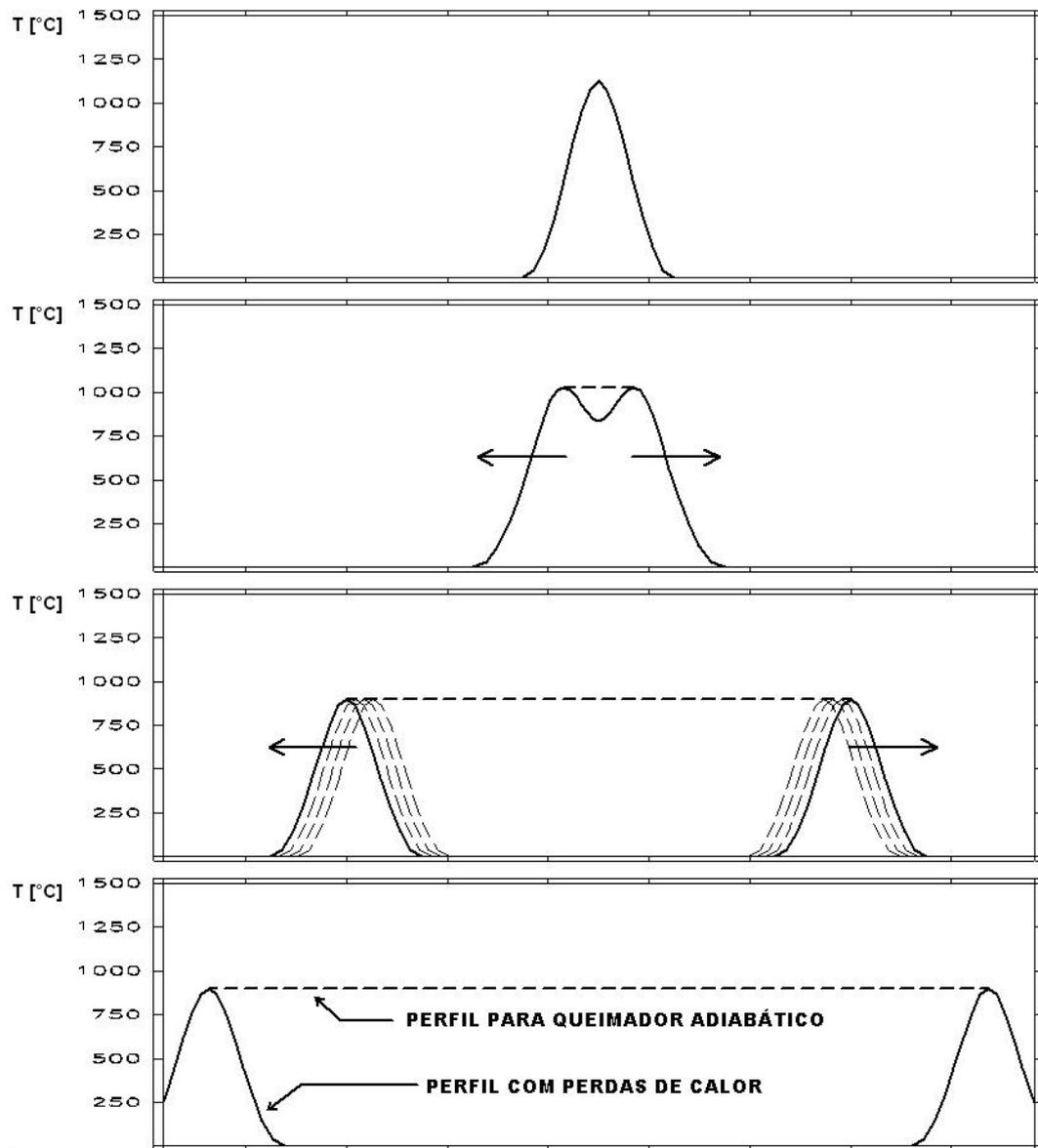
sido utilizada para desenvolver reatores mais eficientes e compactos que exploram um perfil de temperatura trapezoidal típico centralizada no corpo poroso do queimador, permitindo operá-lo em regime superadiabático para misturas ultra pobres. Empregando combustão de filtração de fluxo recíproco, duas zonas de reação afastam-se uma da outra em direção às extremidades do reator, dependendo da razão de equivalência e da velocidade de escoamento da mistura empregado na operação como mostrado na Figura 2. Assim, o QPFR leva a uma intensa transferência de calor na vizinhança dos trocadores de calor que estão instalados nas extremidades do queimador, salientando que esta é a melhor posição para extrair energia a partir da zona de reação.

É possível operar no regime superadiabático, na região onde o perfil de distribuição de temperatura em que a Combustão de Filtração apresenta valores superiores ao perfil de Temperatura de Chama Adiabática, em condições de misturas ultrapobres ou ultraricas. Essas propriedades resultam em uma baixa temperatura-característica de menos de 1600 K, que propicia emissões ultrabaixas de NO_x e CO (BARCELLOS, W. M. et al., 2003).

Deve-se destacar que a combustão de filtração recíproca, tem sido investigada tanto numericamente (CONTARIN, F. et al., 2003b), como experimentalmente (CONTARIN, F. et al., 2003a, e BARCELLOS, W. M. et al., 2005). Além disso, alguns experimentos em que CF tem sido aplicado para queimar o metano ou gás natural veicular em queimadores volumétricos e radiante têm mostrado baixas emissões de NO_x . No entanto, estudos sobre a queima de combustíveis com alta concentração de N_2 e CO_2 em reatores porosos ainda exige uma análise detalhada para ser difundida academicamente, sobre os principais fatores que afetam o mecanismo de formação de NO_x . Ajustando o período do ciclo de inversão, os perfis de temperatura pseudoestáveis podem ser alcançados dentro do reator e, portanto, a produção de NO_x pode ser reduzida desde que a temperatura de combustão seja baixa, sem prejudicar as emissões de CO.

De qualquer modo, sabe-se que o fluxo recíproco permite operar reatores porosos em regime de superadiabático para misturas ultra pobres com alta eficiência de combustão e, ainda, o perfil de temperatura trapezoidal formada ao longo do comprimento do queimador é o efeito resultante da reação recíproca. Nos QPFR, à medida que a direção do escoamento é invertida periodicamente para limitar a zona de combustão no interior do queimador de comprimento finito, o comportamento transiente da combustão de filtração é mantido. Combustão transiente também favorece a queima de misturas com o poder calorífico ultrabaixos, fora dos limites de inflamabilidade convencionais.

Figura 2 - Propagação da ondas de combustão de filtração.



Fonte: Souza (2009).

Devido à natureza transiente da combustão em um queimador superadiabático, as temperaturas máximas mostram pouca sensibilidade à riqueza da mistura, geralmente na faixa de 1270 a 1670K (BARCELLOS, W. M. et al., 2006). A combustão pode ser mantida na região ultra pobre, com razões de equivalência tão baixas quanto 0,1, devido ao efeito superadiabático. No entanto, para razões de equivalência maiores, próximas da estequiometria, a combustão é subadiabática, como mostra a Figura 1.

Neste contexto, a combustão de filtração recíproca, também é capaz de lidar com os combustíveis que contêm gases indesejáveis (impureza e inerte), que têm um baixo poder

calorífico globais, como o biogás, por exemplo. Ressalta-se que operando com metano técnico ou biogás com o sistema de fluxo recíproco, os valores de emissão de NO_x menores que 1,0 ppm foram obtidos através do QPFR, de modo que estes resultados cumprem a meta de índice de emissão de NO_x de 2020, com menos de 2 ppm, como estabelecido pelo Departamento de Energia dos EUA. (LITTLEJOHN, D. et al., 2002)

Esforços em melhorar as técnicas existentes para extração de calor a partir da queima de combustíveis fósseis estão principalmente direcionados aos seguintes objetivos: diminuição de emissão de poluentes, melhoria da eficiência e aumento da potência específica (potência por unidade de volume) do queimador (CONTARIN, F. 2001). De modo a aumentar simultaneamente a eficiência e reduzir o tamanho do queimador, a transferência de calor entre os produtos da reação (quentes) e um corpo frio (trocador de calor) precisa ser melhorada. Este resultado pode ser alcançado com o aumento da superfície do trocador de calor, modificando a sua morfologia ou aumentando turbulência e a velocidade do escoamento. Normalmente, aumentar a superfície de troca implica na desvantagem de aumentar o tamanho e o custo do sistema. Por outro lado, uma alta velocidade de escoamento implica em altas quedas de pressão.

Até onde as emissões de poluentes são relevantes, a redução da temperatura de combustão é uma das maneiras mais efetivas de limitar a produção de NO_x. Este objetivo pode ser alcançado com a inserção de uma espécie de sorvedouro de calor próximo à zona de combustão. Em queimadores de chama convencional, uma grande inconveniência aparece com essa estratégia: a presença de superfícies frias nas proximidades da zona de reação tende a propiciar o extinção da chama, o que causa como consequência emissões de CO e hidrocarbonetos não queimados (CONTARIN, F. 2001).

Na prática, pode-se observar que para o caso da queima de biogás em queimadores convencionais é necessário a adoção de estratégias específicas de controle de processo para cada combustível, a fim de lidar com a tendência de ocorrência de instabilidades de combustão e altas emissões de NO_x, CO e hidrocarbonetos não queimados (BREEN, B.P.; SOTTER, J. G., 1978 e WÜNNING, J.A.; WÜNNING, J.G., 1997). Não obstante, deve-se salientar que a recirculação dos gases de exaustão é um dos métodos costumeiramente utilizados na redução de NO_x em queimadores de gás natural (SAROFIM, A.F.; FLAGAN, R.C., 1976), em que chama de mistura de reagentes com gases queimados acontece, ou seja, mistura diluída principalmente com CO₂.

No caso de um aquecedor de combustor de superfície (queimador superadiabático), as superfícies do trocador de calor estão envolvidas em uma matriz porosa. Devido à bem

desenvolvida área interna e à intensa mistura do escoamento dos gases do meio poroso, a transferência de calor convectiva “gás-matriz porosa” é acentuada. Além do mais, na transferência de calor por condução e radiação presentes na fase sólida, alguma energia da zona de combustão “*recircula*” até a mistura não reagida, ajudando na estabilidade da chama. O corpo frio recebe calor não somente do gás, mas também (e na maior parte) das partículas sólidas constituintes do meio poroso, tanto por condução como por radiação. Por esta razão, a taxa de transferência de calor por unidade de área do trocador de calor é consideravelmente maior, em comparação aos queimadores convencionais (CONTARIN, F. 2001). A presença do meio poroso ajuda a manter baixa a temperatura de combustão e, assim, diminuir a formação de NO. O meio poroso absorve efetivamente o calor gerado pela reação, e assim abaixa a temperatura de combustão e reduz a formação de NO_x. Por outro lado, a matriz promove a dispersão de monóxido de carbono não reagido e hidrocarbonetos formados nas camadas de contorno adjacentes aos trocadores de calor. Além disso, a uma distância razoável do corpo do trocador de calor, o não-equilíbrio térmico entre as partículas sólidas e a fase gás é extremamente baixo, devido a isso praticamente não há ocorrência de extinção de chama.

A estratégia de colocar os trocadores de calor nas extremidades do reator foi feita com o motivo de evitar a interação direta entre os tubos resfriadores e a zona de reação. Diferentemente do que acontece em aquecedores-combustores estacionários, onde o gás reagente é resfriado pela ação fechada da extração de calor, no queimador superadiabático, o calor subtraído da zona de combustão é indiretamente transferido aos trocadores de calor após ser estocado na matriz porosa. Dessa maneira, a zona de reação fica livre de extinções pelos tubos resfriadores, e a produção de CO é reduzida (BARCELLOS, W.M. et al., 2003).

A intensa transferência de calor intersticial resulta em um baixo grau de não-equilíbrio térmico entre as fases gás e sólido, o que permite o acoplamento entre a onda térmica e a onda de reação (ou onda de combustão). Esta situação geralmente corresponde ao regime de baixa velocidade da CF, de acordo com a classificação proposta por Babkin (1993). O movimento da zona de combustão resulta em fluxos de entalpia positivos ou negativos entre o gás reagente e o berço sólido. Como resultado, as temperaturas de combustão observadas podem divergir significativamente das previsões adiabáticas e são controladas principalmente pela química de reação e pelos mecanismos de transferência de calor.

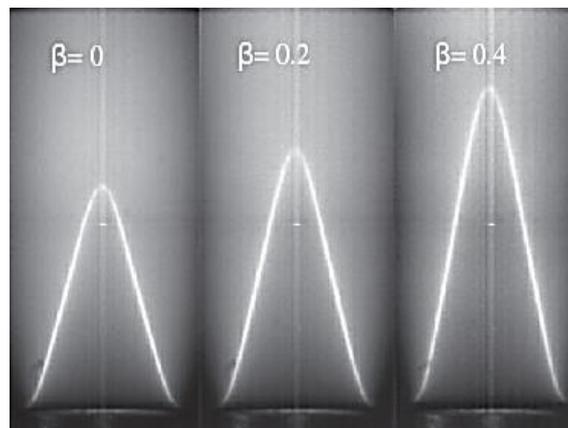
3.4 Citações Aderentes

- **Estudos de Cohé et al. (2009):** *Efeitos da pressão e adição de CO₂ em chamas pobres pré-misturadas CH₄-ar laminar e turbulenta.*

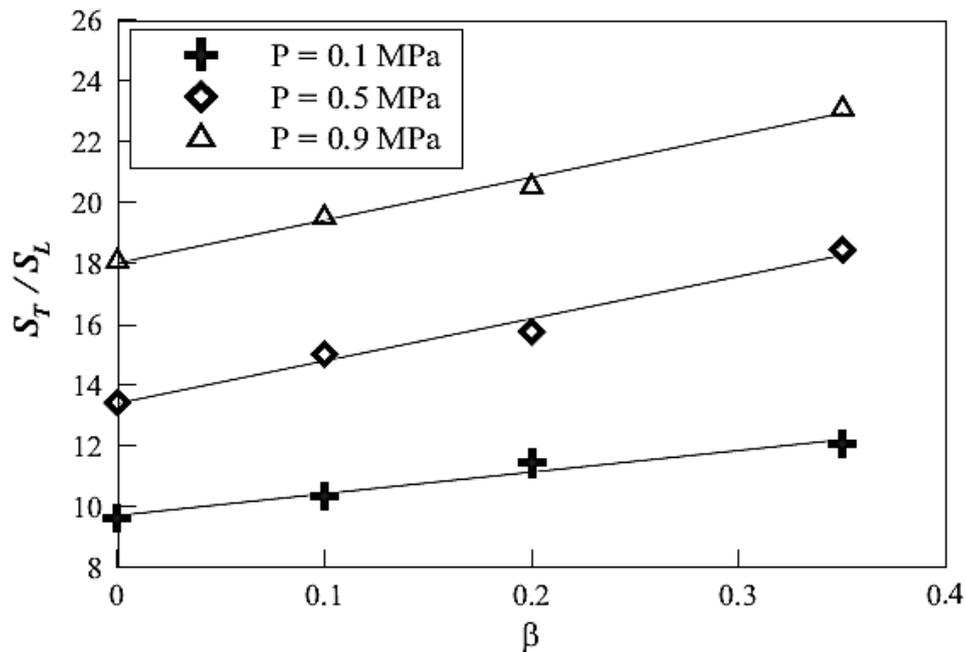
Cohé et al. (2009), pensando em combustíveis renováveis, como o biogás emitidos a partir de digestão anaeróbia de biomassa ou resíduos orgânicos e gases residuais industriais contendo CO₂, estudou experimentalmente ambas configurações da chama de Bunsen laminar e turbulento. O objetivo foi caracterizar chamas pobres pré-misturada CH₄-CO₂-ar laminar e turbulenta em diferentes pressões e concentrações de CO₂, através do estudo das velocidades de propagação de chamas laminar e turbulentas, densidade superficial de chama, e da intensidade de combustão.

Cohé et al. (2009), observaram imagens luminosas diretas típicas da frente de chama, e chegaram aos resultados que, acontece uma diminuição das velocidades de propagação de chama laminar com o aumento da taxa de diluição de CO₂ (β), que representa a quantidade de CO₂ diluído no biogás contendo metano mais dióxido de carbono, como pode ser observado na Figura 3. Por outro lado, estudos realizados em chamas turbulentas, confirmaram que a densidade de superfície da chama aumenta fortemente com a pressão, mas que a taxa de diluição de CO₂ não tem qualquer efeito. Além disso, comprovaram através da Figura 4, que a intensidade de combustão (S_T/S_L), definida como a razão entre a velocidade de queima turbulenta (S_T) e a velocidade da chama laminar (S_L), aumenta linearmente com β para todas as pressões, o que é devido à diminuição do S_L com β . Finalmente, a taxa de consumo de combustível médio diminui com a velocidade de adição de CO₂, mas aumenta com a pressão.

Figura 3 – Imagens de Chama laminar pré-misturada CH₄-ar a 0,1 MPa



Fonte: Cohé et al. (2009).

Figura 4 – Intensidade de combustão versus Taxa de diluição de CO₂

- **Estudos de Matynia et al. (2009):** *Estudo Comparativo da influência de CO₂ e H₂O na estrutura química da chama rica e pobre de metano - ar à pressão atmosférica.*

A fim de aprender sobre a influência do biogás na velocidade da combustão. Biet et al. (2007) realizaram uma extensa investigação sobre a combustão do metano com diferentes concentrações de CO₂. Seu objetivo era ligar isto a utilização potencial do biogás na turbina a gás, a fim de reduzir a formação de NO_x (especificamente o NO térmico), porque a presença de CO₂ no biogás diminuiu, consideravelmente, a velocidade de combustão e, portanto, a eficiência de conversão de energia. A razão [CO₂/CH₄] foi fixada em 0,4. Para complementar este trabalho, Matynia et al. (2009) mantiveram a mesma razão, e estudaram a influência da adição de CO₂ e H₂O na estrutura química de ambas chamas pré-misturados CH₄-ar pobre e rica, estabilizados à pressão atmosférica.

Matynia et al. (2009) têm realizado uma extensa investigação sobre a queima do metano com diferentes concentrações de CO₂, realizando estudos experimentais e numéricos, a fim de aprender sobre a influência deste gás na velocidade da chama laminar. O seu objetivo era ligá-lo ao uso potencial do biogás na turbina a gás, a fim de reduzir a formação de NO_x (especificamente o NO térmico), apesar do conhecimento que a presença de CO₂ no biogás

diminui, consideravelmente, a velocidade de queima e, portanto, a eficiência de conversão de energia. Neste trabalho, a razão $[\text{CO}_2/\text{CH}_4]$ foi fixado em 0,4 para ambas chamas pré-misturados CH_4 -ar pobre e rica, estabilizados à pressão atmosférica. Os dados experimentais foram realizados utilizando os métodos de CG e FTIR. Estruturas das chamas foram calculadas com base no código ChemkinII / Premix e quatro mecanismos de combustão foram utilizadas para simular as velocidades de chama laminar, temperaturas, e perfis de fração molar dos componentes.

Chamas pré-misturadas foram estabilizados em um queimador de chama flat (plana) à pressão atmosférica e foram estudados experimentalmente e numericamente, abrangendo chamas pobre ($\Phi = 0,7$) e ricas ($\Phi = 1,4$). Com isso, Matynia et al. (2009) verificou em seus experimentos, que ambas as chamas pré-misturadas ricas e pobres são deslocados a jusante quando o CO_2 é adicionado à mistura de gás fresco, como mostrado nas Figuras 5 e 6.

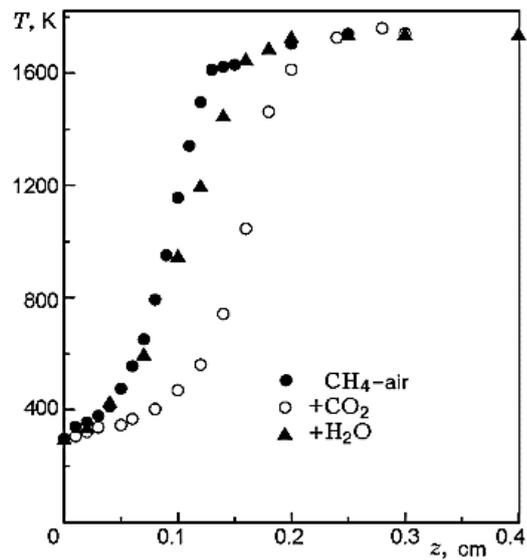
Adicionalmente, Matynia et al. (2009) comparam as velocidades de chama laminar calculadas para seis chamas estudadas, como pode ser visto na Tab. 1. Algumas dispersões são observadas entre os quatro mecanismos. Variações relativas induzidas por CO_2 ou H_2O adição, no entanto, são muito semelhantes. Adição de CO_2 leva à uma redução de 18% da velocidade da chama na chama pobre e uma redução de 40% na velocidade da chama rica. A adição da mesma quantidade de H_2O a velocidade da chama reduz 14% na chama pobre e 25% na rica.

Tabela 1 – Influência do CO_2 e H_2O na Velocidade da Chama

Mecanismos Cinéticos	Velocidade (cm/s)					
	Chama 1a (CH_4 -air)	Chama 2a (CH_4 - CO_2 -air)	Chama 3a (CH_4 - H_2O -air)	Chama 1b (CH_4 -air)	Chama 2b (CH_4 - CO_2 -air)	Chama 3b (CH_4 - H_2O -air)
	$\Phi = 0,7$			$\Phi = 1,4$		
GRI-Mech 3.0	18,7	15,1	15,8	14,7	8,5	10,4
Dagaut	17,3	14,2	14,7	22,8	14,2	17,7
UCSD	19,8	16,3	17,3	16	9,7	11,9
GDFkin@3.0	16,8	13,8	14,4	18,7	12,1	14,3

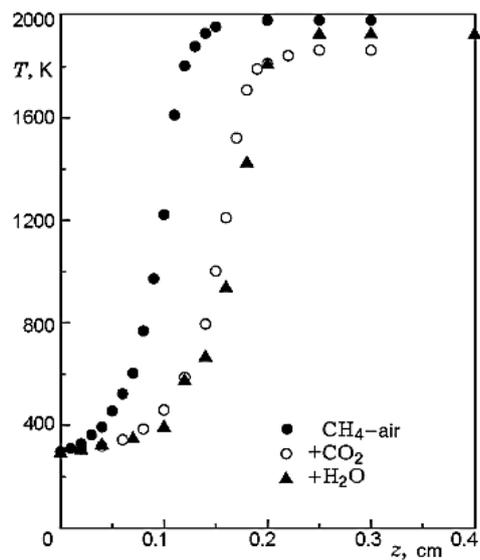
Fonte: Matynia et al. (2009).

Figura 5 - Perfil de distribuição de temperatura usado como dado de entrada em simulações de chama pobre ($\Phi = 0,7$)



Fonte: Matynia et al. (2009).

Figura 6 - Perfil de distribuição de temperatura usado como dado de entrada em simulações de chama rica ($\Phi = 1,4$)



Fonte: Matynia et al. (2009).

- **Estudos de Hamamre et al. (2006): Combustão de Biogás e Gás de Síntese em Queimadores Radiantes.**

Hamamre et al. (2006) estudou a queima de biogás (gases de baixo poder calorífico) adquiridos em aterros sanitários, com concentração de 30 a 70% de metano, com complemento de CO₂, através de queimadores porosos radiantes. Neste trabalho, é apontado as dificuldades técnicas relacionadas a queima de combustíveis com baixo poder calorífico. Neste trabalho foram investigados numericamente, e experimentalmente diversos comportamentos da combustão do biogás. Além disso, foram realizadas análises numéricas da temperatura de chama adiabática e velocidade de queima, que são características altamente dependentes da composição da mistura, a fim de determinar as possíveis condições operacionais. Esse autor também experimenta outros combustíveis em seu reator, decorrentes de processos de gaseificação de biomassa e realiza um estudo comparativo de desempenho quanto à combustão desses gases, em condições similares.

Hamamre et al. (2006) verificaram em seus testes o efeito da adição de CO₂ e N₂ (apesar do CO₂ ser o principal gás inerte na composição do biogás) na temperatura de chama adiabática, e a velocidade de queima do CH₄ para combustão estequiométrica, no qual estão representados a seguir nas Figuras 7 e 8.

Através destas figuras observaram que, aumentando a concentração dos gases inertes (N₂/CO₂) tanto a temperatura adiabática ($T_{\text{adiabatic}}$), quanto a velocidade de queima (S_L) diminuem. Complementarmente, verificaram que, para 30% de metano em mistura CH₄-CO₂, houve um decréscimo de 19,2% na temperatura adiabática e de 80,3% na velocidade de escoamento. Quando testado com mistura constituída de 30% de N₂ em mistura de CH₄-N₂, esses percentuais são, 12,1% e 48,0%, respectivamente.

Hamamre et al. (2006), a fim de investigar a faixa de operação do queimador, realizaram reduções graduais nas concentrações de metano, e simultaneamente, aumentaram a concentração de inertes até o extinção da chama e, então, mediram as emissões. Através dos resultados experimentais, perceberam que aumentando a carga de potência, aumenta a velocidade de escoamento, e então um extinção mais fácil é esperado. Além disso, concluíram que a concentração de NO_x diminui com a redução na concentração de CH₄, devido à redução da temperatura. E por fim, observaram que a concentração de CO aumenta próximo do limite de extinção da chama.

Figura 7 – Temperatura de Chama Adiabática de Biogás de Aterro Sanitário

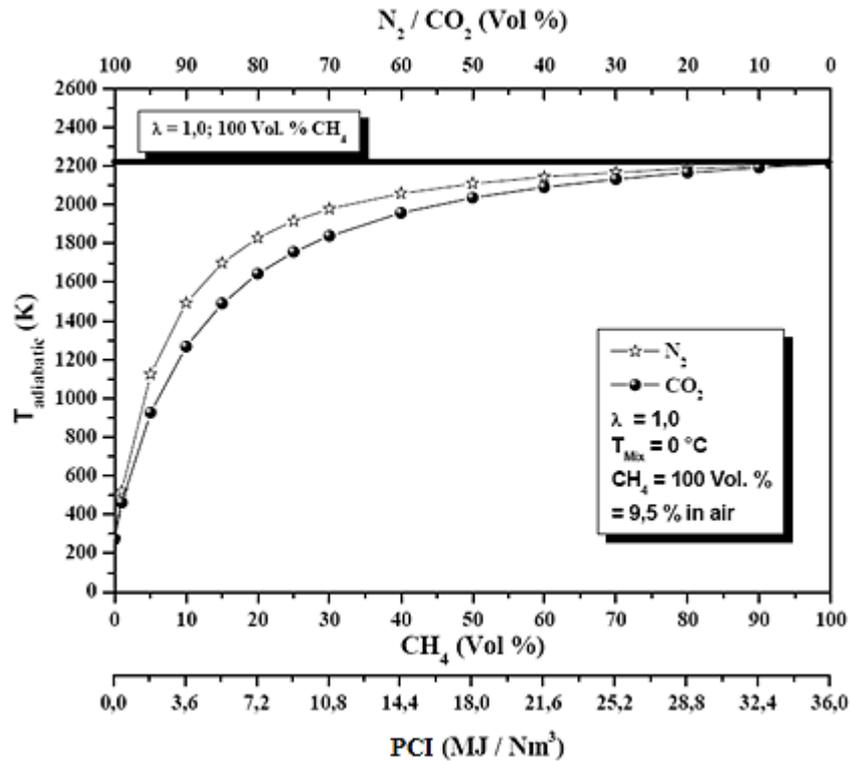
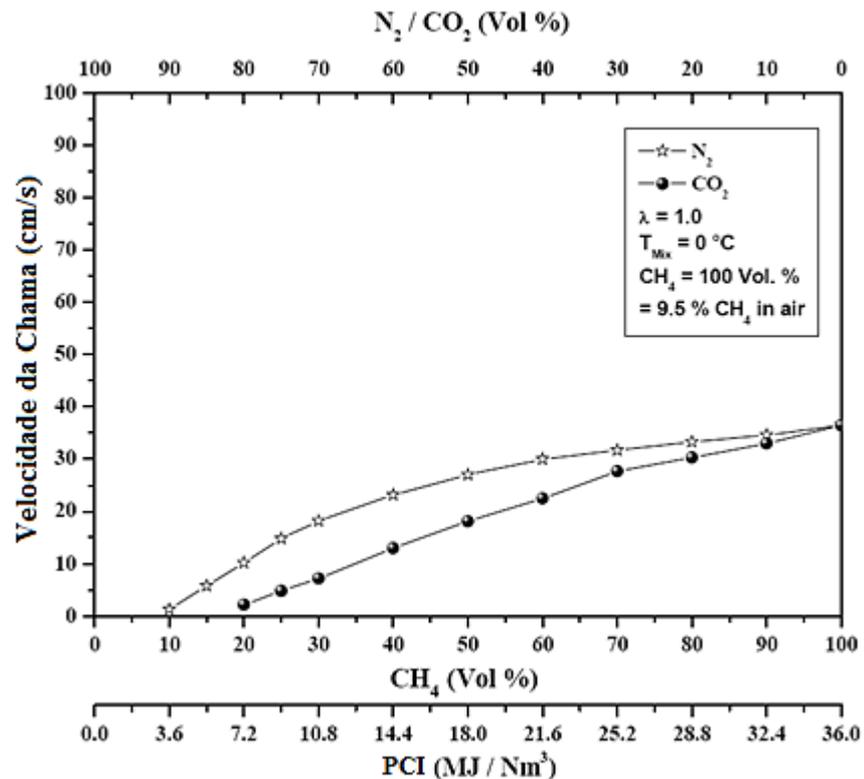
Fonte: Hamamre *et al.* (2006).

Figura 8 – Velocidade da Chama Adiabática de Biogás de Aterro Sanitário

Fonte: Hamamre *et al.* (2006).

- Estudos de Souza, L.C.E.O. (2009): Combustão de Biogás em Caldeira de Queimador Poroso.

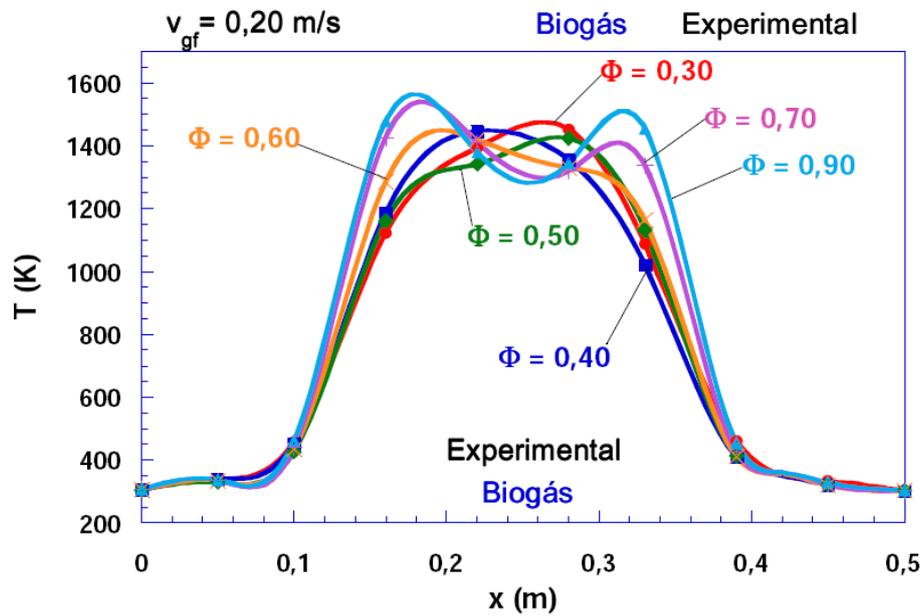
Souza (2009), afim de encontrar meios para substituir os combustíveis fósseis pelos alternativos, enfrentou o desafio de queimar um biogás obtido a partir do tratamento anaeróbio do LCCV em reator biológico do tipo UASB, e apesar de apresentar uma composição irregular, manteve uma concentração média de metano na ordem de 75%. Para realização deste estudo, o pesquisador avaliou o desempenho da Caldeira Superadiabática (QPFR) do LACER/UFC queimando o biogás coletado, considerando as mesmas condições de teste, já empregadas anteriormente nos ensaios com metano técnico, em termos de razão de equivalência e velocidade da mistura ar-combustível que entra no reator, com o propósito de uma análise comparativa.

Souza (2009) realizou testes com diversas razões de equivalência para uma determinada velocidade de escoamento do Biogás, e observou que o efeito desse no perfil de temperatura é semelhante à análise com metano. Os resultados apresentados na Figura 7, mostram os perfis de temperaturas, utilizando com referência à velocidade de escoamento da mistura ar-combustível de 0,20 m/s.

Os experimentos foram realizados variando as razões de equivalência (Φ) de 0,30 até próximo à mistura estequiométrica (0,90). Os gráficos da Fig. 9 evidenciam um comportamento característico do QPFR, no qual as configurações de platôs de temperatura que se estendem em direção às extremidades do reator, iniciado por uma geometria triangular ($\Phi < 0,30$), que muda seu perfil conforme aumenta a razão de equivalência, com tendência a se delinear um perfil trapezoidal. Objetivamente, foi constatado um comportamento semelhante do biogás em relação ao metano, no que diz respeito aos perfis e aos picos de temperatura, com pequena diferença de valores.

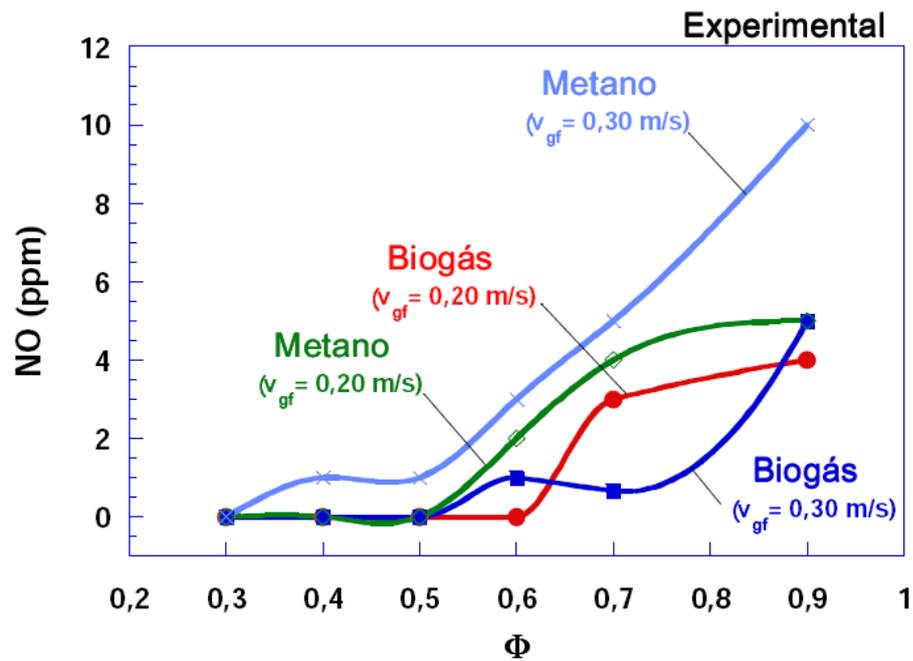
Complementarmente, Souza (2009), experimentalmente, efetuou uma análise comparativa das emissões de NO_x a partir da queima do biogás e da queima do metano. A Figura 8 apresenta os efeitos da razão de equivalência sobre a produção de NO_x para diferentes velocidades de escoamento dos gases. As emissões de NO_x apresentam valores similares ao comportamento da curva de emissões da combustão com metano, i.e., crescem com aumentos da razão de equivalência. Se Φ é menor que 0,6, a emissão de NO_x é menor que 1 ppm, para ambas as velocidades de escoamento dos gases.

Figura 9 - Distribuição de temperatura para diferentes valores de Φ , $v_g = 0,20$ m/s



Fonte: Souza (2009).

Figura 10 – Dados experimentais relativos às emissões de NO para $v_g = 0,20$ e $0,30$ m/s



Fonte: Souza (2009).

4 METODOLOGIA DA PESQUISA

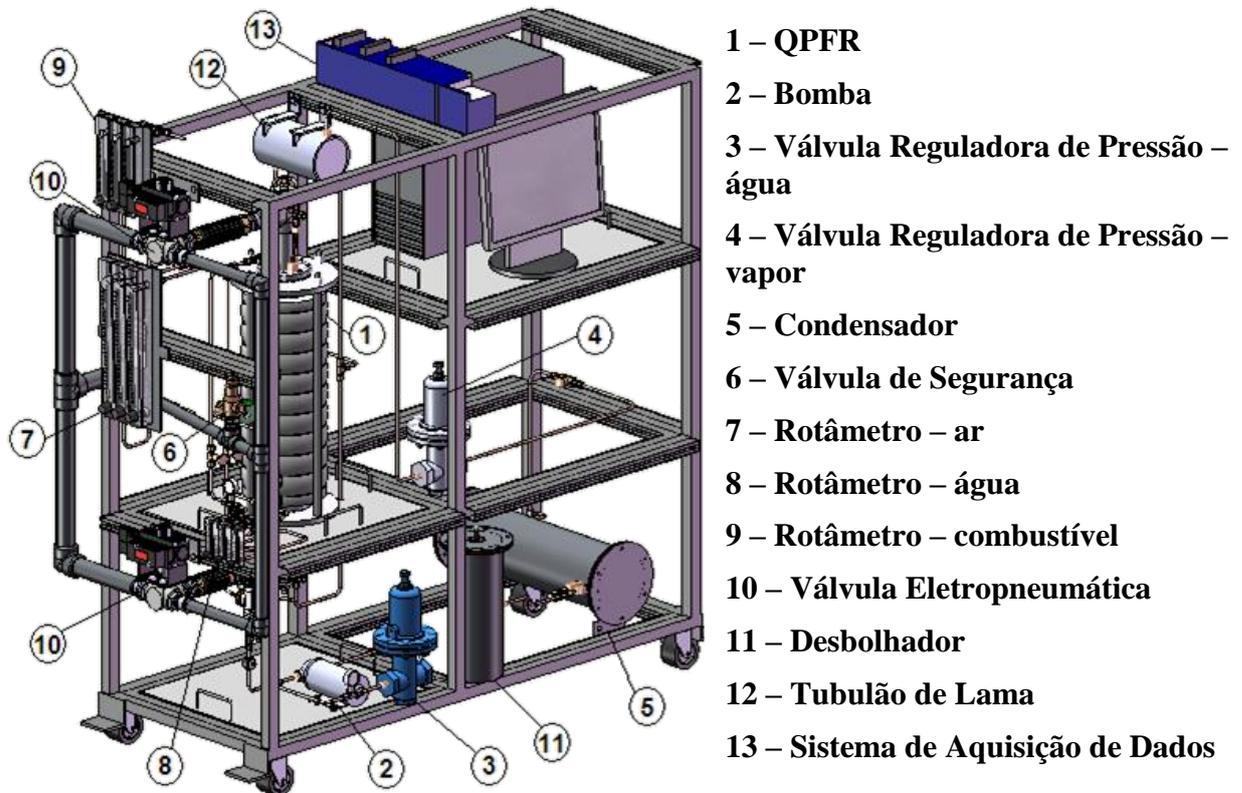
Objetivamente, a presente dissertação tratou de um estudo baseado numa caldeira não convencional, caracterizada por uma tecnologia inovadora, difundida basicamente no âmbito acadêmico, que opera com combustíveis de baixo poder calorífico, como biogás.

Com base nessa premissa, a metodologia estabelecida para discriminação e sequenciamento das atividades de pesquisa engloba a realização da investigação experimental, que tratará de um estudo experimental comparativo de desempenho em ambos os queimadores porosos com sistema de escoamento recíproco e unidimensional, QPFR e QPFU, com extração de energia. Estes queimadores porosos apresentam-se como uma opção tecnológica para a queima completa dos combustíveis em análise, metano, GNV e principalmente biogás, para produção de baixas emissões de NO_x, no qual as emissões, perfil de temperatura, e extração de energia serão verificados em uma ampla faixa de razão de equivalência, através de instrumentos adequados de monitoramento. Com isso, esta pesquisa tem a intenção de demonstrar que a combustão de filtração recíproca tanto é uma boa abordagem técnica para lidar com combustíveis com baixo poder calorífico, como no caso do biogás, quanto é importante em estender o limite de inflamabilidade dos combustíveis em estudo, biogás e metano.

4.1 Aparato Experimental

O protótipo de estudo aplicado a esta pesquisa é uma espécie de caldeira aquatubular, desenvolvida em escala laboratorial, com base nos princípios de combustão de filtração, denominado Queimador Poroso de Fluxo Recíproco (QPFR). Este protótipo é constituído basicamente pelos seguintes componentes: (i) queimador poroso com trocadores de calor inseridos no berço poroso; (ii) sistema de abastecimento de água/vapor; (iii) sistema de abastecimento de mistura de ar-combustível; (iv) sistema eletrônico/pneumático de reversão do fluxo de água e gás; (v) e sistema de aquisição de dados. A Figura 11, apresenta uma ideia global sobre a configuração do QPFR, abrangendo todos os instrumentos e sistemas acessórios.

Figura 11 - Arranjo Geral do Sistema Térmico de Geração de Vapor



Fonte: Souza (2009).

Além do queimador poroso na configuração QPFR, foi utilizado outro protótipo na configuração Queimador Poroso de Fluxo Unidirecional (QPFU). Em geral, estes projetos de reatores com leito poroso diferem, principalmente, pelo sentido do escoamento da mistura ar-combustível. Outra diferencial importante são os sistemas de ignição da mistura ar-combustível. Na configuração QPFU o processo de ignição se dá pela introdução de uma vela de centelha para ignição diretamente na matriz porosa, no qual foi utilizado a concepção de projeto do sistema de ignição lança-chama (SILC). No caso da configuração QPFR, o sistema de ignição decorre do envolvimento da matriz porosa com um fio resistivo para aquecimento até atingir a temperatura de combustão espontânea. Ambas configurações dos protótipos queimador poroso estarão representadas no ANEXO B com imagens do projeto real.

Aquecer o berço poroso através de uma resistência elétrica, envolvendo todo o seu comprimento, tem sido predominantemente o procedimento mais utilizado pelos pesquisadores no estudo dos reatores porosos. O fato de poder aquecer a câmara de combustão externamente propicia condições para manter a homogeneidade de temperatura da matriz porosa, permitindo a

plena liberdade de propagação da onda de combustão, ideal para os reatores volumétricos de escoamento recíproco (KENNEDY, L.A. et al.,1995).

O sistema de ignição que depende de uma chama piloto para iniciar o processo de combustão tem sido pouco especificado para projetos de queimadores porosos (HOFFMANN, J.G. et al., 1997; e KENNEDY, L. A.; SAVELIEV, A. V.; FRIDMAN, A. A., 1999). A vantagem da presença da chama-piloto dentro da câmara porosa de um queimador volumétrico é a fácil ocorrência da ignição da mistura ar-combustível, desde que a geometria e posicionamento da chama estejam adequados em relação à direção do escoamento dos gases.

4.1.1 Características do Projeto e Operação do Queimador

O núcleo do QPFR consiste num tubo de quartzo ($L = 500$ mm; $D_i = 76,4$ milímetros) preenchido com esferas de alumina (Al_2O_3), com diâmetro único ($d = 5,6$ mm), criando berço poroso uniformemente empacotado, cuja porosidade é de aproximadamente 40%. Assim, esferas de alumina formam um meio poroso inerte (sem catalisador) que participa termicamente na combustão de filtração. Entre as esferas de alumina e a parede do tubo há uma camada de isolamento de fibra cerâmica (Kaowool) interposta. Essa camada serve para evitar o contato direto das esferas com o quartzo, que pode ser tanto fonte de perdas de calor como esforço mecânico exercido no tubo de quartzo, no caso de haver dilatação térmica do meio poroso. Em ambas as extremidades do reator existem dois flanges de alumínio que retêm o meio poroso dentro do tubo. Dois trocadores de calor são inseridos em cada uma das extremidades da matriz porosa do queimador, que são feitas de tubos de cobre e aço inoxidável. Deve-se perceber que, o processo de combustão do QPFR é tipicamente transiente, em que a onda de combustão desloca para frente e para trás ao longo do leito poroso do queimador, de modo que o seu curso é limitado pelos trocadores de calor inseridos no interior da matriz porosa. A combustão estável é assegurada por uma extração de energia apropriada em relação ao calor liberado pela reação.

A ignição da mistura ar-combustível dentro do queimador é feita por um sistema de pré-aquecimento elétrico utilizando um fio resistivo, que aquece o leito poroso a partir da temperatura ambiente, até uma que seja adequada para a combustão espontânea do combustível. Ou melhor, a ignição ocorre pelo processo de detonação através de frentes de choque em pontos quentes da matriz porosa, onde a temperatura é significativamente alta, superior a 1.200 K.

O queimador é alimentado com mistura ar-combustível em que a direção do escoamento é alternada periodicamente (meio ciclo) através de uma válvula eletropneumática (de 3 vias), que é ativada por um temporizador para conectar a câmara do reator da linha de combustível e ar comprimido ou a ventilação. Neste sistema de fluxo recíproco de ar-combustível, quando um lado do queimador está conectado à linha de mistura ar-combustível, o outro está conectado à linha exaustão dos gases, e vice-versa.

Por outro lado, o sistema de abastecimento de água desse protótipo QPFR é constituído de válvulas reguladoras de fluxo e pressão, em que o fluxo para trocadores de calor também é alternado através de uma válvula solenoide que está eletronicamente conectada ao sistema de inversão do escoamento. Assim, quando os gases quentes provenientes da zona reação estão a fluir a jusante em torno dos trocadores de calor inferiores, levando a uma forte transferência de calor por convecção, uma maior quantidade de água é fornecida a esses trocadores.

Alguns parâmetros são monitorizados durante o funcionamento do reator, tais como: a temperatura de combustão, as temperaturas de entrada e saída da água, as temperaturas em ambas as seções do trocador de calor do queimador, a temperatura dos gases de exaustão, e frações molares de NO e NO₂ na corrente da exaustão final. A temperatura no interior do meio poroso do queimador é medida por meio de termopares de tipo-S, em 8 pontos espaçados linearmente ao longo do eixo do reator. O alojamento para esses oito termopares é fornecido por um tubo cerâmica (Al₂O₃) de 8 mm de diâmetro, com oito pequenos orifícios axiais, posicionado na linha central do queimador.

A temperatura de exaustão dos gases é medida por dois termopares tipo K, constituído por uma ponta fina de 0,508 mm de diâmetro, que permitem um tempo de resposta mais rápido na região do escoamento reverso. O tempo de resposta desses TP, nesse caso, é um assunto de importância devido à natureza transiente do reator (a temperatura muda periodicamente com o tempo devido à reversão do escoamento). A temperatura da água é medida registrando pequenas flutuações de temperatura em torno de +/-3K, e será um dos parâmetros utilizados para o cálculo da eficiência de extração de energia do queimador. Considerando a estreita faixa de temperatura para as posições intermédias do fluxo de água, é empregado um sistema detector de temperatura à resistência (DTR), constituído por um elemento calibrado de platina, cuja resistência varia como uma função linear da temperatura.

O consumo de água do queimador é medido por meio de um transdutor de fluxo, que funciona com um jato de água direcionado para uma pá de turbina correr livre que serve para interromper um feixe de luz infravermelhos convertendo-a em frequência de saída proporcional à taxa de fluxo. Além do transdutor, rotâmetros de água são utilizados para medir o fluxo de água de cada seção do queimador, de modo que é possível controlar os fluxos parciais apropriados para as taxas de transferência de calor na parte inferior e superior dos trocadores de calor.

A emissão de NO e NO₂ serão medidas com um analisador de quimiluminescência (analisador de gases eletroquímico). Os escapes das seções superior e inferior do queimador são ligados a uma tubulação, que está acoplado com um tubo de diâmetro superior para retirar os gases queimados. Uma sonda do analisador de NO_x é instalado ao longo deste tubo e, à medida que o escoamento está alternando, as medições reais são obtidas para cada meio ciclo. Uma bomba de vácuo extrai os gases de exaustão a uma taxa de escoamento constante, e o injeta no analisador. As leituras do analisador são transformadas para um sinal analógico padrão que é digitalizado por um instrumento analógico RTI Board, em que são exibidas e gravadas por um computador em um arquivo, a cada 10 s.

4.1.2 Recursos de Monitoramento e Teste

A seguir, são dadas as informações sobre todos os instrumentos que serão usados nos testes, que realizam o monitoramento durante o funcionamento do reator, incluindo detalhes sobre as suas incertezas: i) a distribuição de temperatura no interior do queimador: oito termopares de tipo S (0,008" - diâmetro), com a calibração dos condicionadores através um simulador TC tipo-S, em que o erro estimado é de 0,25% para a escala total, ii) a temperatura dos gases de exaustão (ou entrada de gases): Dois termopar tipo K, caracterizada com uma ponta fina e apresentando um erro de 0,75% para o escala total; iii) a temperatura da água: Detectores de temperatura à resistência (DTR), em que a precisão do sinal DTR calibrado do sistema de condicionador é requerida a ser de cerca de 0,1%, resultando em um erro de 0,1°C; iv) As emissões de NO e NO₂: Analisador de quimiluminescência, calibrados com 99,995%, N₂ e uma mistura de N₂ + 17,6 ppm-NO, em que para os experimentos a menor escala disponível no analisador foi selecionado: ppm 0-20, apresentando uma erro de ± 4% para medições inferiores a 125 ppm; v) Vazão de Gases: Rotâmetros com 7% precisão FS, com calibração por comparação de suas leituras de um para dois instrumentos padrão primário. Usando a tabela de calibração para ajustar as leituras, o

erro das medições (corrigida) é supostamente reduzido à repetitividade dos rotâmetros ($\sim 1\%$ -FS) além do erro dos instrumentos padrão primário ($\sim 1\%$ -FS); vi) Vazão de água: transdutor de fluxo de frequência e rotâmetros - Utilizando uma fonte de alimentação de 5 V, que proporciona saídas de pulso de onda quadrada, em que sua linearidade e precisão é de aproximadamente $\pm 1,5\%$ da escala completa em uma faixa de frequência variável 12-270 Hz (25-540 ml / min, respectivamente). Os rotâmetros de água têm uma precisão nominal de 5%-FS. Após a calibração, a precisão é estimada em cerca de 1%. Com base na precisão dos instrumentos utilizados na investigação experimental do queimador, as incertezas da temperatura, a potência específica e eficiência de extração de energia foram estimadas em $\pm 0,8\%$, $\pm 5,4\%$ e $\pm 10,1\%$, respectivamente.

Sobre o sistema de fluxo recíproco mistura ar-combustível, é possível mencionar que é basicamente constituída por: i) dois tubos entrada / saída de, ligados as flanges do queimador que servem de exaustão e admissão, dependendo do sentido do escoamento; ii) Duas válvulas de 3-vias eletrônico- pneumáticas, conectados aos tubos de entrada / saída do queimador através de uma de suas três portas; iii) a ventilação de gás, conectado a atmosfera através da segunda porta desta válvula; iv) a mistura ar-combustível novo tubo de alimentação, conectado a esta válvula através da sua terceira porta. As duas válvulas são alternadas simultaneamente em sentidos opostos, de tal modo que, quando um lado do queimador está conectado à linha da mistura, o outro está conectada à linha exaustão, e vice-versa. Estas válvulas são ativadas pneumáticamente por uma válvula eletropneumático, que é alternada para ligar a linha de ar comprimido ou o respiradouro. Esta válvula é controlada por um temporizador, em que o período especificado de alternância é (meio ciclo) A duração do meio ciclo (τ) de 100 segundos é o período de referência adotado para alternar as válvulas de 3 vias para todos os experimentos realizados. Este período de alternância foi o resultado de estudos experimentais anteriores que tentaram conciliar alguns parâmetros de processo, tais como: estabilidade processo de combustão, a distribuição uniforme da temperatura, uma boa capacidade de armazenamento de energia e baixas emissões de CO e de NOx.

4.2 Preparação das Amostras de Biogás

Esta pesquisa tem como foco principal o estudo de ambas configurações queimador poroso, QPFR e QPFU, operando com diferentes combustíveis, visando principal demonstrar experimentalmente a eficácia da "Combustão de Filtração" (CF) em lidar com combustíveis de baixo poder calorífico e de elevadas concentrações de CO₂. Por conta disso, o intuito desse trabalho será, então, utilizar amostras de biogás (CH₄ + CO₂), manipuladas em laboratório, afim de poder simular as mais diversas procedências de biogás com diferentes concentrações de CO₂ em metano técnico, e sem a presença de H₂S.

A taxa de diluição de CO₂ no metano variou entre zero até o máximo de aproximadamente 0,45. Este máximo foi estabelecido, pois esta faixa de diluição adotada para a fração molar de CO₂ abrange os valores práticos, normalmente, encontrados na composição química do biogás de aterros sanitários e de reatores biológicos anaeróbios. Com base nisso, a partir de uma composição de estudo determinada, é necessário descobrir a quantidade de pressão correta para cada composto (CH₄ e CO₂), como base na fração molar inicialmente estipulada, para realizar esta manipulação em um cilindro de amostras.

Para descobrir essa quantidade de pressão correta para cada composto, foram utilizadas as seguintes relações termodinâmicas: Equação de Estado de van der Waals (1); Equação de Redlich-Kwong (2). Por conta da Equação de Redlich-Kwong ser mais precisa em altas pressões do que a equação de van der Waal, o cálculo da pressão foi realizado pelos dois métodos. Com isso, confirmou-se que para baixas pressões, como é o caso deste estudo, a diferença nos resultados dos dois métodos é inferior 0,01%, e mesmo assim, para que fosse aproveitado os dois resultados, decidiu-se utilizar como valor a média aritmética das duas. Vale ressaltar que a regra de Kay não foi possível ser utilizada, por não se tratar de um método completamente algébrico, ou seja, para se determinar a pressão final é necessário consultar um diagrama que precisa de dados de entrada como pressão reduzida, temperatura reduzida, e/ou volume reduzido, para que se possa determinar o Z, e assim, descobrir a pressão final.

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2} \quad (1)$$

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} + b)T^{1/2}} \quad (2)$$

Para a realização dos cálculos, é necessário fazer algumas considerações iniciais: A pressão inicial, a composição cromatográfica da composição inicial é conhecida, e volume do cilindro são conhecidos; todos os dados e constantes referente aos gases em estudo e as relações termodinâmicas foram retiradas do livro de Moran e Shapiro (2002); o processo ocorre sempre a temperatura ambiente (298 K), ou seja, o processo de enchimento do cilindro é realizado lentamente; sempre é dado um tempo de resfriamento, antes de colocar outro gás no cilindro, para que o sistema entre em equilíbrio; por conta de não ser possível a realização do vácuo pleno, considera-se inicialmente uma certa quantidade de N₂. Além disso, destaca-se a limitação operacional da válvula reguladora de pressão, que limita o enchimento do cilindro até uma pressão de 10 bar, o que acaba minimizando ainda mais os erros dos cálculos, porém não possui uma boa escala (A1), para que seja possível realizar a leitura da forma mais precisa possível.

O procedimento de cálculo caracteriza-se da seguinte forma: Determinada a pressão final e a proporção molar desejada, calcula-se o volume específico, pelos dois métodos individualmente, ambas Equações 1 e 2, já utilizando as constantes a e b para a mistura, calculados através da Equação de Estado para Mistura (3). Pelo fato de dar uma equação do terceiro grau, a raiz utilizada será a única real, já que as outras duas serão complexas. Conhecido o volume específico, e com a fração molar já determinada inicialmente, é fácil determinar a quantidade de mols final para cada composto. Desta mesma forma, tendo como dados de entrada a pressão inicial, e a composição cromatográfica inicial, calcula-se o número de mols iniciais para cada composto. Por fim, conhecendo os números de mols finais e iniciais para cada composto, simulamos o cálculo para determinarmos a pressão inicial de algum composto (sendo o primeiro a ser enchido), utilizando as Equações 1 e 2 individualmente, dando como dados de entrada seu número de mols final, e o número de mols inicial dos outros compostos, no caso (CH₄ ou CO₂), e depois fazendo a média aritmética dos dois resultados para ter um valor a ser utilizado.

$$\mathbf{a} = \left(\sum_{i=1}^j y_i a_i^{1/2} \right)^2, \mathbf{b} = \left(\sum_{i=1}^j y_i b_i \right) \quad (3)$$

Por se tratar de cálculos relativamente complexos, foi necessário desenvolver alguns algoritmos na linguagem C++, para que fosse possível encontrar as pressões desejadas para a realização da mistura, em um curto espaço de tempo. Este algoritmo foi imprescindível para agilizar o processo, a fim de obter as amostras de biogás nas proporções desejadas, pois o cromatógrafo, utilizado nas análises não estava disponível em tempo integral.

Estes algoritmos estão disponíveis no tópico ANEXO A em dois itens: I) Código em C++ Para Mistura de Gases – Cilindro não estando inicialmente no vácuo; II) Código em C++ Para Mistura de Gases – Cilindro estando inicialmente no vácuo pleno. Após a realização da mistura através das pressões calculadas, retira-se uma amostra, e através do método de cromatografia gasosa, pôde-se perceber concentrações muito próximas das idealizadas, validando assim este processo.

4.3 Processo de enchimento dos cilindros com as amostras de Biogás

Para a obtenção das amostras simuladas de biogás sem a presença de H₂S, ou seja, uma mistura contendo apenas metano técnico e dióxido de carbono puro, foram necessários inicialmente dois cilindros com os respectivos gases padrão devidamente certificados. Além disso, foi necessário a utilização de um terceiro cilindro para efetivamente realizar as misturas dos gases selecionados, e assim preparar as amostras simuladas de biogás.

O aparato experimental para a realização da mistura dessas amostras foi composto ainda por mais dois itens fundamentais. Primeiro, uma bomba de vácuo, utilizada para retirar o máximo possível de impurezas contidas na linha das tubulações, e no cilindro que foi usado para o armazenamento das amostras de biogás. Segundo, um jogo de cruzetas de tubulações, projetada no LACER, a fim de agilizar, e facilitar o processo de enchimento, proporcionando a conexão entre os três cilindros, a bomba de vácuo, e um vacuômetro. Este aparato está ilustrado com maiores detalhes através de imagens disponíveis no ANEXO B.

Com todos os equipamentos disponíveis, o procedimento para preparação das amostras simuladas de biogás consistiu das seguintes etapas: i). Calcular a quantidade de

pressão necessária, para a devida concentração de CO₂ na composição química do biogás, através dos algoritmos disponíveis no ANEXO A; ii). Certificar que os cilindros com os gases padrão estão fechados, e que tanto o cilindro que irá receber os gases, quanto a válvula do vacuômetro estejam abertas. Em seguida realizar o vácuo em toda a linha, incluindo o cilindro que está com a válvula aberta. Depois do vácuo máximo atingido, feche a válvula de ambas passagens para a bomba de vácuo e vacuômetro; iii). Escolher qual será o primeiro gás utilizado no enchimento (pode ser metano ou dióxido de carbono – essa escolha inicial será determinada na execução do algoritmo), depois abrir o respectivo cilindro, e liberar lentamente o gás, através do regulador de pressão, para evitar o congelamento tanto da tubulação quanto do regulador, até atingir a pressão determinada. Feito isso, feche novamente o cilindro do gás padrão inicialmente escolhido; iv) Repita a operação anterior para o outro gás, até a pressão determinada pelo algoritmo, e pronto, seu cilindro já estará com a amostra desejada. Para uma validação da sua amostra, faça uma análise cromatográfica.

4.4 Cálculo da vazão volumétrica da mistura ar-combustível

O desenvolvimento do cálculo da vazão volumétrica da mistura ar-combustível foi uma ferramenta importante e imprescindível para os resultados obtidos neste estudo experimental. Devido a alguns valores duvidosos, foi realizado uma revisão no procedimento de cálculo, e em seguida foram detectados alguns erros de cálculo, com um certo atraso, o que levou, posteriormente, a invalidar alguns testes, e até descartar algumas linhas de estudo programadas. Por conta disso, foi necessário dedicar um bom tempo para o desenvolvimento de uma planilha que facilitasse, e proporcionasse uma maior confiabilidade nos cálculos, já que para a determinação das vazões são necessárias diversas iterações, o que inviabiliza os cálculos realizados manualmente. Duas planilhas foram elaboradas, no qual uma foi para biogás, e outra para GNV, porém só será detalhada a primeira, pois a outra foi realizada de maneira análoga.

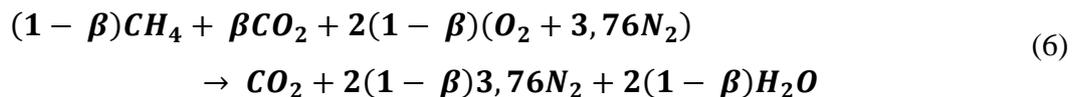
Os parâmetros de entrada necessários para esta planilha para o cálculo da vazão da mistura ar-combustível são os seguintes: composição detalhada do combustível (para um cálculo mais preciso, deve-se utilizar os valores fornecidos pela análise cromatográfica), que para o caso do biogás seria a concentração percentual de metano, dióxido de carbono, nitrogênio e oxigênio (n_i); massa molar de cada um dos componentes do biogás (M_i); velocidade de escoamento da mistura ar-combustível (v_g); e razão de equivalência (Φ).

Com os dados dos parâmetros indicados, já é possível iniciar o procedimento para o cálculo das vazões da mistura ar-combustível. Devido à razão de equivalência, principalmente, se faz necessário realizar dois cálculos distintos, uma para as vazões volumétricas do combustível (biogás) e outra para vazão volumétrica do ar, ambos com unidade final em, e é por este motivo que nas características do projeto e operação do queimador são discriminados rotâmetro separados de ar e combustível. Deve-se ressaltar que todos os cálculos realizados na planilha são baseados nas unidades do sistema internacional (SI), e em seguida, com um simples fator de conversão trocasse para a unidade imposta pelo rotâmetro. Inicialmente é calculado o valor para a vazão volumétrica do biogás, e com a utilização de um recurso de erro teórico nominal, fundamental em cálculos que possuem diversas iterações, é determinado o valor da vazão volumétrica de ar, a fim de tornar este erro mais próximo de zero.

$$AC = \overline{AC} \left(\frac{M_{ar}}{M_{comb}} \right) \Rightarrow \overline{AC} = \left(\frac{n_{ar}}{n_{comb}} \right) \quad (4)$$

$$\Phi = \frac{AC_{real}}{AC_{teo}} = \frac{\overline{AC}_{real}}{\overline{AC}_{teo}} \quad (5)$$

Onde a razão de equivalência (Φ) é a razão entre a verdadeira razão ar-combustível e a razão ar-combustível para a combustão completa com a quantidade teórica de ar; AC é a razão mássica de ar e combustível, e (\overline{AC}) é a razão molar de ar e combustível. Contudo, utilizou-se a reação química global apresentada abaixo para ambos os cálculos da razão ar-combustível teórica e da vazão volumétrica do biogás, no qual, de maneira simplificada, o único parâmetro necessário para a definir o balanceamento é a taxa de diluição de dióxido de carbono (β) no metano, ou seja, a fração molar de CO₂ no biogás.



$$\beta = \frac{\eta_{CO_2}}{\eta_{CO_2} + \eta_{CH_4}} \quad (7)$$

Deve-se destacar que no balanceamento desta reação química não foi empregado o uso da razão de equivalência. Porém, isso será justificando a diante, pois sua aplicação foi compensada no cálculo da vazão molar de cada um dos componentes do biogás. Com isso, o cálculo da razão molar ar-combustível teórica (\overline{AC}_{teo}) foi alcançado da seguinte maneira:

$$\overline{AC}_{teo} = \frac{1}{\Phi} \cdot \left(\frac{n_{ar}}{n_{comb}} \right)_{real} = \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{n_{O_2} + n_{N_2}}{n_{CH_4}} = \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{2(1 - \beta)(1 + 3,76)}{(1 - \beta)} = \frac{9,52}{\Phi} \quad (8)$$

Desta forma, pode-se perceber que a razão molar ar-combustível teórica depende somente da razão de equivalência aplicada. Por conseguinte, o cálculo da fração molar (percentual) dos componentes do ar (y_i) foi realizado de acordo com o balanceamento, seguindo o procedimento:

$$y_{O_2} = \frac{2(1 - \beta)}{2(1 - \beta)(1 + 3,76)} = \frac{1}{1 + 3,76} = 0,21 = 21\% \quad (9)$$

$$y_{N_2} = 1 - y_{O_2} = 0,79 = 79\% \quad (10)$$

Deve-se ressaltar, que independente da taxa de diluição de CO₂ empregada, os percentuais de ambos os componentes serão constantes. Com isso, foi possível calcular a massa molar do ar (M_{ar}):

$$M_{ar} = y_{O_2} \cdot M_{O_2} + y_{N_2} \cdot M_{N_2} \quad (11)$$

Devido ao fato da planilha ser realizada com diversas iterações, para o cálculo da vazão mássica e molar do ar é necessário propor, inicialmente, um valor para a vazão volumétrica de ar (V_{ar}) em SCFH, que posteriormente será alterado para um valor mais preciso com a ajuda do recurso do erro teórico, devido aos processos de iteração. Recomenda-se que o valor inicial desta vazão seja entre 85 e 95 SCFH. Outro parâmetro necessário para o cálculo da vazão mássica de ar (\dot{m}_{ar}) é o volume específico do ar (v_{ar}), no qual será utilizado a equação

de estado de um gás ideal, ou equação de Clapeyron, já que o efeito da compressibilidade é desprezível, pois a pressão utilizada no processo é a pressão atmosférica (p_{atm}). Assim:

$$v_{ar} = \frac{\left(\frac{R}{M_{ar}}\right) T}{p_{atm}} \quad (12)$$

$$\dot{m}_{ar} = \frac{V_{ar}}{v_{ar}} \quad (13)$$

$$\dot{n}_{ar} = \frac{\dot{m}_{ar}}{M_{ar}} \quad (14)$$

Onde \dot{n}_{ar} é a vazão molar do ar. Paralelamente a estes cálculos é encontrada a vazão molar do metano (\dot{n}_{CH_4}) da seguinte forma:

$$\dot{n}_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{ar}}{AC_{teo}} \quad (15)$$

Assim, basta normalizar os valores molares de cada um dos componentes restantes do biogás ($n_{i_{normal}}$) em função do metano presente, para em seguida multiplicá-los pela vazão molar do metano e encontrar suas respectivas vazões molares (\dot{n}_i). Dessa maneira, para alcançar os valores normalizados de cada um dos componentes, basta multiplicar seu valor molar normalizado pela vazão molar do metano. Assim:

$$n_{i_{normal}} = \frac{n_i}{n_{CH_4}} \quad (16)$$

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{CH_4} \cdot n_{i_{normal}} \quad (17)$$

Com isso, é possível obter a vazão mássica de todos os componentes do biogás (\dot{m}_i), e em seguida somá-los e atingir a vazão mássica do biogás (\dot{m}_{bio}). Para isto, basta

multiplicar a vazão molar de cada componente pelas suas respectivas massas moleculares, e assim, encontrar a vazão mássica para cada componente. Então:

$$\dot{m}_i = \dot{n}_i \cdot M_i \quad (18)$$

$$\dot{m}_{bio} = \sum \dot{m}_i \quad (19)$$

Por outro lado, para o cálculo da vazão volumétrica do biogás (V_{bio}), é necessário primeiramente calcular o volume específico do biogás (v_{bio}) de maneira semelhante ao calculado para o volume específico do ar, e posteriormente multiplicar pela vazão mássica do biogás. Previamente, o cálculo da massa molecular do biogás (M_{bio}) é essencial. Desta maneira:

$$M_{bio} = \sum y_i \cdot M_i \quad (20)$$

$$v_{bio} = \frac{\left(\frac{R}{M_{bio}}\right) T}{p_{atm}} \quad (21)$$

$$V_{bio} = \dot{m}_{bio} \cdot v_{bio} \quad (22)$$

Entretanto, para o controle desta vazão volumétrica do biogás foi indispensável a realização de um fator de compensação, pois os rotâmetros utilizados foram fabricados para controlar a vazão volumétrica de ar. Além disso, existe um fator de correção devido ao erro de leitura apresentado no rotâmetro em torno de 15%, estudado, e testado anteriormente pelos integrantes do LACER. Este fator compensador é adquirido através da razão entre o volume específico do ar pelo volume específico do biogás, ou seja, a vazão volumétrica compensada de biogás ($V_{bio_{comp}}$) para o uso no rotâmetro de ar será:

$$V_{bio_{comp}} = 1,15 \cdot V_{bio} \cdot \frac{v_{ar}}{v_{bio}} \quad (23)$$

Em seguida, deve-se calcular a velocidade de escoamento real da mistura ar-combustível ($v_{g_{real}}$). Para isto, basta dividir a vazão volumétrica total da mistura ar-combustível (V_{tot}) pela área do reator (A_R), que possui diâmetro (D). Sendo assim:

$$V_{tot} = V_{bio_{comp}} + V_{ar} \quad (24)$$

$$v_{g_{real}} = \frac{V_{tot}}{A_R} = \frac{V_{tot}}{\pi \cdot \frac{D^2}{4}} \quad (25)$$

Finalmente, o cálculo do erro teórico nominal (E_{teo}) é calculado com o propósito de alcançar um valor mais preciso para a vazão volumétrica de ar (V_{ar}). Para atingir esse valor, basta alterar o proposto inicialmente até tornar o erro teórico mais próximo de zero possível. Para determinar o erro teórico é necessário dividir a diferença entre a velocidade de escoamento (v_g), no qual deseja para a realização dos estudos, e a velocidade de escoamento real da mistura ar-combustível por esta última, da seguinte forma:

$$E_{teo} = \frac{v_g - v_{g_{real}}}{v_g} \quad (26)$$

Assim, o procedimento completo para o cálculo das vazões volumétricas foi apresentado.

5 ASPECTOS TERMODINÂMICOS

5.1 Balanço de Energia

Um balanço energético do estudo do queimador poroso foi aplicado para estimar a eficiência de extração de energia, obtida através de medidas práticas com instrumentos adequados. Em princípio, a eficiência depende da concentração de metano no biogás e razão de equivalência aplicada para a operação do queimador. Cabe salientar que a concentração de metano tem uma influência não apenas na eficiência, mas também sobre as emissões, que será demonstrado na seção 6.4. Basicamente, a potência de saída está relacionada com o poder calorífico do combustível empregado nas experiências. As equações seguintes foram aplicadas para determinar o balanço de energia, a fim de obter a eficiência.

$$\dot{Q}_{quim} = \dot{m}_{bio} \cdot [CH_4] \cdot PCI_{met} \quad (27)$$

$$\dot{Q}_{quim} = \dot{Q}_{extr} + \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{par} \quad (28)$$

$$\dot{Q}_{conv} = \sum (\dot{m}_i \cdot h_i)_{prod} \quad (29)$$

$$\dot{Q}_{par} = \int_0^{150} \dot{q}_{sup} \cdot dx + \int_{150}^{350} \dot{q}_{z-r} \cdot dx + \int_{350}^{500} \dot{q}_{inf} \cdot dx \quad (30)$$

$$\dot{Q}_{extr} = (\dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T)_{agu} \quad (31)$$

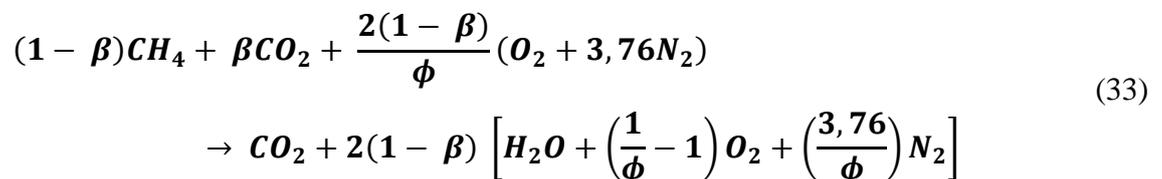
$$\eta_{extr} = \frac{\dot{Q}_{extr}}{\dot{Q}_{quim}} \quad (32)$$

5.2 Análise do Processo de Combustão

Combustão de filtração difere significativamente da chama laminar homogênea convencional, porque o processo ocorre nos interstícios do meio poroso, mudando consideravelmente os fenômenos termodinâmicos da zona de reação, que se desloca livremente ao longo do corpo queimador em função da razão de equivalência e a velocidade do escoamento aplicado. A análise de combustão sobre a queima do metano tem sido bem estudada tanto experimentalmente, quanto teoricamente. Incluindo uma modelagem realista têm sido desenvolvidos para representar o processo de combustão no QPFR, quando operado com metano numa ampla faixa de razão de equivalência para as misturas de ar-combustível ultra pobres.

No entanto, pouca informação sobre os mecanismos de reação predominante tem estado disponível, quando biogás é aplicado à combustão filtração. Assim, trabalhos experimentais tornam-se interessantes para compreender a cinética química da combustão do biogás no QPFR, a fim de encontrar os limites de inflamabilidade do biogás em condições extremas de operação, em termos de elevada concentração de CO₂ na composição do biogás.

Portanto, este trabalho é eminentemente experimental, a fim de aprender sobre o processo de combustão do QPFR, e determinar não apenas os limites de inflamabilidade, mas também as características das emissões e de eficiência. Desse modo, amostras do biogás foram preparadas para ser experimentado neste queimador, variando sua composição, gradualmente, com a adição de CO₂ na chama CH₄-ar para identificar os principais parâmetros do processo. Para experimentar as misturas de combustível (CH₄ + CO₂), foi utilizada a reação abaixo de combustão global sem irreversibilidade:



No que diz respeito às emissões de CO e de NO_x, a partir combustão do biogás em queimadores convencionais, sabe-se que a presença de CO₂ na queima do metano tende a aumentar as emissões de CO, e reduzir as emissões de NO_x devido à ocorrência de uma combustão incompleta (YETTER, R. A.; DRYER, F.L, 1991). Em princípio, o mecanismo Zeldovich tende a permanecer atenuada devido à redução da temperatura de reação. Este

mecanismo tem uma forte dependência da temperatura e, portanto, é geralmente irrelevante, a temperaturas inferiores a 1800 K (ZELDOVICH, Y. B. et al., 1947). A partir dos anos 70, alguns pesquisadores começaram os estudos sobre a combustão do gás natural, que contém uma pequena fração de CO₂ para identificar os mecanismos de NO_x predominantes que poderia ser aplicada na combustão do biogás (NORMANN, F. et al, 2009). Por exemplo, Jessen e Melvin (1977) realizaram experimentos com gás natural, tentando lidar com suas propriedades físicas e químicas e focando as emissões de NO_x. Eles estudaram a combustão de gás natural com a adição de gases inertes tais como óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono, verificando as suas influências na velocidade da combustão e na redução da temperatura da chama.

A fim de aprender sobre a influência do biogás na velocidade da combustão, Biet et al. (2007) realizaram uma extensa investigação sobre a combustão do metano com diferentes concentrações de CO₂. Seu objetivo era ligar isto a utilização potencial do biogás na turbina a gás, a fim de reduzir a formação de NO_x (especificamente o NO térmico), porque a presença de CO₂ no biogás diminui, consideravelmente, a velocidade de combustão e, portanto, a eficiência de conversão de energia. A razão [CO₂/CH₄] foi fixada em 0,4. Para complementar este trabalho, Matynia et al. (2009) mantiveram a mesma razão, e estudaram a influência da adição de CO₂, na estrutura química de ambas chamas pré-misturadas CH₄-ar pobre ($\phi = 0,7$) e rica ($\phi = 1,4$), estabilizados à pressão atmosférica. Com isso, para chamas pobres com razão de equivalência mantida constante em $\phi = 0,7$, observaram que CO e H₂ são as principais espécies intermediárias, e que a fração molar de CO diminui com o aumento da taxa de diluição do CO₂.

Além disso, Cohé et al. (2009), pensando sobre combustíveis renováveis, como o biogás emitido a partir da digestão anaeróbia de biomassa ou resíduos orgânicos, e gases de resíduos industriais contendo CO₂, estudou experimentalmente configurações da chama de Bunsen tanto laminar, quanto turbulento. O objetivo era caracterizar chamas pré-misturadas de metano / dióxido de carbono / ar, laminar e turbulento, a diferentes pressões com fração molar de CO₂ até cerca de 50% em relação à concentração de CH₄. Eles conseguiram identificar a velocidade de propagação da chama de chama laminar e turbulenta, a densidade da superfície da chama, e os parâmetros de enrugamento da frente de chama instantânea.

Referindo-se a combustão de filtração, deve ser mencionado que ela ocorre em temperatura de reação muito baixa (entre 1300 e 1600 K) e, desse modo, o mecanismo de Zeldovich não seria importante para a formação de NO_x. Como a combustão de filtração é realmente vantajosa em processos de queima sob razão de equivalência ultrabaixa, então, espera-se que o mecanismo que deve ser apropriado para explicar as emissões de NO_x, neste caso, é o

mecanismo N_2O -intermediário. Deve-se ressaltar que Sanchez et al. (2001) investigaram as chamas pobres pré-misturadas de CH_4 -ar, a fim de facilitar a descrição numérica das emissões de NO em sistemas de combustão pobre pré-misturada. Os seus estudos computacionais sobre chamas laminares, com nitrogênio químico detalhado, indicaram que o mecanismo da reação de NO_2 é extremamente lento, resultando em pequenas concentrações insignificantes (cerca de duas ordens de grandeza menor do que a de NO). Além disso, verificou-se que o consumo de espécies intermediárias, tais como: NH_2 , HNO, NH, N_2H , e N_2 dentre outros, é tão rápida que todos aqueles intermediários permanecem em regime permanente em todos os lugares, de modo que a nitrogênio químico simplifica em geral a dois passos:



6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para este estudo experimental sobre os efeitos do dióxido de carbono na combustão de filtração, foi utilizado o metano técnico, como combustível base, diluído com CO₂. Pela análise de combustão global, a taxa de diluição de CO₂ (β) foi caracterizada através da sua fração molar no combustível (metano), e não no oxidante (ar), considerando assim o biogás como uma mistura de combustível (CH₄ + CO₂). De acordo com Rasi, Veijanem, e Rintala (2007) as composições típicas de biogás decorrentes da digestão anaeróbia da biomassa em aterro ou reatores biológicos variam entre 35-75% de CH₄ e 20-45% de CO₂.

A manipulação das amostras para os testes em laboratório se deu por meio de misturas variadas (CH₄ + CO₂), a fim de simular as mais diversas composições químicas de diferentes tipos de processo de produção de biogás, sem a presença de H₂S. A pressão de referência utilizada para as misturas de ar e combustível na ingestão do queimador poroso foi de 0,1 MPa, e a taxa de diluição de CO₂ no metano variou entre zero até o máximo de aproximadamente 0,45. Este máximo foi estabelecido, pois esta faixa de diluição adotada para a fração molar de CO₂ abrange os valores práticos, normalmente, encontrados na composição química do biogás de aterros sanitários e de reatores biológicos anaeróbios.

Para a obtenção dos resultados neste presente trabalho foi utilizado tanto uma caldeira de queimador poroso de escoamento recíproco, quanto uma de escoamento com sentido único (uniflow/unidirecional), ou seja, com e sem a utilização do sistema alternativo de fluxo de gás, respectivamente. Os resultados apresentados abrangeram uma ampla faixa de razão de equivalência ($0,1 < \Phi < 1,0$), com reagentes (mistura ar-combustível) fornecidos ao queimador a uma temperatura média de 300 K. A velocidade de escoamento da mistura ar-combustível, considerando dentro do queimador, empregados em todos os experimentos, variou de 0,1-0,4 m/s, e manteve-se constante para todas as razões de equivalência utilizadas para os testes.

Para a preparação das amostras de biogás com quantidade controlada de CO₂, foi necessário desenvolver um algoritmo na linguagem C++, por se tratar de cálculos relativamente complexos, a fim de agilizar o processo, auxiliando e projetando com boa perspectiva a quantidade necessária para cada gás, no intuito de atingir a mistura solicitada com suas respectivas proporções. Em seguida esta mistura foi validada por uma análise cromatográfica, preparada, antecipadamente, com um modelo adequado para biogás nas concentrações especificadas.

Para a obtenção das amostras simuladas de biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) foram necessários inicialmente dois cilindros com os gases padrão certificados, ou seja, metano técnico e dióxido de carbono puro. Um terceiro cilindro foi utilizado para preparar as amostras simuladas de biogás, no qual as misturas dos gases, calculadas anteriormente com base nos valores fornecidos pelo algoritmo, foram armazenadas nas devidas proporções, e em seguida, classificadas com base na concentração de CO_2 de cada amostra, e posteriormente discriminada pelo nível de " β ", na busca de facilitar a identificação. O metano técnico empregado como gás de referência foi designado por Metano, enquanto as concentrações de CO_2 utilizadas para as amostras simuladas de biogás foram 15%, 22%, 30% e 45%.

Desta forma, foram realizados diversos estudos experimentais relativos a queima do biogás, empregando essas amostras, concentrando o estudo na influência da taxa de diluição do CO_2 (na mistura do combustível), no perfil de distribuição de temperatura no interior da câmara de combustão, nas temperaturas de exaustão, na quantidade de calor útil (extraído através dos trocadores de calor), na eficiência de extração de energia, e nas emissões de NO_x . Deve-se destacar que esses experimentos também permitiram evidenciar o papel que o sistema de fluxo recíproco desempenha para a estabilidade de combustão e limites de inflamabilidade.

6.1 Temperatura da Câmara de Combustão

Os resultados experimentais apresentados neste trabalho, que tem como base a combustão de filtração, possuem dois parâmetros de operação importantes para atingir a eficiência e estabilidade da combustão, que são a razão de equivalência (Φ), e a velocidade de escoamento do gás (v_g). A influência destes parâmetros no processo de combustão poder ser experimentalmente verificada através dos perfis de distribuição de temperatura da câmara de combustão. Nas duas possíveis condições de operação do queimador poroso, ou seja, configurações de escoamento unidirecional (QPFU) e recíproca (QPFR), foram obtidos dois tipos de perfis de temperatura. Com o intuito de realizar uma análise comparativa, foi realizado o estudo experimental, primeiramente, utilizando a configuração de escoamento unidirecional do queimador poroso, com o propósito de posteriormente ser possível perceber os benefícios do sistema recíproco no desempenho do queimador. O perfil de distribuição de temperatura da câmara de combustão permite caracterizar tanto o processo de propagação da onda de combustão, quanto a quantidade de energia armazenada no interior do meio poroso.

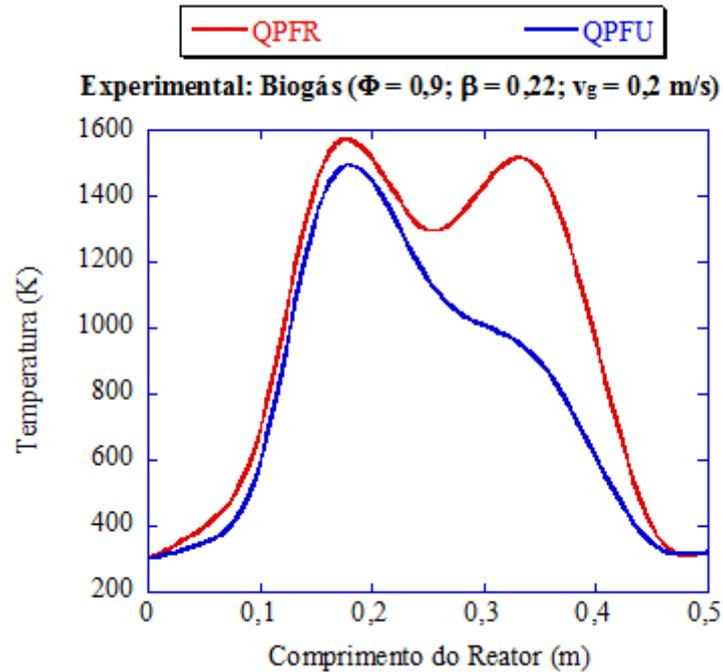
Os perfis de distribuição de temperatura característico do queimador poroso nas configurações QPFR e QPFU podem ser observados através da Figura 12, representados pela queima do biogás com β igual a 0,22, no qual foi empregado nesta operação do queimador poroso uma razão de equivalência de 0,9, e a velocidade de escoamento de gás de 0,2 m/s. Vale ressaltar nesta figura que o sistema de escoamento recíproco favorece a obtenção de um perfil de distribuição de temperatura característico na forma trapezoidal, diferentemente do observado no sistema de escoamento unidirecional. Além disso, observando o perfil trapezoidal mais detalhadamente, é possível perceber uma região de depressão, esboçado na posição correspondente ao meio do queimador, que pode ser justificado pelas perdas de calor através das paredes, apesar de a matriz porosa ser muito bem isolada com fibra cerâmica (Kaowool).

A zona de reação no sistema de fluxo recíproco é limitada pelas extremidades dos trocadores de calor, que foram colocados estrategicamente na parte superior e na parte inferior da matriz porosa, e que coincide com o limite físico do queimador. Por conta disso, todos os perfis de temperatura convergem para o mesmo gradiente de temperatura na região próxima das extremidades do queimador, na faixa de razão de equivalência estudada, devido à extração de energia pelos trocadores de calor.

Referente à configuração QPFU, a ausência do pico de temperatura nas extremidades do queimador a jusante, justifica-se pela não existência de chama nessa região, pois para esta razão de equivalência aplicada a velocidade de escoamento do gás é inferior à propagação da chama. Portanto, é possível demonstrar também através da Fig. 12, que o perfil de temperatura é alterado consideravelmente pelo sistema de fluxo recíproco, devido à alternância do sentido do escoamento da mistura ar-combustível a cada meio ciclo (a cada ciclo alterna a entrada da mistura fresca ar-combustível com a saída dos gases de exaustão), proporcionando assim um maior armazenamento de energia no reator.

Além disso, deve-se notar na Fig. 12 que esse maior acúmulo de energia dentro da câmara, armazenado na matriz porosa, funciona como uma espécie de “excesso de entalpia”, ou seja, uma energia suplementar para a queima da mistura fresca ar-combustível, que propicia energia de ativação suficiente para a queima de misturas ultrapobres. Assim, devido a essa energia adicional disponível no meio poroso do queimador é possível a queima de combustíveis com baixo poder calorífico, como o biogás com alta concentração de CO_2 na sua composição química.

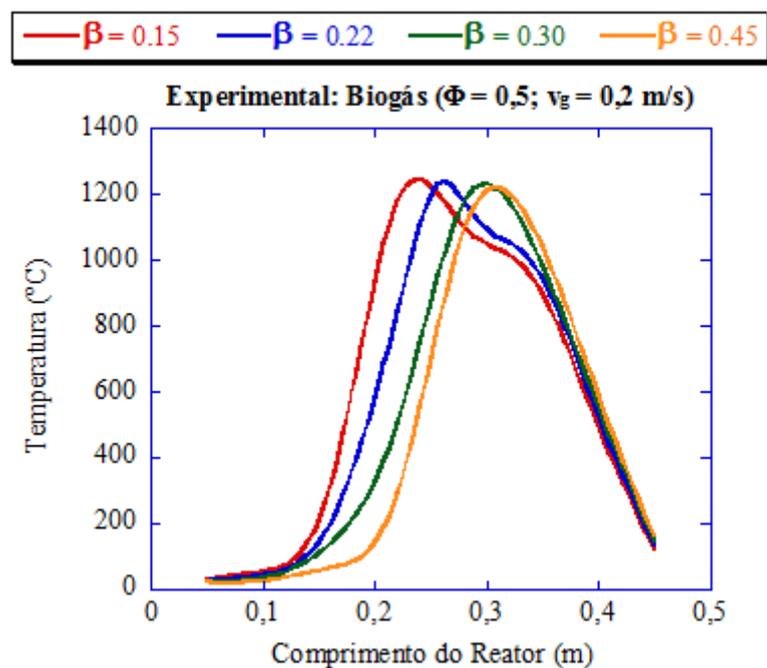
Figura 12 – Perfil de distribuição da Temperatura do biogás: Fluxo Unidirecional e Recíproco



Fonte: Ferreira, P.G. et al. (2013)

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 13 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFU variando o β , para $\Phi=0,5$ ($v_g = 0,2$ m/s)



Fonte: elaborado pelo autor.

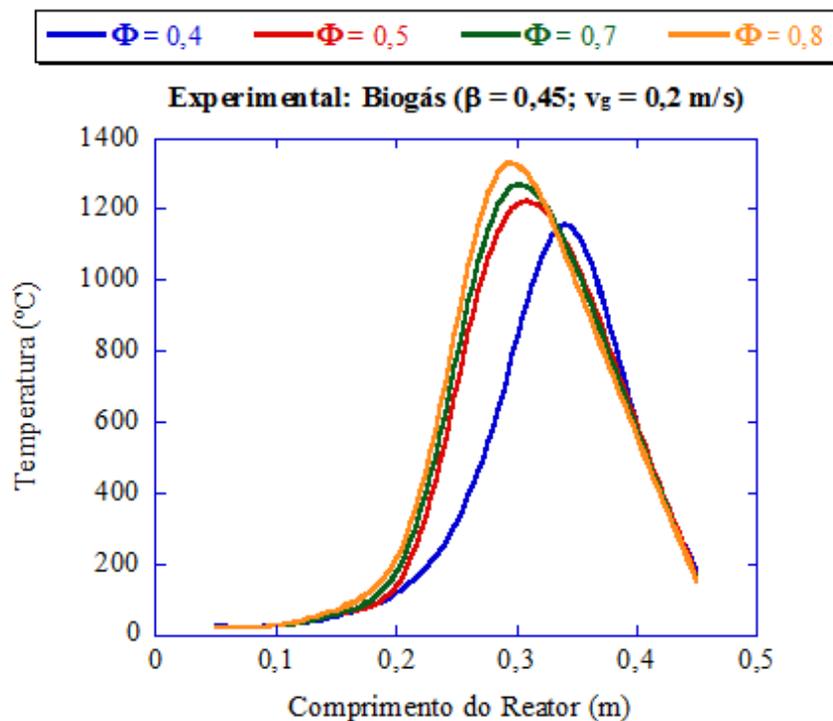
Os estudos experimentais demonstram que mesmo devido ao fato da configuração QPFU proporcionar uma menor armazenagem de calor, as Figuras 13, 14 e 15 apontaram diversas situações que representam um bom funcionamento do queimador com uma combustão estável, queimando biogás contendo concentrações de CO_2 na sua composição química de até 45% ($\beta=0,45$), e variando sua razão de equivalência entre o seu valor estequiométrico até uma concentração ultrapobre de 0,4 ($0,4 < \Phi < 1,0$). Por outro lado, este limite inferior da razão de equivalência alcançado na configuração QPFU pode ser ainda menor quando o queimador poroso está trabalhando na configuração QPFR, no qual a razão de equivalência pode atingir valores próximos de 0,1 como será visto adiante Fig. 16

Os perfis de distribuição de temperatura traçados na Figura 13 mostram a influência de diversas concentrações de CO_2 na sua composição química do biogás, sendo operado utilizando um queimador poroso na configuração QPFU. Neste estudo experimental, uma razão de equivalência ($\Phi=0,5$) foi empregado no queimador poroso e, por conseguinte, diversas amostras de biogás com concentrações reduzidas e elevadas de CO_2 foram aplicadas, e tiveram de ser escolhidas cuidadosamente, para evitar a extinção da frente da chama. Deve-se salientar nesta figura que para um determinado valor estequiométrico da mistura fresca ar-combustível a frente de chama é deslocada, através do meio poroso, a jusante da extremidade de saída dos gases (seção superior) em direção a entrada do reator (seção inferior) à medida que a quantidade de CO_2 é reduzida na composição química do biogás. Portanto, como o poder calorífico do combustível é reduzido, a velocidade de escoamento do gás fica pequena, ao ponto de se chegar a valores menores do que a velocidade de propagação da frente de chama, não conseguindo assim arrastar a frente da chama. Então, se a velocidade de escoamento do gás for menor do que a velocidade de propagação da chama de frente, a zona de reação desloca-se contra o escoamento da mistura fresca, de modo que ela pode permanecer estabilizada no meio da matriz porosa, podendo assim resistir e queimar indefinidamente.

Os resultados experimentais obtidos nas condições expostas na Fig. 13 têm levado a pensar que a elevada concentração de CO_2 na combustão da mistura ar-combustível deve perturbar ligeiramente a propagação da onda de combustão de filtração, isto é, não interferindo substancialmente na cinética química da zona de reação no interior do meio poroso. Deve-se notar com estes resultados experimentais, para a razão de equivalência fixa em 0,5, que a presença de CO_2 na mistura fresca de ar-combustível não afeta de forma significativa o processo de combustão na CF. Isto revela uma enorme vantagem a combustão convencional.

Para um estudo comparativo mais detalhado, com o intuito de analisar também o comportamento do perfil de temperatura na variação da razão de equivalência, foram analisados mais dois estudos experimentais, para duas amostras distintas de biogás escolhidas estrategicamente, aplicadas no queimador poroso de configuração QPFU. Uma amostra com elevada taxa de diluição de CO₂ num combustível, que tem como base o metano técnico ($\beta=0,45$), e outra amostra com uma concentração reduzida de CO₂ ($\beta=0,15$), no qual seus resultados foram expostos nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Figura 14 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFU variando o Φ , para $\beta=0,45$ ($v_g = 0,2$ m/s)

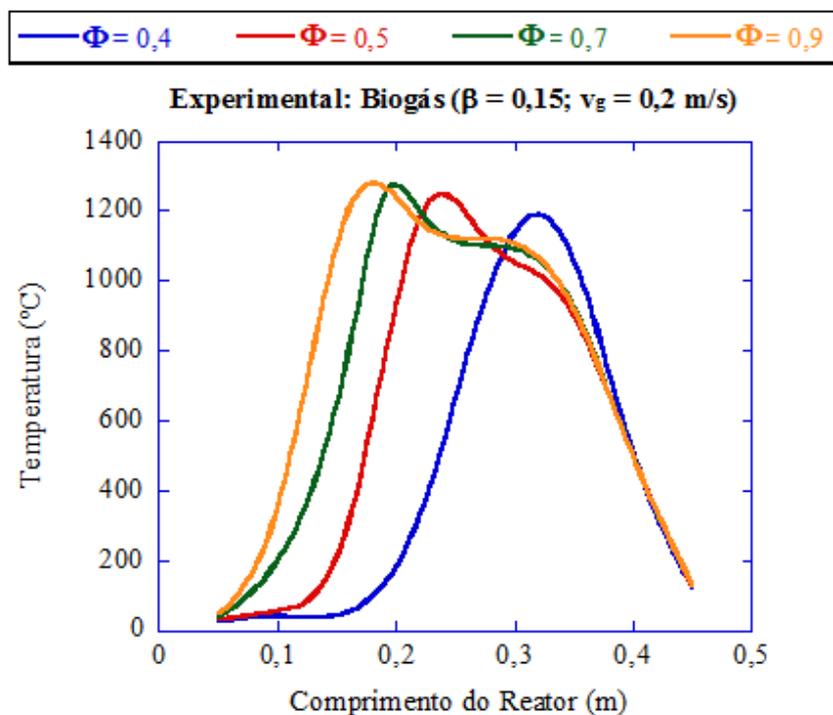


Fonte: elaborado pelo autor.

Inicialmente, a Figura 14 mostra os perfis de distribuição de temperatura característico do queimador poroso para o escoamento unidirecional trabalhando em condições de operação adversas, no qual é aplicado um combustível com baixo poder. Neste estudo experimental, uma amostra de biogás com elevada concentração de CO₂ foi empregada no queimador poroso, utilizando diversas razões de equivalência apropriadas a fim de evitar a extinção da frente da chama. Esta figura sugere que a medida que a razão de equivalência é diminuída, a frente de chama é levemente arrastada pela mistura fresca de ar-combustível que flui, através do meio poroso, a montante da entrada do reator (seção inferior) em direção a

extremidade da saída dos gases (seção superior). Desta forma, deve-se observar também que, da mesma forma que o poder calorífico pode ser reduzido pelo aumento da concentração de CO_2 na composição química do biogás, este pode ser reduzido pela diminuição da razão de equivalência da mistura fresca ar-combustível. Portanto, como o poder calorífico do combustível é reduzido, a velocidade de escoamento do gás fica maior, ao ponto de se superar a velocidade de propagação da frente de chama, conseguindo assim arrastar a frente da chama.

Figura 15 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFU variando o Φ , para $\beta=0,15$ ($v_g = 0,2$ m/s)



Fonte: elaborado pelo autor.

Por outro lado, para os perfis de distribuição de temperatura característico do queimador poroso para o escoamento unidirecional apresentados na Figura 15, trabalhando em condições de operação bem mais favoráveis do que na Fig. 14, foi aplicada uma amostra de biogás com concentração de CO_2 reduzida para diversas razões de equivalência. Estas tiveram de ser escolhidas a fim de evitar a extinção da frente da chama. Os perfis de temperatura da Fig. 15 apontaram um deslocamento da frente de chama em direção à entrada do reator, que é oposto ao sentido de escoamento do gás, bem mais significativo do que na figura anterior, à medida que a razão de equivalência é aumentada. Além disso, deve-se observar que nos perfis de distribuição de temperatura nas figuras 13, 14 e 15 há um forte gradiente de temperatura na

extremidade superior do queimador, que é justificado pela intensa absorção de calor (devido à extração de energia) pelo trocador de calor inserido no meio poroso, o que contribui para diminuir o pico de temperatura, especialmente, quando a frente de chama está próxima dela, ou seja, para a estequiometria igual a 0,4.

Os resultados experimentais obtidos com este estudo têm levado a pensar que o deslocamento da frente de chama em direção à entrada do reator é proporcionado pelo biogás contendo menor concentração de CO_2 , ou seja, um maior poder calorífico. Assim, empregando razões de equivalências cada vez maiores, os perfis de distribuição de temperatura tendem a ocupar uma maior área do leito poroso, o que representa uma quantidade maior de energia armazenada na matriz porosa. Os valores de temperatura elevados após os respectivos picos de temperatura em cada um perfil é o resultado do meio aquecido pelos gases de combustão, devido à transferência de calor pelo fenômeno convecção. Desta maneira, deve-se supor que o limite de inflamabilidade na combustão de filtração depende mais da relação entre a velocidade de escoamento do gás e a propagação da onda de combustão, do que da concentração de CO_2 na mistura de ar-combustível.

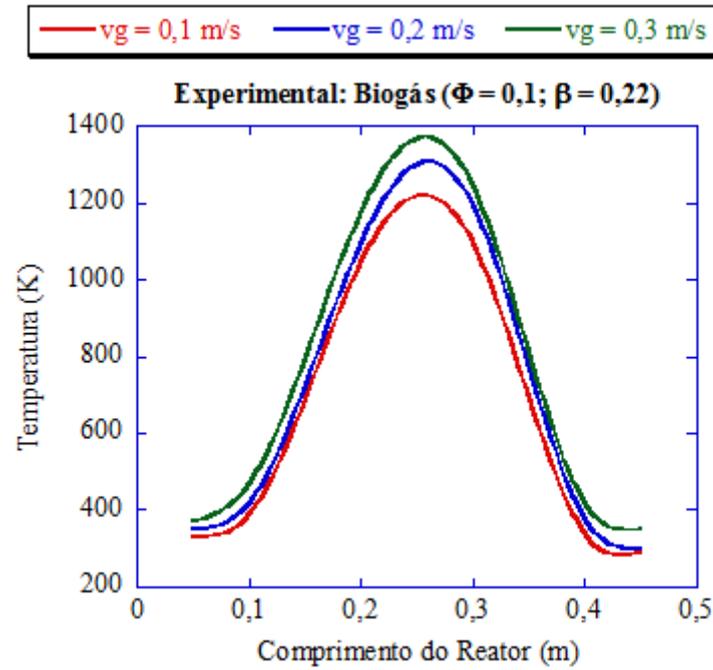
Um fato em comum nos perfis de distribuição de temperatura característico do queimador poroso para o escoamento unidirecional mostrados nas figuras 13, 14 e 15 apresentam pequenas variações no pico de temperatura no queimador poroso, independentemente das diferentes condições de operação causados pelas variações das concentrações de CO_2 e razão de equivalência, além das diferentes posições da frente de chama em relação ao reator. Apenas em dois picos de temperatura verificados nas Fig. 14 e 15, observou-se uma discrepância com relação ao demais, cujo ambos estudos foram realizados com a estequiometria de 0,4. Em especial o da Fig. 14 foi o estudo que proporcionou a condição de operação mais adversa, utilizando uma taxa de diluição de 0,45, podendo-se deduzir que essa seja, se não a condição, uma condição muito próxima do limite de inflamabilidade para a operação com esta configuração QPFU. De fato, quando a velocidade de escoamento do gás é maior do que a propagação da frente de chama, a mistura fresca empurra a chama a jusante, deslocando-a para o trocador de calor superior, da extremidade de saída do queimador, o que faz com que ela se extinga rapidamente.

A Figura 16 e 17 mostram que os picos nos perfis de distribuição de temperatura aumentam bastante à medida que a velocidade de escoamento do gás é aumentada. Para a obtenção dos resultados nestes estudos foram utilizados tanto uma caldeira na configuração QPFR, quanto uma caldeira com sistema de ignição lança-chama de escoamento unidirecional, ou seja, com e sem a utilização do sistema alternativo de fluxo de gás, respectivamente.

Ambas as Figuras mostram que a platô de temperatura se alarga ligeiramente à medida que a velocidade de escoamento é aumentada. Além disso, a Figura 16 ilustra que o perfil de temperatura trapezoidal é uniforme, e que os gradientes térmicos nas extremidades do queimador são grandes, e praticamente iguais para ambas as extremidades superior e inferior. Deve-se destacar que este perfil de distribuição de temperatura tomou esta forma por estar sendo empregado uma mistura ultrapobre, com uma estequiometria extremamente baixa ($\Phi=0,1$). Por outro lado, a Fig. 17 mostra que o seu perfil não tem tendência a forma uma geometria trapezoidal uniforme, e sim uma geometria triangular uniforme, e os gradientes térmicos são diferentes, sendo menor na extremidade superior, onde a frente de chama se encontra mais próxima, no qual foi empregado um combustível (GNV) com alto poder calorífico.

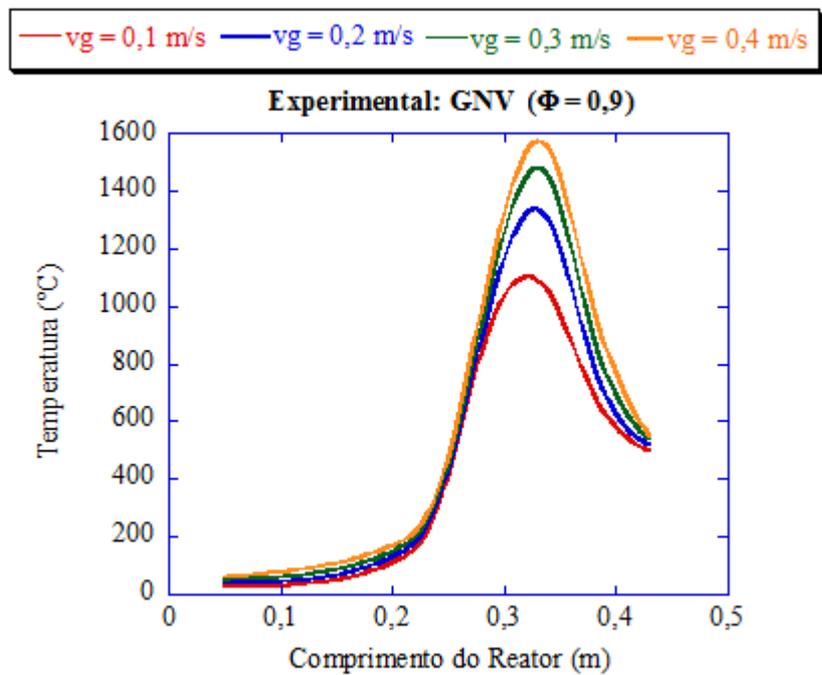
Como observados nas figuras anteriores, que apresentam os perfis de distribuição de temperatura na configuração QPFU, a frente de chama, para condições de operação semelhantes as apresentadas na Fig. 17, deveria deslocar-se, através do meio poroso, a jusante da extremidade de saída dos gases (seção superior) em direção a entrada do reator (seção inferior), pois o poder calorífico do combustível e a razão de equivalência utilizada neste estudo experimental são altas. Porém, deve-se ressaltar que as condições de operação para obtenção destes resultados experimentais diferem dos queimadores porosos utilizados anteriormente. O equipamento utilizado na construção dos perfis apresentado na Fig. 17, trata-se de um protótipo, com uma configuração QPFU com SILC, que possui um reator de concreto, onde está inserido o leito poroso com as esferas de alumina, e possui um sistema ignição de lança-chama para acumular a quantidade de energia de ativação suficiente a fim de atingir o ponto inicial da combustão, enquanto a configuração QPFR possui um núcleo que consiste num tubo de quartzo, e utiliza fio resistivo para o aquecimento inicial do reator.

Figura 16 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFR, variando o v_g com a razão de equivalente constante



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 17 – Perfil de distribuição da Temperatura na Configuração QPFU com SILC, variando o v_g para $\Phi=0,9$



Fonte: elaborado pelo autor.

Portanto, estes resultados experimentais obtidos com este estudo têm levado a pensar que, o não deslocamento da frente de chama em direção à entrada do reator se deve ao uso desta configuração diferenciada. Supõe-se que o ponto de entrada do lança-chama funcione como um sumidouro de calor, no qual impossibilita a frente de chama avançar em direção a entrada do reator, deixando-a confinada muito próxima do trocador de calor da extremidade superior de saída dos gases. Além disso, no processo de manutenção realizado inicialmente neste protótipo, pode-se verificar diversas rachaduras na estrutura do reator de concreto (Fig. 41 - ANEXO B), principalmente na região central que coincidia com a entrada da chama pelo sistema de lança-chama, o que certamente proporcionava uma maior perda de calor na região central do queimador poroso. Por outro lado, deve-se saber que a quantidade de energia liberada a partir da zona de reação pela frente de chama é bastante elevada, e com isso, supõe-se que o pequeno gradiente térmico apresentado neste estudo experimental pelo trocador de calor da extremidade superior, deve-se, além das deficiências apresentados com relação as perdas de calor na região central, ao dimensionamento inadequado do projeto deste trocador de calor. Pois mesmo utilizando a máxima vazão de água no trocador de calor não foi possível realizar uma troca de energia numa taxa suficiente, a ponto de aumentar ainda mais o gradiente térmico, e assim, aproveitar melhor a energia fornecida, o que acarretaria numa maior eficiência.

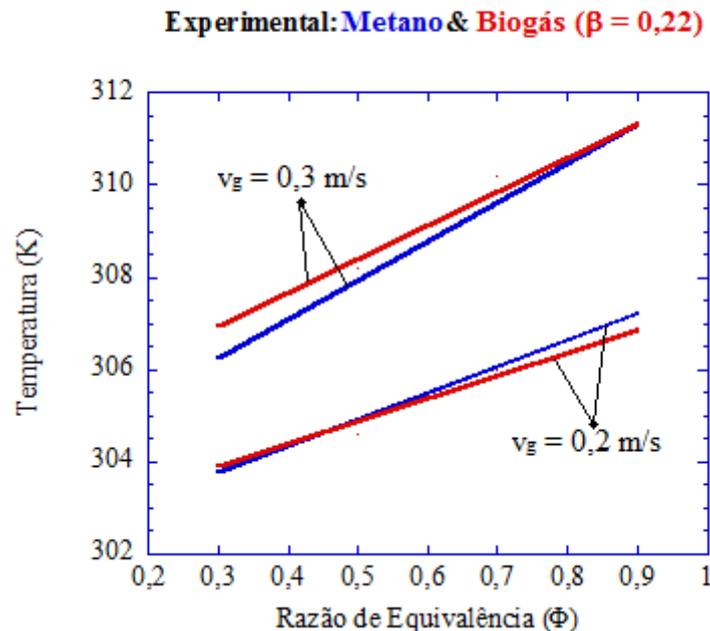
6.2 Temperaturas de Exaustão

As Figuras 18 e 19 mostram ambos os efeitos da velocidade de escoamento do gás, e da razão de equivalência na temperatura de exaustão da configuração QPFR com e sem o sistema de fluxo recíproco, respectivamente. Para a obtenção dos resultados experimentais para a construção dos perfis de distribuição de temperatura de exaustão foi aplicado termopar do tipo K inserido na saída do queimador. Estes resultados podem ser representados por linhas retas com uma ligeira diferença entre os ângulos de inclinação, devido à pequena diferença de temperaturas.

O perfil de temperatura de exaustão mostrado na Fig. 18 quando o sistema alternativo está ligado apresenta as temperaturas de exaustão muito baixas (próximos à temperatura ambiente) quando comparado aos gases de exaustão do queimador convencional, em qualquer condição de operação, independentemente, da razão de equivalência ou da velocidade de escoamento utilizado no experimento. Isto está provavelmente relacionado ao

fato de o calor de combustão que seria perdido por convecção por meio dos gases de exaustão, ser absorvido pelo meio poroso e transferido para os trocadores de calor. Esta redução na temperatura de exaustão indica uma alta eficiência de extração do QPFR.

Figura 18 - Temperatura de Exaustão no fluxo recíproco, para ambos os gases de referência: metano & biogás



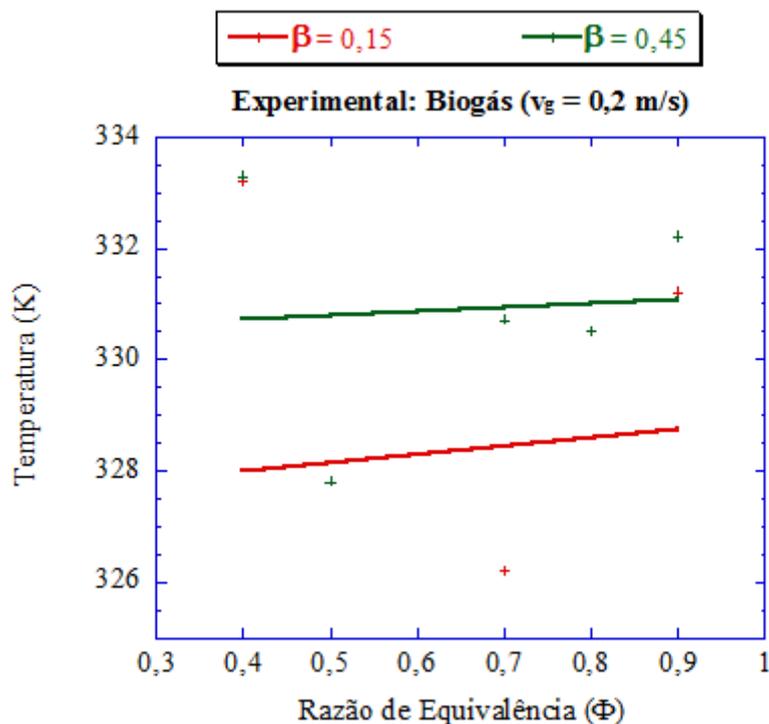
Fonte: Ferreira, P.G. et al. (2013)

Quando a configuração QPFU é aplicada para o funcionamento do queimador, pode-se observar através da Fig.19 que os resultados apresentam valores mais elevados do que na configuração QPFR. O perfil de temperatura de exaustão em função da razão de equivalência na configuração QPFU mostra valores de temperatura em torno de 57°C (330 K), embora esta temperatura de exaustão ainda sejam baixa para queimadores convencionais de fluxo unidirecional. Apesar deste perfil de temperatura de exaustão ser representado por uma linha reta com ligeira diferença entre os ângulos de inclinação, os pontos apresentam uma distribuição um pouco aleatória, porém, é possível ter uma boa estimativa de um valor médio através da linha reta.

Deve-se destacar na Fig. 14, que a frente de chama não tem energia suficiente para enfrentar o escoamento de gás contra ela, sendo empurrada em direção à extremidade de saída do queimador, independente da razão de equivalência empregada na mistura ar-combustível. Deste modo, quando os combustíveis, em condições de operação extremamente adversas são empregados no funcionamento do queimador, ou seja, combustíveis com elevadas concentrações de CO_2 na sua composição, a frente de chama se mantém próximo do trocador de calor de saída, e toda a energia liberada em forma de calor a partir da zona de reação não consegue ser armazenado no meio poroso. Os resultados experimentais obtidos com esta pesquisa têm levado a pensar que este confinamento da frente de chama na extremidade superior do queimador tem ocasionado essa maior temperatura de exaustão para um combustível com um poder calorífico menor, como apresentado na Fig. 19, com a reta para o $\beta=0,45$ superior à reta com $\beta=0,15$.

Além disso, essa reta decrescente para o $\beta=0,45$, tem levado a pensar que isto se deve ao leve deslocamento da frente de chama, em direção a entrada do reator, localizado na extremidade inferior, o que ocasiona uma mínima armazenagem de energia no meio poroso.

Figura 19 - Temperatura de Exaustão no fluxo unidirecional, para biogás com $\beta=0,15$ e $\beta=0,45$ ($v_g = 0,2$ m/s)



Fonte: elaborado pelo autor.

6.3 Eficiência de Extração de Energia

A metodologia inicialmente empregada neste estudo experimental teve como objetivo realizar a análise comparativa de desempenho entre duas condições de operação do protótipo (objetos de estudo), sendo uma caldeira de escoamento recíproco, e outra de escoamento unidirecional, ambas constituídos de queimador poroso com trocadores de calor inseridos em suas extremidades. O protótipo do QPFR foi desenvolvido com foco em dois objetivos: emissões ultrabaixas e alta eficiência. Baseado nisso, dois pares de trocadores de calor foram empregados em extremidades do queimador poroso para melhorar a extração de energia a partir da zona de reação e atingir a estabilidade operacional. Os trocadores de calor limitam a propagação de ondas de combustão entre os limites estabelecidos por eles, definido nas extremidades do queimador, que atuam como uma espécie de barreira térmica para frente da chama. Por conseguinte, uma quantidade de água nos trocadores de calor (em ambas as seções do queimador) é ajustada, proporcionalmente, ao calor liberado e a direção do escoamento.

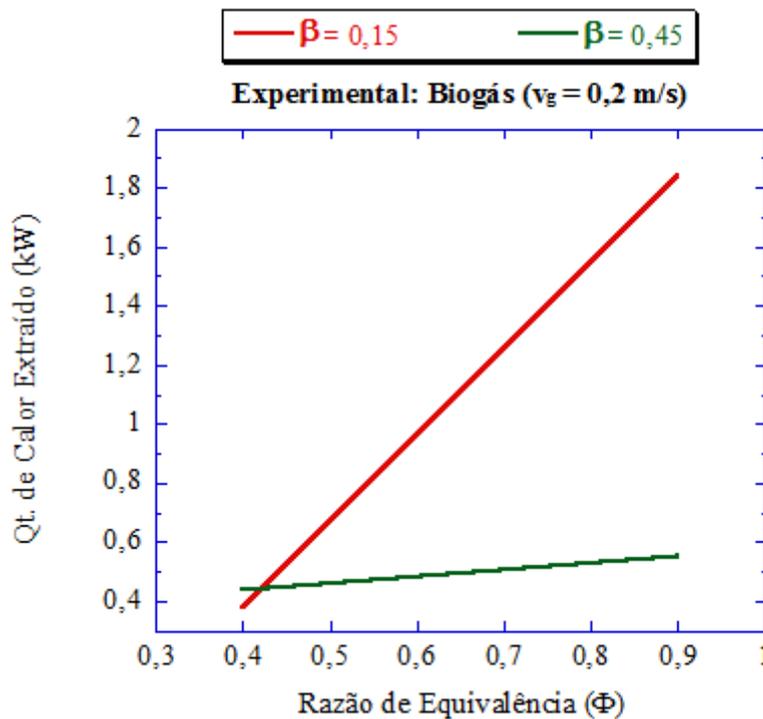
Deste modo, foi adotado o seguinte procedimento de operação para medir a eficiência: Primeiramente, foi abordado o tratamento aplicado à configuração QPFU, ou seja, sem o uso do sistema de fluxo recíproco, para em seguida obter uma análise comparativa com a configuração QPFR. Paralelamente as medidas de eficiências de extração de energia foi medida a distribuição de temperatura no interior do queimador, considerando-se os dois principais parâmetros de operação, a razão de equivalência e a velocidade de escoamento do gás, bem como a variação da composição do combustível.

Algumas características intrínsecas ao processo de extração de energia devem ser consideradas sobre o funcionamento do queimador poroso com biogás, a fim de obter uma abordagem eficiente para lidar com esta configuração. Geralmente, deve-se esperar, que a temperatura da água no trocador de calor deve ser maior quando a mistura está próxima da estequiometria, uma vez que a energia liberada a partir da zona de reação é empurrada a jusante pelos gases de combustão contra os trocadores de calor, já que estes são montados nas extremidades do queimador, levando assim a uma maior quantidade de calor extraído. Por outro lado, na utilização razões de equivalências baixas, os limites de operação são determinados pela ocorrência da extinção da chama e, conseqüentemente, pela instabilidade da combustão, o que resulta em aumento nas emissões de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (CH). No entanto, quando o queimador poroso funciona com a configuração QPFU a faixa de razão

de equivalência aplicável para o funcionamento do queimador torna-se menor, tendo seu limite em 0,4, tornando este problema mais significativo.

Através da Figura 20, pode-se observar a quantidade de calor absorvido pelos trocadores de calor embutidos na matriz porosa, em função da faixa de razão de equivalência aplicável, para a configuração QPFU em duas situações distintas para a queima do biogás. Uma amostra possui baixa concentração de CO_2 na composição química do biogás, enquanto a outra dispõe de elevada concentração de CO_2 . Portanto, como esperado, para a queima do biogás, independente da concentração de CO_2 , pode-se observar que a quantidade de calor extraído pelos trocadores de calor cresce proporcionalmente com o aumento da razão de equivalência, já que o aumento da razão de equivalência propicia um maior poder calorífico ao combustível, levando assim a uma maior quantidade de energia liberada, e conseqüentemente extraída pelos trocadores.

Figura 20 – Quantidade de Calor Extraído na Configuração QPFU, para biogás com $\beta=0,15$ e $\beta=0,45$ ($v_g = 0,2$ m/s)

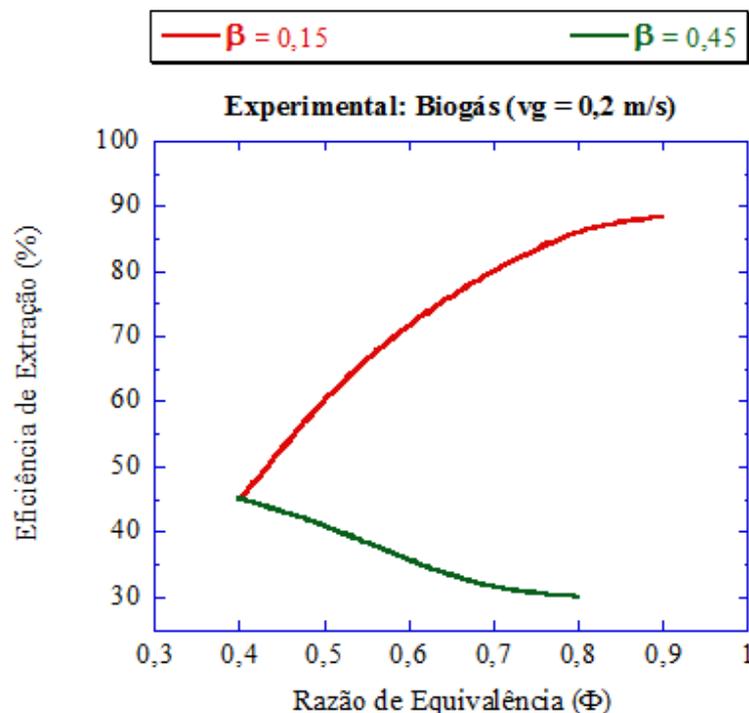


Fonte: elaborado pelo autor.

Em contrapartida, como mostrado na Fig. 14, para combustíveis com baixo poder calorífico frente de chama é empurrada em direção à extremidade de saída do queimador, independente da razão de equivalência empregada na mistura ar-combustível. Deste modo, quando os combustíveis, em condições de operação extremamente adversas, são empregados no funcionamento do queimador, a frente de chama se mantém próximo do trocador de calor de saída, e todo o calor liberado a partir da zona de reação é imediatamente absorvido pela água que flui dentro dos tubos do trocador de calor, sem armazenamento de energia no meio poroso.

Contudo, deve-se saber que a quantidade de energia liberada a partir da zona de reação pela frente de chama é muito alta, e mesmo utilizando uma alta vazão de água no trocador de calor não foi possível realizar uma troca de energia a uma taxa suficiente, a ponto de aumentar ainda mais o gradiente térmico, e assim, aproveitar melhor a energia fornecida. Além disso, mesmo com o aumento da razão de equivalência, o deslocamento da frente de chama em direção a extremidade inferior não é o suficiente para que o trocador de calor inferior seja beneficiado com a energia armazenada. Por isso, pode-se notar que, para os combustíveis em condições extremamente hostil, este projeto do queimador não é adequado.

Figura 21 - Eficiência de Extração de Energia na Configuração QPFU, para biogás com $\beta=0,15$ e $\beta=0,45$ ($v_g = 0,2$ m/s)



Fonte: elaborado pelo autor.

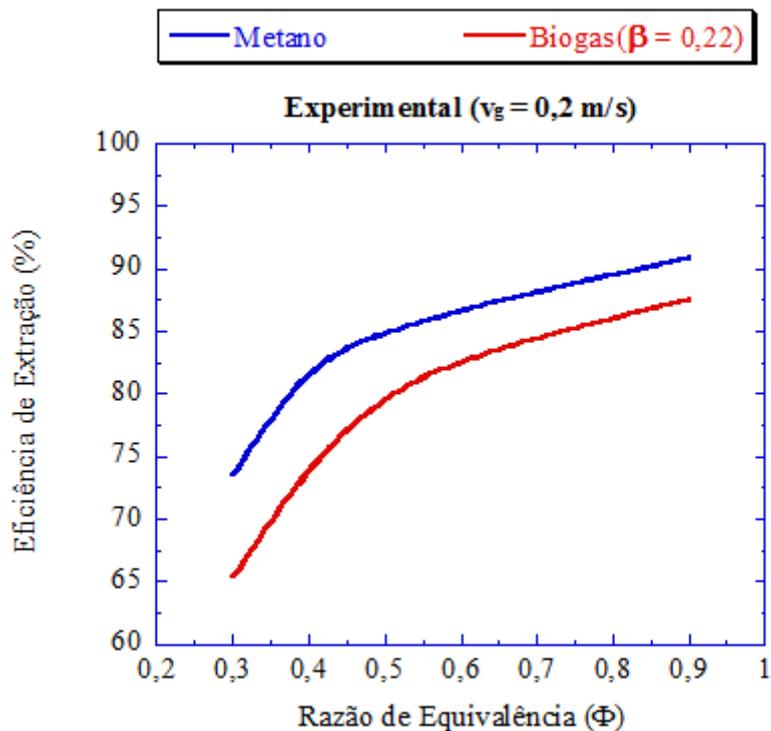
A Figura 21 mostra ambos os efeitos da concentração de CO_2 na composição química do biogás, para uma determinada velocidade de escoamento, e razão de equivalência, na eficiência de extração no queimador poroso na configuração QPFU. Esta figura evidencia os efeitos da quantidade de calor extraída, apresentado anteriormente na Fig 20, no qual condena a utilização deste queimador poroso para o uso em condições de operação hostil, como é o caso do uso combustíveis com baixa concentração de dióxido de carbono.

Portanto este fato sugere que, reatores com câmara longa, utilizados neste estudo experimental, não são adequados a trabalhar com biogás com baixo poder calorífico. Isto se deve ao fato de que nestas condições a frente de chama não tem energia suficiente para enfrentar o escoamento da mistura fresca de ar-combustível, independente da razão de equivalência empregada na mistura ar-combustível, ficando confinada muito próximo da extremidade de saída do queimador, e isso acaba inutilizando o trocador de calor localizado na extremidade inferior do queimado poroso, e conseqüentemente, desperdiçando boa parte da energia liberada a partir da zona de reação. Adicionalmente, deve-se ressaltar que, para os pequenos reatores, que possuem uma câmara de combustão projetada para funcionar com uma relação de grande comprimento/diâmetro, parte da energia liberada a partir da zona de reação, que deveria permanecer armazenada no meio poroso é perdida através das paredes do queimador.

Assim, essas características apontaram que pode ser vantajoso projetar queimadores fluxo unidirecional com câmara curta, quando é desejado a operação com biogás contendo baixa concentração de dióxido de carbono, mas sem esquecer da previsão da duração mínima suficiente para a combustão completa do combustível, designadamente em termos da oxidação adequada do teor de CO. Além disso, deve-se ressaltar que o peso das esferas de alumina pode danificar a cobertura refratário interior do queimador, em projetos de reatores com câmara longa.

Por outro lado, quando utilizado o sistema alternativo na configuração QPFR, alternando o sentido do escoamento do gás a cada meio ciclo, constituído por alguns segundos previsto estrategicamente, pode-se observar alterações significativas no desempenho do queimador poroso, em termos da estabilidade de combustão, limite de inflamabilidade, emissões de CO e NO_x , e eficiência de extração de energia a partir da zona de reação por meio dos trocadores de calor, em que este último será apresentado a seguir na Figura 22, para ambos os combustíveis em estudo, metano e biogás.

Figura 22 - Eficiência de Extração de Energia na Configuração QPFR, para ambos os combustíveis estudados: metano & biogás ($v_g = 0,2$ m/s)



Fonte: Ferreira, P.G. et al. (2013)

Esta figura mostra valores de eficiência elevados para ambos parâmetros de operações principais analisados, a razão de equivalência e a velocidade de escoamento do gás, independentemente do tipo de combustível. Deve-se salientar nesta figura, o aumento da eficiência de extração com os principais parâmetros, atinge valores superiores a 90% quando utilizado metano técnico. Além disso, deve-se ressaltar que estes resultados experimentais da eficiência foram obtidos com um protótipo em escala laboratorial, por conseguinte, eles poderiam ser ainda mais elevados, considerando que os efeitos de perdas de calor são especialmente relevantes para uma pequena instalação experimental, devido à elevada relação área e volume.

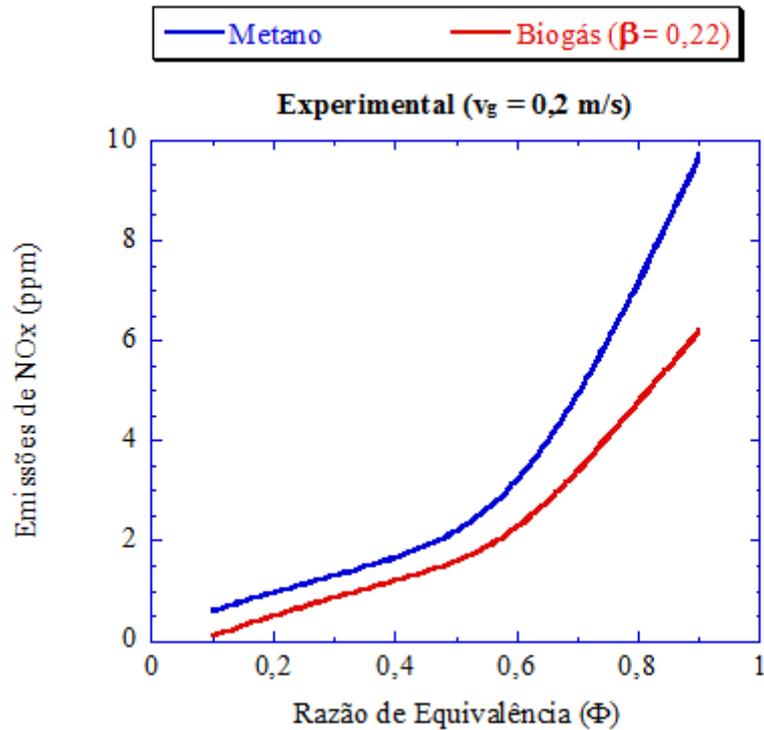
6.4 Emissões de NO_x

Em princípio, a filtração de combustão apresenta uma capacidade especial de produzir baixa emissões de CO e de NO_x, quando comparado com os processos convencionais de combustão. Para este estudo experimental foram verificados os efeitos da razão de equivalência sobre as emissões de NO_x em ppm, para diferentes velocidades de escoamento, e para diversas amostras de biogás alterando a concentração de CO₂ em sua composição química, nas configurações QPFR e QPFU dos queimadores porosos, respectivamente.

A emissão de NO e NO₂ serão medidas com um analisador de quimiluminescência (analisador de gases eletroquímico). No caso do queimador poroso na configuração QPFR, existe uma tubulação principal, com diâmetro suficiente para retirar os todos gases queimados, no qual são coletados a partir dos escapes provenientes das seções inferior e superior do reator. Uma sonda do analisador de NO_x é instalado ao longo deste tubo e, à medida que o escoamento está alternando, as medições reais são obtidas para cada meio ciclo. Uma bomba de vácuo extrai os gases de exaustão a uma taxa de escoamento constante, e o injeta no analisador. As leituras do analisador são transformadas para um sinal analógico padrão que é digitalizado por um instrumento analógico RTI Board, em que são exibidas e gravadas por um computador em um arquivo, a cada 10 s.

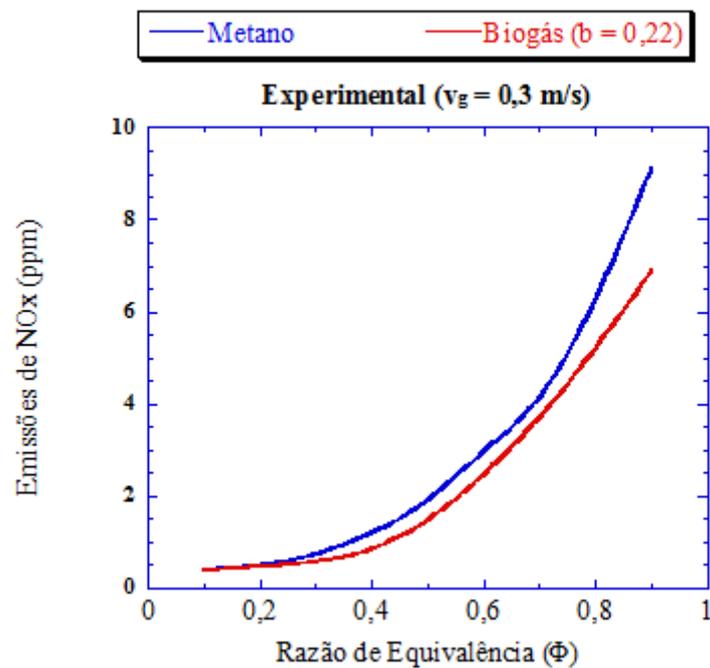
As Figuras 23 e 24 mostram os perfis de emissão de NO_x para o metano e de biogás contendo uma concentração considerável de CO₂ em sua composição química, para uma ampla faixa de razão de equivalência, na qual o queimador poroso está na configuração QPFR, empregando a velocidade de escoamento da mistura ar-combustível de 0,2 m/s e 0,3 m/s, respectivamente. Nota-se que em ambos os casos, os números apontaram que o queimador poroso na configuração recíproca alcança uma extensão considerável de seus limites de inflamabilidade, na faixa de mistura ultrapobre, atingindo valores da razão de equivalência próximo de 0,1, de modo que estes resultados cumprem a meta de índice de emissão de NO_x de 2020, com menos de 2 ppm, como estabelecido pelo Departamento de Energia dos EUA. (LITTLEJOHN, D. et al., 2002)

Figura 23 - Perfil de Emissões de NOx na Configuração QPFR, para ambos os combustíveis estudados: metano e biogás ($v_g = 0,2$ m/s)



Fonte: Ferreira, P.G. et al. (2013)

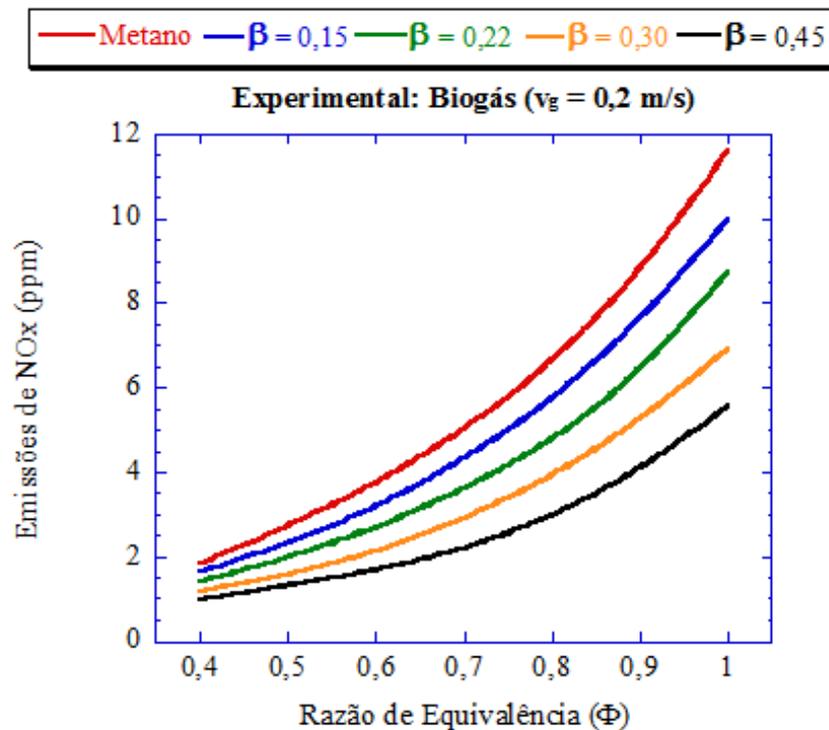
Figura 24 - Perfil de Emissões de NOx na Configuração QPFR, para ambos os combustíveis estudados: metano e biogás ($v_g = 0,3$ m/s)



Fonte: Ferreira, P.G. et al. (2013)

De outro modo, a Figura 25 mostra o perfil das emissões de NOx para a configuração QPFU. Os resultados experimentais obtidos neste estudo foi utilizando o metano técnico, e diferentes amostras de biogás, ou seja, com diversas taxas de diluição CO₂, para uma determinada velocidade de escoamento ($v_g = 0,2$ m/s).

Figura 25 - Perfil de Emissões de NOx na Configuração QPFU, para ambos os combustíveis estudados: metano e biogás ($v_g = 0,2$ m/s)



Fonte: elaborado pelo autor.

Deve-se perceber que os valores experimentais obtidos das emissões de NOx para o metano técnico são maiores do que aqueles obtidos para o biogás com concentração de CO₂. Assim, estes estudos experimentais têm levado a pensar que, a redução de emissões de NOx está relacionada diretamente com a influência deste gás inerte no metano, pois este certamente afeta a cinética química dos gases (reagentes e produtos) no interior da câmara de combustão. A presença de CO₂ no biogás tem efeitos sobre o processo de combustão do queimador poroso semelhante àquelas produzidas por EGR (recirculação dos gases de exaustão) da válvula em motores de combustão interna (ABD-ALLA, G.H., 2002)

Um número menor de pontos de medição na construção dos perfis de emissão dos gases de exaustão (NO_x) foi obtido na configuração de fluxo unidirecional, devido às limitações operacionais em termos de faixa de razão de equivalência ultrapobre aplicada a biogás. Isto pode ser justificado pelo fato do menor valor para razão de equivalência, possível de ser aplicada ao protótipo da configuração QPFU sem haver ocorrência da extinção da chama, foi de aproximadamente 0,4. Deve-se destacar que para todos os gases estudados, os perfis de emissão de NO_x apresentaram índices mais altos quando comparados com os obtidos com o queimador poroso da configuração QPFR. Isto pode ser explicado pelo fato do sistema recíproco impor ao queimador uma recirculação dos gases de exaustão na câmara, que aumenta ainda mais a concentração de CO₂ nos reagentes em relação aqueles da configuração de fluxo unidirecional.

Deve-se notar que em ambas configurações QPFR e QPFU, sob razões de equivalência ultrabaixas ($\Phi \leq 0,4$) as emissões de NO_x produzidas pelo queimador poroso são inferiores a 1,0 ppm para ambos os combustíveis estudado. De maneira geral, para uma melhor compreensão do processo de emissão de NO_x, alguns argumentos devem ser invocados: i) O fato da temperatura de combustão está baixa (1300-1600 K) reduz a possibilidade da produção de NO por meio do mecanismo Zeldovich; ii) Espera-se a ocorrência do mecanismo de N₂O-intermediário em misturas ultrapobres; iii) Devido à possibilidade da existencia de misturas ar-combustível ligeiramente ricas em alguns interstícios do meio poroso, há a tendência de formação de algumas espécies intermediárias, tais como os radicais OH, CH, CN e HCN, que são importantes para o mecanismo de Fenimore; e iv) a combustão filtração recíproca leva a uma distribuição de temperatura homogênea alargada dentro do queimador, o que favorece a combustão completa devido ao maior tempo de residência para a reação de conversão espécies.

7 CONCLUSÕES

Este trabalho experimental foi importante para mostrar o quanto a combustão de filtração recíproca, com a alternância do sentido do escoamento da mistura fresca ar-combustível, pode ser bem-sucedida na queima do biogás com diversas composições diferente de biogás. Com base nessa premissa, algumas conclusões apresentam-se resumidas abaixo:

- Combustão estável no queimador poroso de fluxo unidirecional foi obtida executando uma faixa de razão de equivalência da estequiometria até 0,4, para todos os combustíveis estudados, independente da taxa de diluição de CO_2 (β) no combustível;
- Para o queimador poroso recíproco foi alcançado uma combustão estável, sem instabilidades na reação, em uma faixa de razão de equivalência bem maior que na configuração QPFU correspondendo a $(0,1 < \Phi < 1,0)$, para ambos os gases estudos, metano e biogás, proporcionando também emissões ultrabaixas;
- Os perfis de temperatura apresentado pelo queimador poroso de fluxo recíproco possui uma forma trapezoidal característica que beneficia substancialmente a extração de energia a partir da zona de reação, do mesmo modo que aumenta os limites de inflamabilidade dos combustíveis, pois propicia uma maior acumulo de energia dentro do reator, funcionando como uma espécie de “excesso de entalpia”;
- O limite de inflamabilidade na combustão de filtração depende mais da relação entre a velocidade de escoamento do gás e da propagação da onda de combustão, do que da concentração de CO_2 na mistura de ar-combustível;
- Os resultados experimentais têm apontado que QPFR pode atingir eficiência superior a 90% para todos os combustíveis estudado, levando em conta a ampla faixa de razão de equivalência empregada no queimador em qualquer uma das velocidades de escoamento do gás experimentadas;
- Para combustíveis com baixo poder calorífico, e com elevada concentração de CO_2 na composição química do biogás, em torno de 40%, recomenda-se a utilização de reatores com câmara de combustão curtas. Portanto, as configurações QPFR e QPFU testadas, trabalharam muito bem para uma taxa de diluição de CO_2 na composição do combustível superior ou igual a 0,30, ambas em suas restrições de razão de equivalência.

REFERÊNCIAS

- ABD-ALLA, G.H. **Using exhaust gas recirculation in internal combustion engines: a review**, Energy Conversion and Management, 43: pp.1027–1042, 2002.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Atlas de energia elétrica no Brasil**. Brasília. p. 77-89, 2005
- BABKIN, V.S. **Filtration combustion of gases, present state of affairs and prospects**. Pure and Applied Chemistry, 65: pp.335-344, 1993.
- BARCELLOS, W.M. et al. **Energy extraction from a porous media reciprocal flow burner with embedded heat exchangers**. J. Heat Transfer, 127: pp. 123-130, 2005.
- BARCELLOS, W.M. et al. **Low Emission Saturated Steam Boiler with Reciprocal Flow Inert Porous Media Combustor Operating on Ultra-lean Natural Gas/Air Mixtures**. Clean Air, Seventh International Conference on Energy for a Clean Environment, Lisbon, 2003.
- BARCELLOS, W.M. et al. **Hydrogen synthesis in a reciprocal flow porous reactor with energy extraction**. Proceedings of ECOS 2009 - 22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Foz do Iguaçu, Paraná, Brazil, 2009.
- BARCELLOS, W. M. et al. **Ultra-low-emission steam boiler constituted of reciprocal flow porous burner**. Experimental Thermal and Fluid Science, 35: p. 570–580, 2011.
- BRACMORT, K. **Is Biopower Carbon Neutral?**. Congressional Research Service, R41603: p. 1–2, 2015.
- BREEN, B.P.; SOTTER, J. G. **Reducing inefficiency and emissions of large steam generators in the United States**, Progress in Energy and Combustion Science, 4: p. 201–220, 1978.
- BIET, J. et al. **Influence of CO₂ and H₂ on the chemical structure of a premixed, lean methane–air flame**. Proc. European Combustion Meeting, 2007.
- CAMELO, A.R.S. **Combustão do Biogás e do Gás Natural com elevadas concentrações de H₂S e CO₂ em Caldeira de Queimador Poroso Recíproco**. Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, Engenharia Mecânica – Energias Renováveis, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- CASSINI, S.T. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, Rima, 2003.
- COHÉ, C. et al. **CO₂ addition and pressure effects on laminar and turbulent lean premixed CH₄ air flames**. Proceedings of the Combustion Institute 32: p. 1803–1810, 2009.

CONTARIN, F. **Porous medium reciprocal flow burner with heat extraction.** Thesis submitted for partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Chicago. Chicago. Illinois, 2001.

CONTARIN, F. et al. **A reciprocal flow filtration combustor with embedded heat exchangers: numerical study.** International Journal of Heat and Mass Transfer, 36: pp. 949-961, 2003a.

CONTARIN, F. et al. **A Porous Media Reciprocal Flow Flow Burner with Embedded Heat Exchangers.** Proceedings of ASME, Summer Heat Transfer Conference, Las Vegas, Nevada, 2003b.

COSTA, D. F. **Biomassa como fonte de energia, conversão e utilização.** Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE), Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE), Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2002.

DRAYTON, M.K. et al. **Syngas Production Using Superadiabatic Combustion of Ultra-Rich Methane Air Mixtures.** Proceedings of the Combustion Institute, 27: p. 1361-1368, 1998.

FALKOWSKI, P. et al. **The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System.** Science 290. PMID 11030643 p. 291–296, 2000.

FERREIRA, P.G. et al. **Biogas Combustion on Reciprocal Flow Porous Burner with Energy Extraction.** International Congress of Mechanical Engineering. ISSN 2176-5480, 2013.

FORSTER, P. et al. **Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing.** In: SOLOMON, S. et al. (Ed.). Climate Change 2007. Chap. 2, p. 212, 2007. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter2.pdf>>. Acesso em: jan. 2014.

GELFAND, B.E. et al. **Int. Heat Mass Transfer**, p. 1000–1005, 1999.

HAMAMRE, Z. et al. **Combustion of Low Calorific Gases from Landfills and Waste Pyrolysis using Porous Medium Burner Technology.** Institution of Chemical Engineers, pp 297-308, 2006.

HANNAMURA, K.; ECHIGO, R.; ZHDANOK, S. **Superadiabatic combustion in porous media.** International Journal of Heat and Mass Transfer, 36: p 3201-3209, 1993.

HIGHLIGHTS, CO₂ emissions from fuel combustion (2014 Edition). International Energy Agency - IEA/OECD. Paris. pp: 7-8, 2015

HOFFMANN, J.G. et al. **Experimental study on combustion in porous media with a reciprocating flow system.** Combustion and Flame 111: pp. 32-46, 1997.

JESSEN, P.F.; MELVIN, A. **Combustion fundamentals relevant to the burning of natural gas.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 2: p. 239-255, 1977.

- LITTLEJOHN, D. et al. **Laboratory investigation of an ultra-low NO_x premixed combustion concept for industrial boilers**, *Proceedings of Combustion Institute* **29**. 1115–1121, 2002
- KENNEDY, L.A. et al. **Superadiabatic combustion in porous media: wave propagation, instabilities, new type of chemical reactor**. *Fluid Mechanics Research* **22**: pp. 1-26, 1995.
- KENNEDY, L.A.; SAVELIEV, A.V.; FRIDMAN, A.A., **Transient filtration combustion**, *Proceedings of Mediterranean Combustion Symposium*, Antalya, Turkey, pp. 105-139, 1999.
- KOBAYASHI, H. et al. *Combust. Inst.* **31**, p. 1451–1458, 2007.
- MATYNIA, A. et al. **Comparative Study of the Influence of CO₂ and H₂O on the Chemical Structure of Lean and Rich Methane–Air Flames at Atmospheric Pressure**. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 45, No. 6, pp. 635–645, 2009.
- MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. 4ed. Tradução de Neto, S.F.; Leiroz, A.J.K.; Guedes, R.O.C.; Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- NAHA, S.; AGGARWAL, S.K. **Fuel effects on NO_x emissions in partially premixed flames**, *Combustion and Flame*. **139**. pp. 90-105, 2004.
- NORMANN, F. et al. **Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process**. *Progress in Energy and Combustion Science* **35**. pp. 385–397, 2009
- PARK, J. et al. *Int. J. Energy Res.* **28** (6): p. 551–565, 2004.
- RASI, S.; VEIJANEM, A.; RINTALA, J. **Trace compounds of biogas from different biogas production plants**. *Energy* **32**: p 375–1380, 2007.
- SANCHEZ, A.L. et al. **The Reduced Kinetic Description of Lean Premixed Combustion**. The Combustion Institute, 2001.
- SILVA, C.R.A. et al. **A Biomassa como alternativa energética para o Brasil**. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. **V**, 2: p. 25-36, 2004
- SAROFIM, A.F.; FLAGAN, R.C. **NO_x control for stationary combustion sources**. *Progress Energy Combustion Science*, **2**: p. 1-25, 1976.
- SOUZA, L.C.E.O. **Estudo Teórico-Experimental de uma Caldeira de Queimador Poroso Recíproco aplicada ao Biogás**. Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, Engenharia Mecânica – Energias Renováveis, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- STATISTICS, Key World Energy . International Energy Agency - IEA/OECD. Paris. pp: 6;44, 2015

YETTER, R.A.; DRYER, F.L. **A comprehensive reaction mechanism for carbon monoxide/ hydrogen/oxygen kinetics.** Combustion Science and Technology 79: pp. 97-128, 1991.

WÜNNING, J.A.; WÜNNING, J.G. **Flameless oxidation to reduce thermal no-formation,** Progress in Energy and Combustion Science, 23 (1) p. 81–94, 1997.

ZELDOVICH, Y.B. et al. **Oxidation of nitrogen in combustion.** Tradução de M. Shetef, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1947.

ANEXO A

D) Código em C++ Para Mistura De Gases – Cilindro não estando inicialmente no vácuo:

```

#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<math.h>
#include <conio.h>

float R=0.08314;

//Constantes de Van der Waals - (Tab.A-24) - 1-CO2; 2-CH4; 3-N2; 4-O2
float av1=3.647, bv1=0.0428, av2=2.293, bv2=0.0428, av3=1.366,      bv3=0.0386,
av4=1.369,      bv4=0.0317;

//Constantes de Redlich - (Tab.A-24) - 1-CO2; 2-CH4; 3-N2; 4-O2
float ar1=64.43, br1=0.02963, ar2=32.11, br2=0.02965, ar3=15.53, br3=0.02677,
ar4=17.22, br4=0.02197;

float A_r (float y1,float y2,float y3,float y4)
{
    return pow((y1*pow(ar1,0.5)+y2*pow(ar2,0.5)+y3*pow(ar3,0.5)+y4*pow(ar4,0.5)),2);
}

float B_r (float y1,float y2,float y3,float y4)
{
    return y1*br1+y2*br2+y3*br3+y4*br4;
}

void vbarra_red(float P, float V, float T, float y1,float y2, float y3, float y4, float *n1, float *n2,
float *n3, float *n4)
{
    float a,b,c,d;
    float r,q,s,discrim,dum1 ,term1, r13, t;
    float x1,x2,x3;
    float x11=0, x22=0,x33=0;

    float nt;

//Cálculo do termo 'a' da Eq. do 3º grau
a=P*pow(T,0.5);

// Cálculo dos termos 'b','c','d' da Eq. do 3º grau
b=-R*pow(T,1.5);
c=A_r(y1,y2,y3,y4)-a*B_r(y1,y2,y3,y4)*B_r(y1,y2,y3,y4)+b*B_r(y1,y2,y3,y4);
d=-A_r(y1,y2,y3,y4)*B_r(y1,y2,y3,y4);

b /= a; c /= a; d /= a;

```

```

q = (3*c - (b*b))/9;
r = -(27*d) + b*(9*c - 2*(b*b));
r /= 54;

discrim = q*q*q + r*r;
if (discrim<0){
printf("\n\nExiste mais de um valor para o v_barra. Discriminate = %.20f\n\n", discrim);
}
x1 = 0; //A primeira raiz é sempre real.
term1 = (b/3.0);

if (discrim > 0) // uma real, duas imaginarias
{
// printf("\n\nO discriminante eh maior que zero");
s = r + sqrt(discrim);
s = (s < 0) ? -cbrt(-s) : cbrt(s);
t = r - sqrt(discrim);
t = (t < 0) ? -cbrt(-t) : cbrt(t);
x1 = -term1 + s + t;
term1 += (s + t)/2.0;
x33 = x22 = -term1; //parte real
term1 = sqrt(3.0)*(-t + s)/2;
x2 = term1;
x3 = -term1;
}

if (discrim == 0) // Todas as raizes sao reais.
{
printf("\n\nO discriminante eh igual a zero - Todas as raizes sao reais");
r13 = (r < 0) ? -cbrt(-r) : cbrt(r);
x1 = -term1 + 2.0*r13;
x3 = x2 = -(r13 + term1);
}

if(discrim < 0) //Todas as raizes sao reais e distintas.
{
printf("\n\nO discriminante eh menor que zero - Todas as raizes sao reais e distintas");
q = -q;
dum1 = q*q*q;
dum1 = acos(r/sqrt(dum1));
r13 = 2.0*sqrt(q);
x1 = -term1 + r13*cos(dum1/3.0);
x2 = -term1 + r13*cos((dum1 + 2.0*M_PI)/3.0);
x3 = -term1 + r13*cos((dum1 + 4.0*M_PI)/3.0);
}

nt=V/x1;
*n1=nt*y1;
*n2=nt*y2;

```

```

        *n3=nt*y3;
        *n4=nt*y4;
    }

float Pad_red (float V,float T, float n1, float n2, float n3, float n4)
{
    float nt,vb,y1,y2,y3,y4;

    nt=n1+n2+n3+n4;
    y1=n1/nt; y2=n2/nt; y3=n3/nt; y4=n4/nt;
    vb=V/nt;

    return (R*T/(vb-B_r(y1,y2,y3,y4)))
    A_r(y1,y2,y3,y4)/(vb*(vb+B_r(y1,y2,y3,y4))*pow(T,0.5));
}

float A_v (float y1,float y2,float y3,float y4)
{
    return pow((y1*pow(av1,0.5)+y2*pow(av2,0.5)+y3*pow(av3,0.5)+y4*pow(av4,0.5)),2);
}

float B_v (float y1,float y2,float y3,float y4)
{
    return y1*bv1+y2*bv2+y3*bv3+y4*bv4;
}

void vbarra_van(float P, float V, float T, float y1,float y2, float y3, float y4, float *n1, float
*n2, float *n3, float *n4)
{
    float a,b,c,d;
    float r,q,s,discrim,dum1 ,term1, r13, t;
    float x1,x2,x3;
    float x11=0, x22=0,x33=0;

    float R=0.08314, nt;

    //Cálculo do termo 'a' da Eq. do 3º grau
    a=P;

    // Cálculo dos termos 'b','c','d' da Eq. do 3º grau
    b=-B_v(y1,y2,y3,y4)*a-R*T;
    c=A_v(y1,y2,y3,y4);
    d=-A_v(y1,y2,y3,y4)*B_v(y1,y2,y3,y4);

    b /= a; c /= a; d /= a;

    q = (3*c - (b*b))/9;
    r = -(27*d) + b*(9*c - 2*(b*b));
    r /= 54;

```

```

discrim = q*q*q + r*r;
if (discrim<0){
printf("\n\nExiste mais de um valor para o v_barra. Discriminate = %.20f\n\n", discrim);
}
x1 = 0; //A primeira raiz é sempre real.
term1 = (b/3.0);

if (discrim > 0) // uma real, duas imaginarias
{
// printf("\n\nO discriminante eh maior que zero");
s = r + sqrt(discrim);
s = (s < 0) ? -cbrt(-s) : cbrt(s);
t = r - sqrt(discrim);
t = (t < 0) ? -cbrt(-t) : cbrt(t);
x1 = -term1 + s + t;
term1 += (s + t)/2.0;
x3 = x2 = -term1; //parte real
term1 = sqrt(3.0)*(-t + s)/2;
x2 = term1;
x3 = -term1;
}

if (discrim == 0) // Todas as raizes sao reais.
{
printf("\n\nO discriminante eh igual a zero - Todas as raizes sao reais");
r13 = (r < 0) ? -cbrt(-r) : cbrt(r);
x1 = -term1 + 2.0*r13;
x3 = x2 = -(r13 + term1);
}

if(discrim < 0) //Todas as raizes sao reais e distintas.
{
printf("\n\nO discriminante eh menor que zero - Todas as raizes sao reais e distintas");
q = -q;
dum1 = q*q*q;
dum1 = acos(r/sqrt(dum1));
r13 = 2.0*sqrt(q);
x1 = -term1 + r13*cos(dum1/3.0);
x2 = -term1 + r13*cos((dum1 + 2.0*M_PI)/3.0);
x3 = -term1 + r13*cos((dum1 + 4.0*M_PI)/3.0);
}

nt=V/x1;
*n1=nt*y1;
*n2=nt*y2;
*n3=nt*y3;
*n4=nt*y4;
}

```

```

float Pad_van (float V,float T, float n1, float n2, float n3, float n4)
{
    float nt,vb,y1,y2,y3,y4;

    nt=n1+n2+n3+n4;
    y1=n1/nt; y2=n2/nt; y3=n3/nt; y4=n4/nt;
    vb=V/nt;

    return (R*T/(vb-B_v(y1,y2,y3,y4))) - A_v(y1,y2,y3,y4)/pow(vb,2);
}

void main ()
{
    int n;
    do{
        system("cls");
        int i=0;
        float T=300,V=0.0574;
// printf("Digite o valor da temperatura de referencia T [K] (Considerando sempre a ambiente):
"); scanf("%f",&T);
// printf("Digite o valor do volume do cilindro [m3]: "); scanf("%f",&V);
        float
yf3,yf4,Pi,yi1,yi2,yi3,yi4,ni_v1=0,ni_v2=0,ni_v3=0,ni_v4=0,ni_r1=0,ni_r2=0,ni_r3=0,ni_r4=
0;
        printf("\n\tCondicoes Iniciais:\n");
        printf("\n\tO valor da temperatura sera considerado como ambiente, T = %.2f [K]\n", T);
        printf("\n\tO volume considerado do cilindo da mistura sera de: V = %.4f [m3] \n\n", V);
// printf("\n\n\tCALCULO dos Numeros de Mol's Inicial\n\n");
// getch();

        printf("Digite o valor da pressao ABSOLUTA inicial da mistura no cilindro Pi [bar]: ");
scanf("%f",&Pi);
        printf("Digite a fracao molar do CO2 de acordo com o cromatografo: ");
scanf("%f",&yi1);
        printf("Digite a fracao molar do CH4 de acordo com o cromatografo: ");
scanf("%f",&yi2);
        printf("Digite a fracao molar do N2 de acordo com o cromatografo: ");
scanf("%f",&yi3);
        printf("Digite a fracao molar do O2 de acordo com o cromatografo: ");
scanf("%f",&yi4);

        printf("\n\tPressao Inicial relativa da Mistura = %.2f [kp/cm2]\n\n", (Pi-1)*1.02);

        printf("\n Pressao Inicial (ABS) = %.2f [bar] corresponde a Pressao Inicial (Relativa) = %.2f
[kp/cm2];\n Lembrando que: [kp/cm2] = [kgf/cm2]\n\n yi_CO2 = %.2f ; yi_CH4 = %.2f \n\n",
Pi, (Pi-1)*1.02, yi1, yi2);

// Condicao para as fracoes molares finais de N2 e O2:
        yf3=yi3;
        yf4=yi4;

```

```

    vbarra_van(Pi,V,T,yi1,yi2,yi3,yi4,&ni_v1,&ni_v2,&ni_v3,&ni_v4);
//    printf("Numero de mols inicial pelo Método de Van der Waals")
//    printf("\n ni_v_CO2 = %.7f ni_v_CH4 = %.7f ni_v_N2 = %.7f ni_v_O2 = %.7f\n\n",
ni_v1,ni_v2,ni_v3,ni_v4);

    vbarra_red(Pi,V,T,yi1,yi2,yi3,yi4,&ni_r1,&ni_r2,&ni_r3,&ni_r4);
//    printf("Numero de mols inicial pelo Método de Redlich")
//    printf("\n ni_r_CO2 = %.7f ni_r_CH4 = %.7f ni_r_N2 = %.7f ni_r_O2 = %.7f\n\n",
ni_r1,ni_r2,ni_r3,ni_r4);

    float Pf,yf1,yf2,nf_r1=0,nf_r2=0,nf_r3=0,nf_r4=0, nf_v1=0,nf_v2=0,nf_v3=0,nf_v4=0;
//    printf("\n\n\tCALCULO dos Numeros de Mol's Final\n\n");
//    getch();

//    printf("\n\tExperiencias do dia 01/09 - 30 'porcento' de CO2 - Na Pratica: ?? [kp/cm2] de
CO2, \n ateh ?? [kp/cm2] complemento de CH4\n\tResultou em 80 de CH4 e 18 de CO2 by
Rafael Siqueira\n\n");

//    do{
//    printf("Digite o valor da pressao ABSOLUTA final da mistura desejada Pf [bar]: ");
scanf("%f",&Pf);
//    printf("Digite a fracao molar desejada para o CO2: "); scanf("%f",&yf1);

        Pf=9.53; // Pressao absoluta
        yf1=0.45; //CO2 - Esse percentual seria apenas para o CO2, ou para todo o inerte? -- Esta
dúvida se relaciona com o Beta também.
        yf2=1-(yf1+yf3+yf4);//CH4

        vbarra_van(Pf,V,T,yf1,yf2,yf3,yf4,&nf_v1,&nf_v2,&nf_v3,&nf_v4);
//    printf("Numero de mols final pelo Método de Van der Waals")
//    printf("\n nf_v_CO2 = %.7f nf_v_CH4 = %.7f nf_v_N2 = %.7f nf_v_O2 = %.7f\n\n",
nf_v1,nf_v2,nf_v3,nf_v4);

        vbarra_red(Pf,V,T,yf1,yf2,yf3,yf4,&nf_r1,&nf_r2,&nf_r3,&nf_r4);
//    printf("Numero de mols final pelo Método de Redlich")
//    printf("\n nf_r_CO2 = %.7f nf_r_CH4 = %.7f nf_r_N2 = %.7f nf_r_O2 = %.7f\n\n",
nf_r1,nf_r2,nf_r3,nf_r4);

//    getch();

        if (((Pi-1)*1.02)>=(((Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,nf_v3,nf_v4))
/2-1)*1.02)) {
                printf("\n\n\t#### Nao sera possivel atingir a proporcao desejada para esta
pressao final! ####\n\n");
        }

//}while(((Pi-1)*1.02)>=(((Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,
nf_v3,nf_v4))/2-1)*1.02));

```

```
printf("\n Pressao Final (ABS) = %.2f [bar] corresponde a Pressao Final (Relativa) = %.2f
[kp/cm2];\n Lembrando que: [kp/cm2] = [kgf/cm2]\n\n yf_CO2 = %.2f ; yf_CH4 = %.2f \n\n",
Pf, (Pf-1)*1.02, yf1, yf2);
```

```
printf("\n\n\tCALCULO da Pressao Adicional\n\n");
```

```
do{
printf("\nQual o gas escolhido para enchimento inicial? \n");
printf("Digite (1) p/ CO2 e (2) p/ CH4: "); scanf("%d",&i);
}while (i != 2 && i != 1);

if                                                                                                     (((Pi-
1)*1.02)>=((Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,nf_v3,nf_v4))
/2-1)*1.02)) {
printf("\n Nao sera possivel atingir a proporcao desejada para esta pressao final\n");
}
else {
if (i==1) {
// printf("\n Pressao relativa de enchimento inicial com o
CO2 = %.2f [bar] - Metodo Van der Waals", Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,nf_v3,nf_v4)-1);
// printf("\n Pressao relativa de enchimento inicial
com o CO2 = %.2f [bar] - Metodo Redlich\n\n", Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)-1);

printf("\n\n Primeiramente, encha Inicialmente
com CO2 = %.2f [kp/cm2] - Relativa - My metodo\n",
((Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,nf_v3,nf_v4))/2-1)*1.02);
printf("\n\n Em seguida, coloque CH4 ateh a
Pressao Relativa Final de = %.2f [kp/cm2] - My metodo\n", (Pf-1)*1.02);
printf("\n\n Que corresponde a pressao relativa
adicional de CH4 de = %.2f [kp/cm2]\n", (Pf -
(Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,nf_v3,nf_v4))/2)*1.02);
}
else {
printf("\n\n\n\n\n Primeiramente, encha
Inicialmente com CH4 = %.2f [kp/cm2] - Relativa - My metodo\n",
((Pad_red(V,T,ni_r1,nf_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,ni_v1,nf_v2,nf_v3,nf_v4))/2-1)*1.02);
printf("\n\n Em seguida, coloque CO2 ateh a
Pressao Relativa Final de = %.2f [kp/cm2] - My metodo\n", (Pf-1)*1.02);
printf("\n\n Que corresponde a pressao relativa
adicional de CO2 de = %.2f [kp/cm2]\n", (Pf -
(Pad_red(V,T,ni_r1,nf_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,ni_v1,nf_v2,nf_v3,nf_v4))/2)*1.02);
}
}

printf("\n\n\nQuer continuar? (sim(1)/nao(2)) "); scanf("%d", &n);
system("cls");
}while (n != 2); }
```

II) Código em C++ Para Mistura De Gases – Cilindro estando inicialmente no vácuo pleno:

```

#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<math.h>
#include <conio.h>

float T=300,V=0.0544, R=0.08314; //V=0.06371
float yf3=0.008,yf4=0.00; //float yf3=0.013,yf4=0.0026;
//Constantes de Van der Waals - (Tab.A-24) - 1-CO2; 2-CH4; 3-N2; 4-O2
float av1=3.647, bv1=0.0428, av2=2.293, bv2=0.0428, av3=1.366,      bv3=0.0386,
av4=1.369,      bv4=0.0317;
//Constantes de Redlich - (Tab.A-24) - 1-CO2; 2-CH4; 3-N2; 4-O2
float ar1=64.43, br1=0.02963, ar2=32.11, br2=0.02965, ar3=15.53, br3=0.02677,
ar4=17.22, br4=0.02197;

float A_r (float y1,float y2,float y3,float y4)
{
    return pow((y1*pow(ar1,0.5)+y2*pow(ar2,0.5)+y3*pow(ar3,0.5)+y4*pow(ar4,0.5)),2);
}

float B_r (float y1,float y2,float y3,float y4)
{
    return y1*br1+y2*br2+y3*br3+y4*br4;
}

void vbarra_red(float P, float V, float T, float y1,float y2, float y3, float y4, float *n1, float *n2,
float *n3, float *n4)
{
    float a,b,c,d;
    float r,q,s,discrim,dum1 ,term1, r13, t;
    float x1,x2,x3;
    float x11=0, x22=0,x33=0;

    float nt;

    /*      // Considerando que não é possível atingir o vaco pleno.
    if ((y2+y1)==1){
        y2-=0.015;
        y1-=0.015;
    }
    */

    //Cálculo do termo 'a' da Eq. do 3º grau
    a=P*pow(T,0.5);

    // Cálculo dos termos 'b','c','d' da Eq. do 3º grau
    b=-R*pow(T,1.5);
    c=A_r(y1,y2,y3,y4)-a*B_r(y1,y2,y3,y4)*B_r(y1,y2,y3,y4)+b*B_r(y1,y2,y3,y4);
    d=-A_r(y1,y2,y3,y4)*B_r(y1,y2,y3,y4);

```

```

b /= a; c /= a; d /= a;

q = (3*c - (b*b))/9;
r = -(27*d) + b*(9*c - 2*(b*b));
r /= 54;

discrim = q*q*q + r*r;
if (discrim<0){
printf("\n\nExiste mais de um valor para o v_barra. Discriminate = %.20f\n\n", discrim);
}
x1 = 0; //A primeira raiz é sempre real.
term1 = (b/3.0);

if (discrim > 0) // uma real, duas imaginarias
{
// printf("\n\nO discriminante eh maior que zero");
s = r + sqrt(discrim);
s = (s < 0) ? -cbrt(-s) : cbrt(s);
t = r - sqrt(discrim);
t = (t < 0) ? -cbrt(-t) : cbrt(t);
x1 = -term1 + s + t;
term1 += (s + t)/2.0;
x33 = x22 = -term1; //parte real
term1 = sqrt(3.0)*(-t + s)/2;
x2 = term1;
x3 = -term1;
}

if (discrim == 0) // Todas as raizes sao reais.
{
printf("\n\nO discriminante eh igual a zero - Todas as raizes sao reais");
r13 = (r < 0) ? -cbrt(-r) : cbrt(r);
x1 = -term1 + 2.0*r13;
x3 = x2 = -(r13 + term1);
}

if(discrim < 0) //Todas as raizes sao reais e distintas.
{
printf("\n\nO discriminante eh menor que zero - Todas as raizes sao reais e distintas");
q = -q;
dum1 = q*q*q;
dum1 = acos(r/sqrt(dum1));
r13 = 2.0*sqrt(q);
x1 = -term1 + r13*cos(dum1/3.0);
x2 = -term1 + r13*cos((dum1 + 2.0*M_PI)/3.0);
x3 = -term1 + r13*cos((dum1 + 4.0*M_PI)/3.0);
}

nt=V/x1;

```

```

        *n1=nt*y1;
        *n2=nt*y2;
        *n3=nt*y3;
        *n4=nt*y4;
//   printf("\n v_barra = %.5f \n\n", x1);
//   printf("\n nt = %.5f \n\n", nt);
//   printf("\n V = %.5f \n\n", V);
}

float Pad_red (float V,float T, float n1, float n2, float n3, float n4)
{
    float nt,vb,y1,y2,y3,y4;

    nt=n1+n2+n3+n4;
    y1=n1/nt; y2=n2/nt; y3=n3/nt; y4=n4/nt;
    vb=V/nt;

    return (R*T/(vb-B_r(y1,y2,y3,y4)))
A_r(y1,y2,y3,y4)/(vb*(vb+B_r(y1,y2,y3,y4))*pow(T,0.5));
}

float A_v (float y1,float y2,float y3,float y4)
{
    return pow((y1*pow(av1,0.5)+y2*pow(av2,0.5)+y3*pow(av3,0.5)+y4*pow(av4,0.5)),2);
}

float B_v (float y1,float y2,float y3,float y4)
{
    return y1*bv1+y2*bv2+y3*bv3+y4*bv4;
}

void vbarra_van(float P, float V, float T, float y1,float y2, float y3, float y4, float *n1, float
*n2, float *n3, float *n4)
{
    float a,b,c,d;
    float r,q,s,discrim,dum1 ,term1, r13, t;
    float x1,x2,x3;
    float x11=0, x22=0,x33=0;

    float R=0.08314, nt;

//Cálculo do termo 'a' da Eq. do 3º grau
a=P;

// Cálculo dos termos 'b','c','d' da Eq. do 3º grau
b=-B_v(y1,y2,y3,y4)*a-R*T;
c=A_v(y1,y2,y3,y4);

```

```

d=-A_v(y1,y2,y3,y4)*B_v(y1,y2,y3,y4);

b /= a; c /= a; d /= a;

q = (3*c - (b*b))/9;
r = -(27*d) + b*(9*c - 2*(b*b));
r /= 54;

discrim = q*q*q + r*r;
if (discrim<0){
printf("\n\nExiste mais de um valor para o v_barra. Discriminate = %.20f\n\n", discrim);
}
x1 = 0; //A primeira raiz é sempre real.
term1 = (b/3.0);

if (discrim > 0) // uma real, duas imaginarias
{
// printf("\n\nO discriminante eh maior que zero");
s = r + sqrt(discrim);
s = (s < 0) ? -cbrt(-s) : cbrt(s);
t = r - sqrt(discrim);
t = (t < 0) ? -cbrt(-t) : cbrt(t);
x1 = -term1 + s + t;
term1 += (s + t)/2.0;
x33 = x22 = -term1; //parte real
term1 = sqrt(3.0)*(-t + s)/2;
x2 = term1;
x3 = -term1;
}

if (discrim == 0) // Todas as raizes sao reais.
{
printf("\n\nO discriminante eh igual a zero - Todas as raizes sao reais");
r13 = (r < 0) ? -cbrt(-r) : cbrt(r);
x1 = -term1 + 2.0*r13;
x3 = x2 = -(r13 + term1);
}

if(discrim < 0) //Todas as raizes sao reais e distintas.
{
printf("\n\nO discriminante eh menor que zero - Todas as raizes sao reais e distintas");
q = -q;
dum1 = q*q*q;
dum1 = acos(r/sqrt(dum1));
r13 = 2.0*sqrt(q);
x1 = -term1 + r13*cos(dum1/3.0);
x2 = -term1 + r13*cos((dum1 + 2.0*M_PI)/3.0);
x3 = -term1 + r13*cos((dum1 + 4.0*M_PI)/3.0);
}

```

```

        nt=V/x1;
        *n1=nt*y1;
        *n2=nt*y2;
        *n3=nt*y3;
        *n4=nt*y4;
//   printf("\n v_barra = %.5f \n\n", x1);
//   printf("\n nt = %.5f \n\n", nt);
//   printf("\n V = %.5f \n\n", V);

}

float Pad_van (float V,float T, float n1, float n2, float n3, float n4)
{
    float nt,vb,y1,y2,y3,y4;

    nt=n1+n2+n3+n4;
    y1=n1/nt; y2=n2/nt; y3=n3/nt; y4=n4/nt;
    vb=V/nt;
//   printf("\n n1 = %.5f \n", n1);
//   printf("\n n2 = %.5f \n", n2);
//   printf("\n y2 = %.5f \n", y2);
//   printf("\n y1 = %.5f \n", y1);
//   printf("\n b_v = %.5f \n", A_v(y1,y2,y3,y4));

    return (R*T/(vb-B_v(y1,y2,y3,y4))) - A_v(y1,y2,y3,y4)/pow(vb,2);
}

void main ()
{
    int n;
    do{
        system("cls");
        int i=2;
        float yi1,yi2,yi3,yi4,ni_v1=0,ni_v2=0,ni_v3=0,ni_v4=0,ni_r1=0,ni_r2=0,ni_r3=0,ni_r4=0,
        Pf,yf1,yf2,nf_r1=0,nf_r2=0,nf_r3=0,nf_r4=0, nf_v1=0,nf_v2=0,nf_v3=0,nf_v4=0;
        printf("\n\tCondicoes Iniciais:\n");
        printf("\n\tO valor da temperatura sera considerado como ambiente, T = 300 (K)\n");
        printf("\n\tO volume considerado do cilindro da mistura sera de: V = 0.0544 (m3) \n\n");
        /*
            do{
                printf("\nQual o gas escolhido para enchimento inicial? \n");
                printf("Digite (1) p/ CO2 e (2) p/ CH4: "); scanf("%d",&i);
                }while (i != 2 && i != 1);
        */
        //   getch();
        //   printf("\nDigite o valor da pressao final da mistura no cilindro Pf (bar): "); scanf("%f",&Pf);
        //   printf("Digite a fracao molar do CO2 desejada: "); scanf("%f",&yf1);

```

```

Pf=9.53;
yf1=0.15;

//      printf("Digite a fracao molar do CH4 desejada: "); scanf("%f",&yi2);
yf2=1-(yf1+yf3+yf4)
printf("\n Pressao Final (ABS) = %.2f [bar] corresponde a Pressao Final (Relativa) = %.2f
[kp/cm2];\n Lembrando que: [kp/cm2] = [kgf/cm2]\n\n yf_CO2 = %.2f ; yf_CH4 = %.2f \n\n",
Pf, (Pf-1)*1.02, yf1, yf2);

vbarra_red(Pf,V,T,yf1,yf2,yf3,yf4,&nf_r1,&nf_r2,&nf_r3,&nf_r4);
//      printf("\n nf_v1 = %.7f nf_v2 = %.7f nf_v3 = %.7f nf_v4 = %.7f\n\n",
nf_r1,nf_r2,nf_r3,nf_r4);

vbarra_van(Pf,V,T,yf1,yf2,yf3,yf4,&nf_v1,&nf_v2,&nf_v3,&nf_v4);
//      printf("\n nf_r1 = %.7f nf_r2 = %.7f nf_r3 = %.7f nf_r4 = %.7f\n\n",
nf_v1,nf_v2,nf_v3,nf_v4);
do{
printf("\nQual o gas escolhido para enchimento inicial? \n");
printf("Digite (1) p/ CO2 e (2) p/ CH4: "); scanf("%d",&i);
}while (i != 2 && i != 1);
        if (i==1) {
//      printf("\n Pressao relativa de enchimento inicial com o
CO2 = %.2f [bar] - Metodo Van der Waals", Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,nf_v3,nf_v4)-1);
//      printf("\n Pressao relativa de enchimento inicial
com o CO2 = %.2f [bar] - Metodo Redlich\n\n", Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)-1);

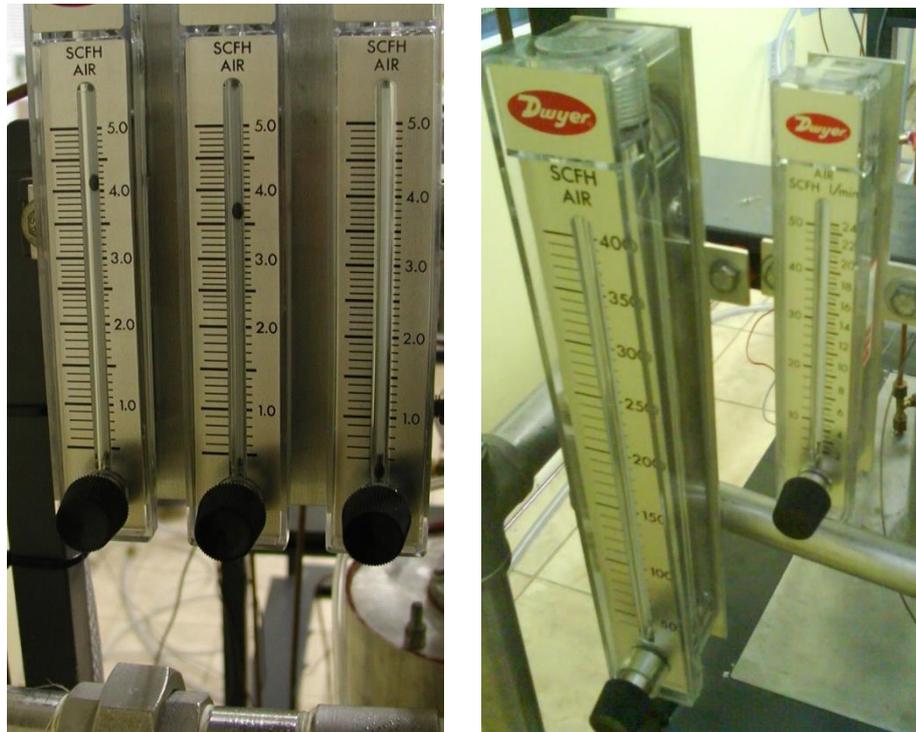
                printf("\n\n Primeiramente, encha Inicialmente
com CO2 = %.2f [kp/cm2] - Relativa - My metodo\n",
((Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,nf_v3,nf_v4))/2-1)*1.02);
                printf("\n\n Depois, coloque CH4 ateh a Pressao
Relativa Final de = %.2f [kp/cm2] - My metodo\n", (Pf-1)*1.02);
                printf("\n\n Que corresponde a pressao relativa
adicional de CH4 de = %.2f [kp/cm2]\n", (Pf -
(Pad_red(V,T,nf_r1,ni_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,nf_v1,ni_v2,nf_v3,nf_v4))/2)*1.02);
        }
        else {
                printf("\n\n\n\n\n Primeiramente, encha
Inicialmente com CH4 = %.2f [kp/cm2] - Relativa - My metodo\n",
((Pad_red(V,T,ni_r1,nf_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,ni_v1,nf_v2,nf_v3,nf_v4))/2-1)*1.02);
                printf("\n\n Depois, coloque CO2 ateh a Pressao
Relativa Final de = %.2f [kp/cm2] - My metodo\n", (Pf-1)*1.02);
                printf("\n\n Que corresponde a pressao relativa
adicional de CO2 de = %.2f [kp/cm2]\n", (Pf -
(Pad_red(V,T,ni_r1,nf_r2,nf_r3,nf_r4)+Pad_van(V,T,ni_v1,nf_v2,nf_v3,nf_v4))/2)*1.02);
        }

        printf("\n\n\nQuer continuar? (sim(1)/nao(2)) "); scanf("%d", &n);
        system("cls");
}while (n != 2);
}

```

ANEXO B**I) Fotos dos Componentes**

Figura 26 - Rotômetros de gás (esquerda) e Rotômetros de ar (direita)



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 27 – Analisador de quimiluminescência de NO_x

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 28 – Sistema de Desumidificação de Gases da Exaustão.



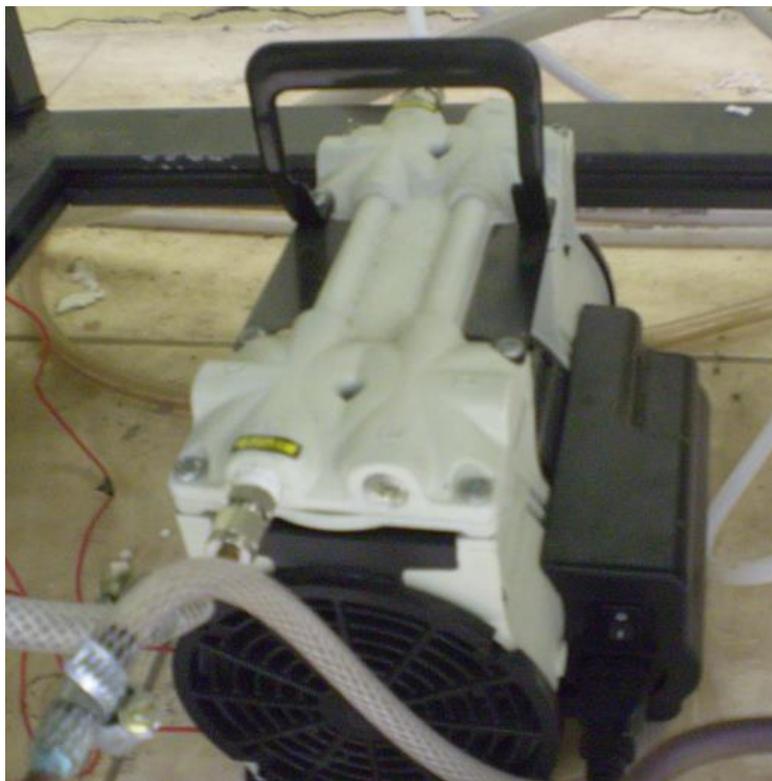
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 29 – Trocadores de Calor superior e inferior



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 30 – Bomba de Vácuo Sistema de Análise de Emissões 1



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 31 – Bomba de Vácuo Sistema de Análise de Emissões 2



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 32 – Esferas de Alumina



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 33 – Revestimento interno do tubo de quartzo com fibra cerâmica (Kaowool)



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 34 – Revestimento externo do tubo de quartzo com fio resistivo



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 35 – Revestimento externo do tubo de quartzo com fibra cerâmica (Kaowool)



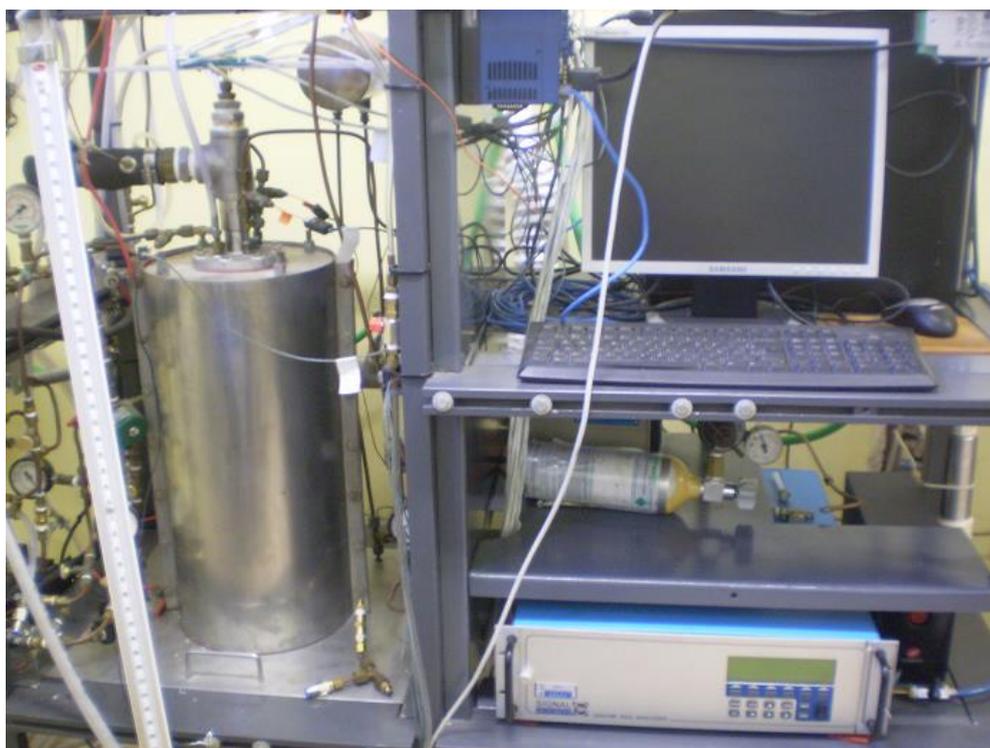
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 36 – Vista da montagem do queimador poroso na configuração QPFR



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 37 – Vista Geral da Bancada do QPFR



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 38 – Vista Geral da Bancada do QPFU com SILC



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 39 – Vista do QPFU com SILC sem revestimento de metal (suposição de perda de calor por vazamento)



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 40 – Vista do QPFU com SILC sem revestimento d fibra cerâmica (suposição de rachadura no reator)



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 41 – Vista interna do reator de concreto rachado (Identificação do vazamento)



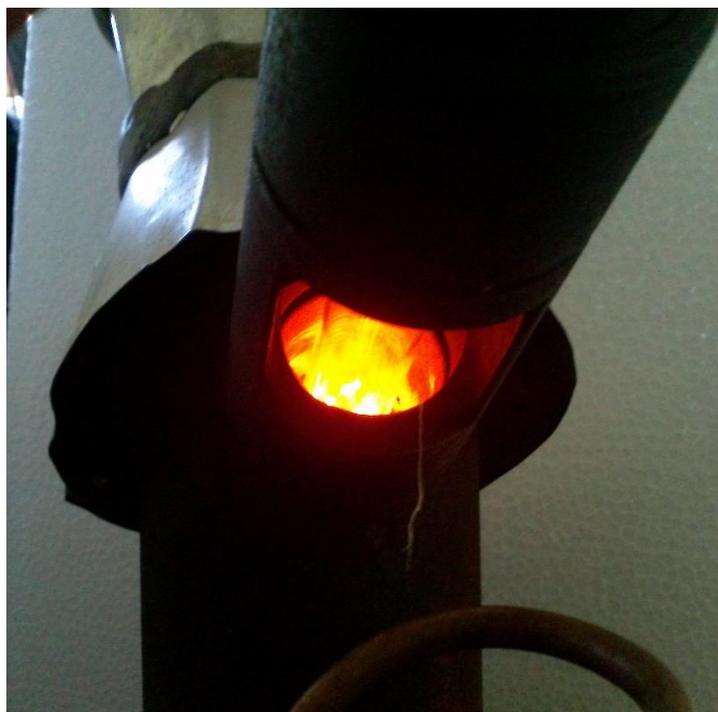
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 42 – Simulação do comportamento das esferas de alumina durante a combustão



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 43 – Simulação do da passagem da frente de chama do lança-chama para o leito poroso



Fonte: elaborado pelo autor.

II) Fotos dos Sistema de Enchimento dos cilindros

Figura 44 – Vista ampla do conjunto dos cilindros para obtenção das amostras do biogás



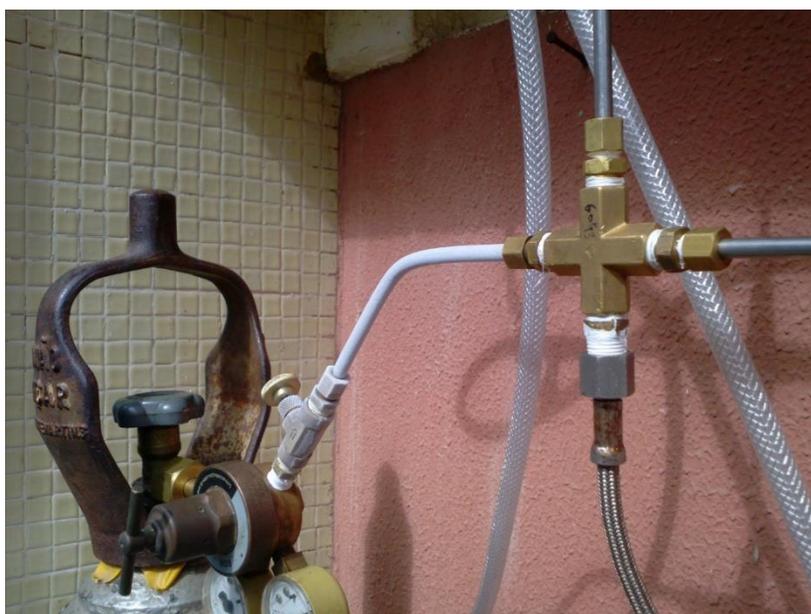
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 45 - Jogo de cruzetas de tubulações



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 46 – Abertura rápida do regulador de pressão (consequência)



Fonte: elaborado pelo autor.