

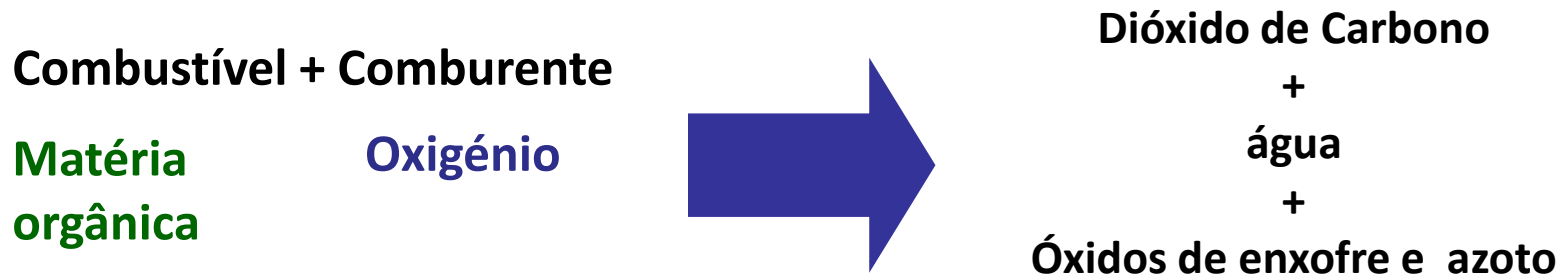
# Combustão



# Combustão

Método mais antigo de aproveitamento de energia contida na biomassa vegetal

Reacção química exotérmica de oxidação-redução entre duas ou mais substâncias, combustível e comburente



Esta reacção liberta calor para o meio → reacção exotérmica

**Comburente:** é a substância oxidante da combustão . Oxigénio do ar ( $O_2$ ) que se encontra numa proporção de 21% para 79 % de Azoto ( $N_2$ )

**Combustível:** substância redutora da combustão.

# Biomassa com combustível

## Fontes de Biomassa

**Resíduos:** indústria agro-alimentar e agro-pecuária (biogás de bovinos, suínos e aves), da agricultura (palha, poda, bagaços) e subprodutos florestais (poda, desrama, limpeza e abate), efluentes domésticos e resíduos sólidos urbanos;



**Produção dedicada:** consumo de matérias-primas completamente renováveis com minimização do impacto ambiental. Por exemplo, plantas do tipo *miscanthus*, cardo e cana, e árvores do tipo pinheiro, eucalipto, salgueiro ou choupo.



## **Vantagens da utilização biomassa**

- **É uma fonte de energia renovável e limpa**
- **Contribui positivamente para a economia**

## **Desvantagens da utilização biomassa**

- **Meios logísticos envolvidos na recolha e no transporte, o que pode aumentar o seu custo.**
- **Quantidades importantes de água**
- **Apresenta-se numa forma dispersa, tem uma densidade aparente baixa, além da sua apresentação em tamanho e forma ser variável que pode aumentar o custo de preparação do combustível.**
- **Problemas relacionados com a natureza das cinzas que podem causar incrustações e corrosão, resultante da presença de alcalinos como K, Na e elementos com Cl.**

## **Propriedades da biomassa como combustível**

**Humidade (intrínseca e extrínseca);**

**Massa volúmica;**

**Poder calorífico;**

**Composição elementar ;**

**Voláteis;**

**Cinzas;**

**Distribuição granulométrica;**

# Humidade

Humidade



Quantidade de água por unidade de massa de combustível.  
Pode ser expressa na base seca ou base húmida

A humidade da biomassa pode ser classificada em duas formas:

**Humidade intrínseca**

**Humidade extrínseca**

A **humidade intrínseca** corresponde à humidade presente no material sem a influência de efeitos meteorológicos, enquanto a **humidade extrínseca** é influenciada pelas condições meteorológicas e prevalece mesmo durante a recolha da biomassa.



## Água presente na biomassa

- **Água livre nas cavidades celulares (lumen) e espaços vazios é retirada por secagem**
- **Água absorvida nas paredes celulares : em equilíbrio com a humidade ambiente**

**madeira, resíduos florestais**


**humidade de equilíbrio 20%**

**palhas, materiais herbáceos**

**humidade de equilíbrio 10-12%**



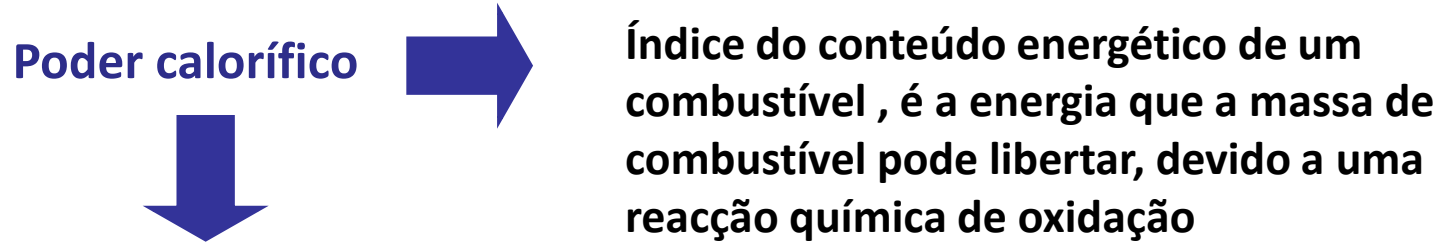
**A humidade da biomassa funciona como um sumidouro de energia e diminui a eficiência da combustão**



**Limita a economia e o raio de transporte da biomassa**

**A humidade que está sempre presente na biomassa e é libertada na fase de secagem, ou seja, no início da combustão, implica que parte do calor que é libertado durante as reacções químicas é absorvido pelo processo de evaporação. Por esse motivo, o poder calorífico inferior e superior (PCI e PCS) diminui à medida que o teor de humidade na biomassa aumenta**

## Poder calorífico



### Poder calorífico Superior:

Quantidade total de calor libertado na combustão completa de 1 kg de combustível quando o vapor de água originado na combustão está condensado e se contabiliza o calor desprendido na mudança de fase.

### Poder calorífico Inferior:

É o P.C.S. menos o calor latente de vaporização da quantidade de água presente no combustível

A energia química do combustível é dada pelo poder calorífico do combustível em unidades de energia (MJ, ou kcal) por quantidade de matéria (kg).



## Poder calorífico inferior

### Biomassa

### PCI (kcal/kg)

---

Lenha	20% H	3 692
	40%H	2 622
	60%H	1 553
Resíduos de serração		2 090
Resíduos florestais (estilhas)		1 750
Casca de arroz		3 000

---

## Massa volúmica

Massa volúmica  
(real e aparente)



para a biomassa, a densidade refere-se à massa por unidade de volume numa quantidade livre de água

**Massa volúmica aparente** – para a biomassa, a massa volúmica refere-se à massa por unidade de volume numa quantidade livre de água.

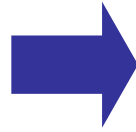
Os valores podem variar dos 200 kg/m<sup>3</sup> de resíduos da agricultura até aos 900 kg/m<sup>3</sup> para madeira sólida

**Massa volúmica real** corresponde ao volume real e **massa volúmica aparente** corresponde ao volume ocupado na prática.

Permite conhecer para futuros cálculos a massa transportada e armazenada por unidade de volume



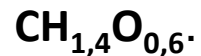
**Composição elementar**



**Conteúdo percentual em massa dos principais elementos que constituem a biomassa, numa base livre de cinzas**

**Os principais constituintes são carbono, hidrogénio, oxigénio e, numa fracção menor, azoto e enxofre.**

**A fórmula genérica de composição elementar da biomassa é dada por**




**O conhecimento deste parâmetro fornece informações quanto ao Poder calorífico da biomassa e os níveis de emissão de compostos de enxofre e azoto;**

**O conhecimento da composição de um combustível é importante para se poder determinar os parâmetros característicos estequiométricos de reacção de combustão e conhecer se existem substâncias que possam ter importância posterior em termos de contaminação ou nocividade dos produtos de reacção**

## Composição química da biomassa


Compostos orgânicos: extractivos, lenhina, celulose e hemiceluloses



	Cinzas	Extractivos	Lenhina	Celulose	Hemiceluloses
Madeira Folh.	< 1 %	2 %	20 %	39 %	35 %
Madeira Res.	1 %	3 %	28 %	41 %	24 %
Palha trigo	7 %	12 %	17 %	40 %	28 %
Palha arroz	16 %	18 %	12 %	30 %	25 %
Bagaço	2 %	18 %	19 %	34 %	29 %



**O poder calorífico é directamente proporcional ao teor de carbono :  
lenhina > celulose, hemiceluloses**

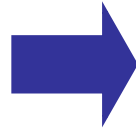


**Em geral o poder calorífico das diferentes biomassas não é muito  
diferente, embora cascas > madeira > palhas**

## Fórmulas químicas empíricas dos principais elementos constituintes da biomassa vegetal e a quantidade de carbono elementar na sua composição

	Fórmulas empíricas	Massa molecular	Carbono elementar
Glucanas	$(C_6H_{12}O_6)$	180	72
Xilanas	$(C_5H_{10}O_5)$	150	60
Lenhina	$(C_9H_{8,55}O_{2,73}(OCH_3)_{1,64})$	211	127
ácido oleico	$(C_{18}H_{34}O_2)$	282	216
$\beta$ -sitosterol	$(C_{29}H_{50}O)$	414	348
ácido gálgico	$(C_7H_{12}O_6)$	192	84
ácido elágico	$(C_{14}H_6O_8)$	302	196
cineol	$(C_{10}H_{18}O)$	174	140

**Quantidade de matéria volátil**



**Expressa a facilidade de queima de um combustível**

**É a matéria da biomassa que, quando aquecida ( $T=[400^{\circ};500]$  °C), se liberta na forma de gases voláteis e partículas sólidas carbonáceas.**

**É responsável pela formação de alcatrões na fornalha/gaseificador, dependendo das condições de operação.**

**A quantidade de matéria volátil pode ir do 10% aos 80%, dependendo do tipo de biomassa.**



## Materiais inorgânicos

- Os componentes inorgânicos variam muito entre substratos e condições de crescimento (local e tratamentos)
- A composição mineral varia entre espécies e entre componentes biomássicos (por exemplo, teor de sílica)

Madeira	< 1%
Cascas	> 5%
Palhas	> 10 %

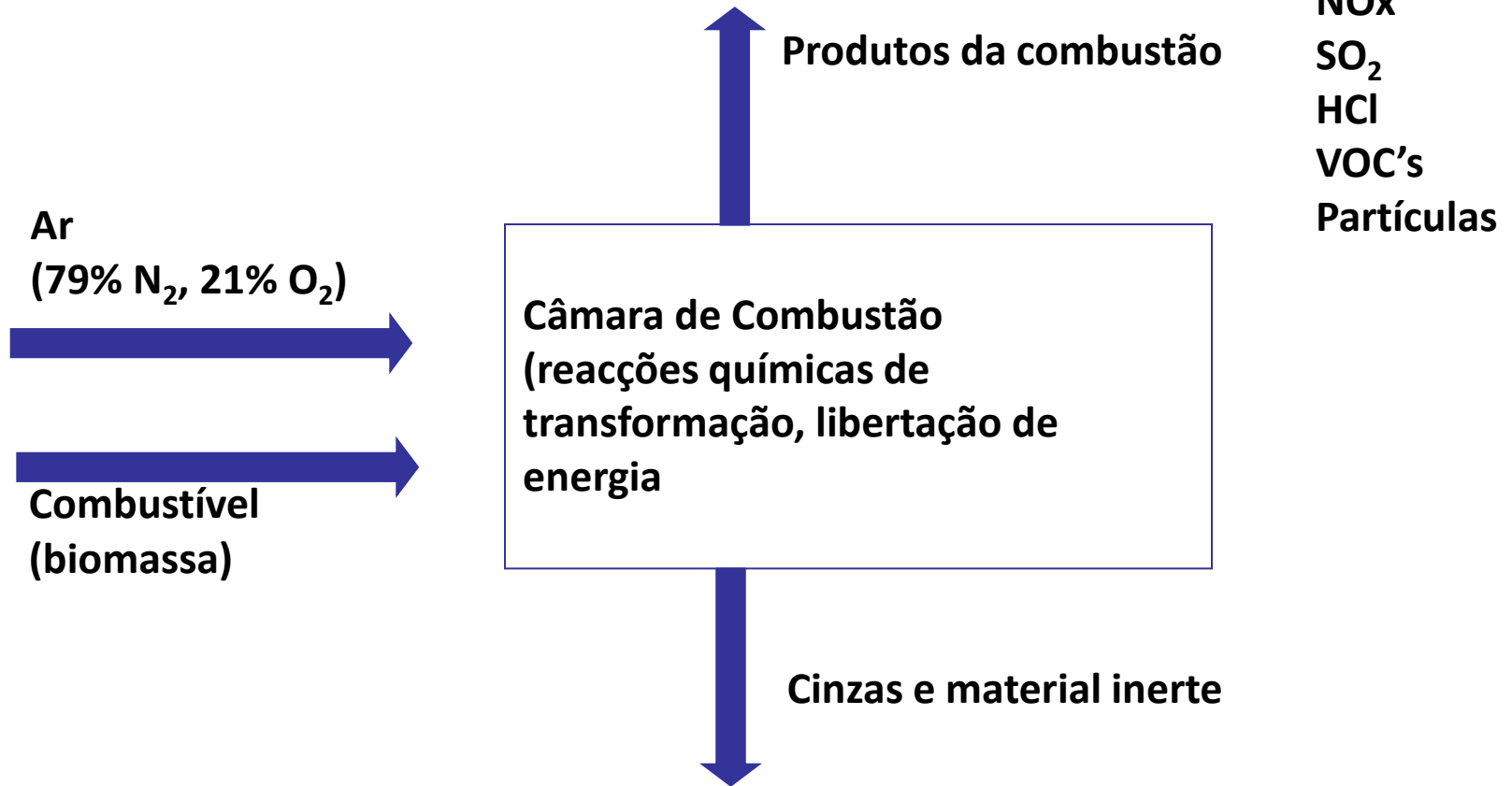


**Os compostos inorgânicos funcionam como um sumidouro de energia (sílica) ou como catalizadores (compostos iônicos)**



**As cinzas causam problemas no funcionamento do processo e equipamento**

# Balanço de massa num processo de combustão





## Balanço de energia

Cada substância contém uma certa quantidade de energia interna (química). Os locais de armazenamento desta energia - **ligações dentro da substância**.

As ligações podem conter muita ou pouca energia

Numa reacção química, os reagentes (com sua própria quantidade de energia interna) mudam para produtos (que têm outro conteúdo de energia interna).

**Durante a reacção química há mudança de energia.**

## Balanço de energia

Quando uma reacção se processa com libertação de energia, os produtos apresentam um valor de energia interna inferior ao dos reagentes,

A diferença entre a energia interna dos reagentes e produtos, é chamada 'Energia da reacção',  $\Delta H$ .

$$\Delta H = \text{Energia final} - \text{Energia inicial}$$

No caso de libertação de energia, **reacção é exotérmica** ( $-\Delta H$ )

No caso de necessidade de energia, **reacção é endotérmica** ( $+\Delta H$ )

Reacção de combustão da biomassa com oxigénio (são duas substâncias com bastante energia interna) formam-se os produtos água e dióxido de carbono, duas substâncias com pouca energia interna

Durante esta reacção, houve perda de energia química ou interna, esta energia liberta-se de outra forma

# Estequiometria da combustão

## Comburente

### Ar para a combustão

#### Análise do ar:

O <sub>2</sub>	20,99%
N <sub>2</sub>	78,03%
Ar	0,94%
CO <sub>2</sub>	0,03%
H <sub>2</sub> , He, Ne, Kr, Xe	0,01%

Conhecendo a composição do combustível e com base na estequiometria da reacção, calcula-se o ar necessário para a queima do combustível.

**Oxigénio teórico:** Número de moles de O<sub>2</sub> necessário para queimar todo o combustível existente na alimentação, admitindo que a combustão é completa.

**Ar teórico:** Quantidade de ar que contém o oxigénio teórico.

**Excesso de ar:** Quantidade de ar que excede o ar teórico.

## Estequiometria da combustão

A oxidação estequiométrica dá-se com a quantidade de oxigénio necessária

Exemplo:

Combustão estequiométrica de metano em oxigénio

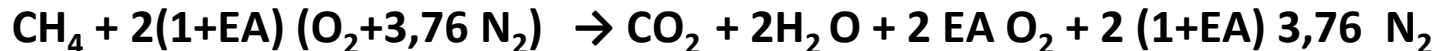


1 mol de metano + 2 moles de O<sub>2</sub> geram 1 mol de CO<sub>2</sub> e 2 moles de H<sub>2</sub>O

Combustão estequiométrica de metano em ar



Combustão com excesso de ar (EA)



Em condições ideais os produtos resultantes da combustão incluem o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O, em forma de vapor) e azoto (N<sub>2</sub>)

## Combustão da biomassa

A combustão de um sólido ocorre através de uma sequência de fases em paralelo ou de forma sequencial :

Fase de aquecimento e secagem

Volatilização ou pirólise (ocorre na ausência de  $O_2$ )

Combustão dos voláteis

Combustão do carbonizado



## Fase de aquecimento e secagem

A biomassa começa por perder o seu teor em humidade, utilizando a energia térmica libertada por outros dos seus componentes.

Ocorre uma subida de temperatura e há libertação de voláteis e de água.

O aquecimento e a secagem da biomassa **são processos endotérmicos** controlados pela transferência de calor e massa dependendo, por isso, de variáveis tais como a temperatura e a dimensão das partículas.

Existe uma relação inversamente proporcional entre a humidade da biomassa e o seu Poder Calorífico Inferior (PCI), *i.e.*, quanto maior a percentagem de humidade, logo menor será o seu PCI.

## **Volatilização ou pirólise**

**Quando a temperatura da biomassa é suficientemente elevada, cerca de **190-500°C**, inicia-se a fase da pirólise ou volatilização (ou seja libertação da matéria volátil que está presente no combustível sólido) na ausência de ar, na qual ocorre a decomposição das estruturas poliméricas do material lenhocelulósico numa vasta gama de compostos.**

**Decomposição térmica na ausência de oxigénio, resultando um resíduo carbonoso, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, hidrocarbonetos, compostos orgânicos, etc.;**

**Cerca de 75% a 90% da matéria volátil é produzida na forma de vapor, na forma gasosa ou de hidrocarbonetos condensáveis (alcatrões).**

**A libertação de voláteis impede que o oxigénio externo penetre no interior da partícula, e conseqüentemente a volatilização seja também referida como o estágio de pirólise que consiste na libertação de voláteis na ausência de oxidante.**

## Volatilização ou pirólise

A fase da pirólise começa com a quebra de ligações químicas dos principais componentes da matéria seca da biomassa (celulose, hemicelulose e lenhina).

A hemicelulose é o componente que apresenta uma maior reactividade iniciando a sua pirólise quando a temperatura varia entre os 200-260°C.

De seguida, a celulose inicia a pirólise quando a temperatura se encontra na gama dos 200-400°C.

A lenhina é dos três componentes o que possui uma estrutura molecular mais complexa e uma menor reactividade e por isso a sua pirólise encontra-se entre os 280-500°C.

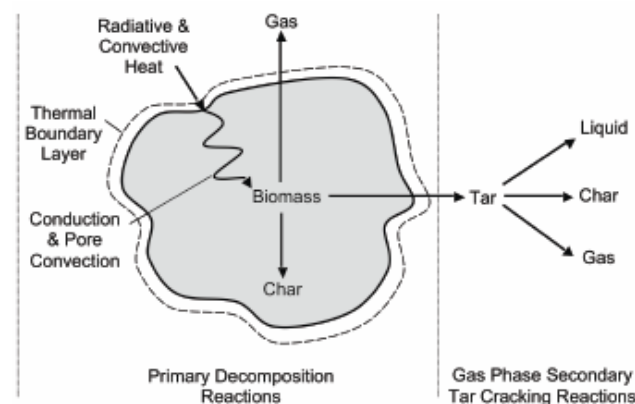


Figure 4.6 Pyrolysis of a biomass particle



## Fase endotérmica da pirólise

*Biomassa + calor*  $\longrightarrow$  *alcatrões + gases + carbonizado*

Os gases libertados na fase da pirólise são

$H_2O$ ,

Óxidos de carbono ( $CO_2$  e  $CO$ ),

$H_2$

**Hidrocarbonetos** de cadeia curta ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ) incluindo moléculas de massa molecular elevada que condensam à temperatura ambiente (alcatrões).

O **carbonizado** é a matriz sólida que resulta do processo decomposição térmica da partícula carbonácea, sendo a sua estrutura e composição, função do tipo de material original e da fase de pirólise.

O **carbonizado** é o produto sólido constituído por cinzas e um elevado teor de carbono (> 75% em massa)

A etapa **exotérmica**

decomposição termoquímica da biomassa em presença de oxigénio e de vapor de água.

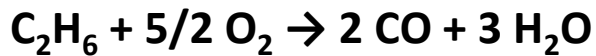
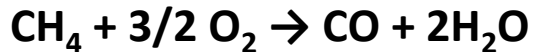
Num processo de combustão estes gases podem representar cerca de 70 % do poder calorífico associado à biomassa



**A combustão do monóxido de carbono e do hidrogénio**

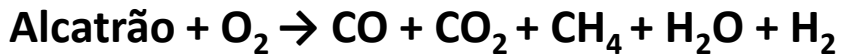


A combustão primária dos **hidrocarbonetos de cadeia curta** ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) origina gases de combustão incompleta que por sua vez sofrem oxidação secundária originando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  caso haja excesso de  $\text{O}_2$ .

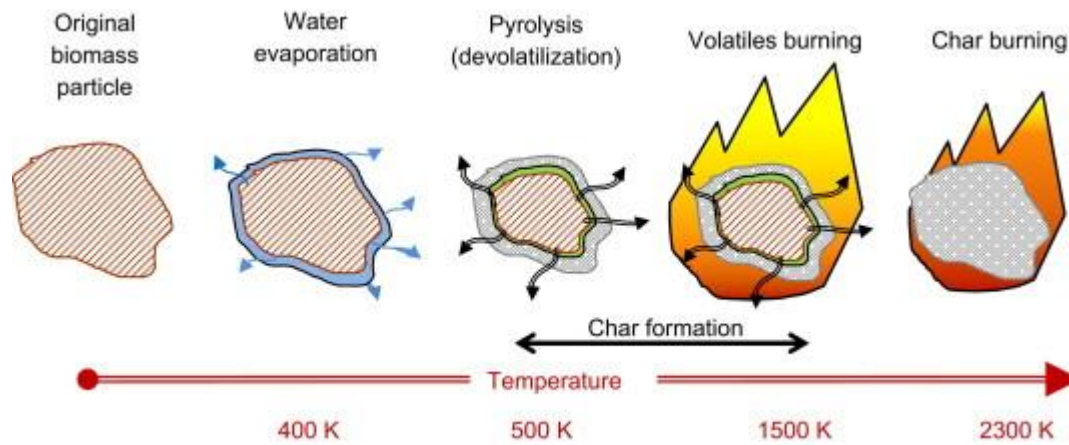


Combustão do **resíduo carbonoso** essencialmente composto por carbono e cinzas.

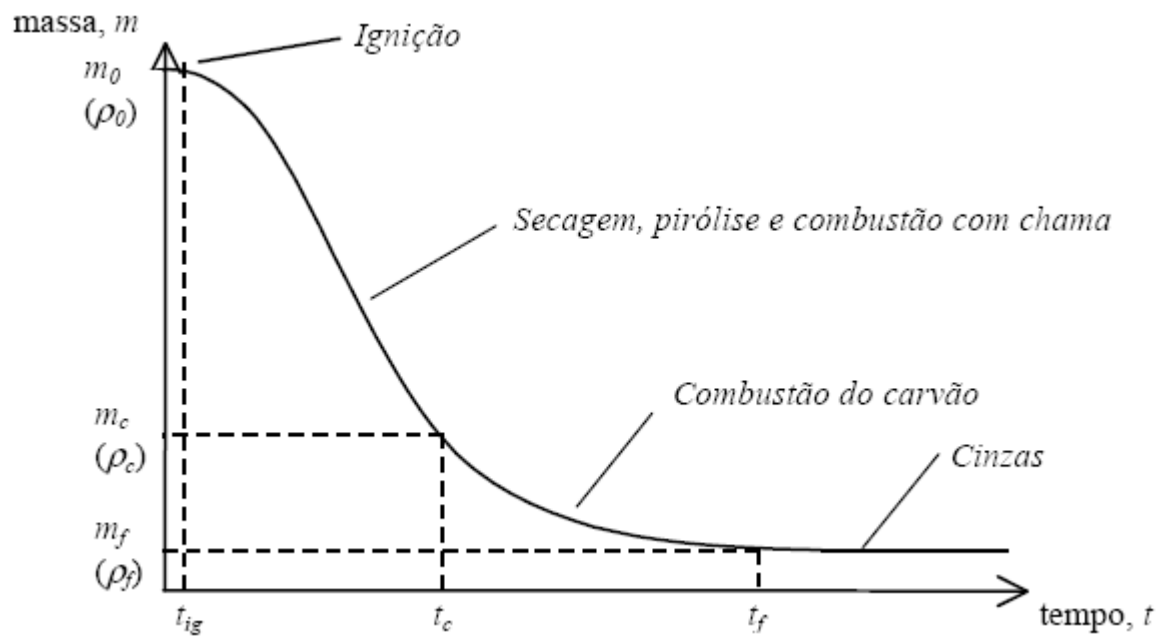
Os hidrocarbonetos de elevada massa molecular (alcatrões) quando se encontram num ambiente de combustão são fracturados, ocorrendo libertação de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e de hidrocarbonetos de cadeia curta.



O  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  são oxidados dando origem a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  enquanto que os hidrocarbonetos de cadeia curta oxidam dando origem a  $\text{CO}$  sendo este oxidado



Piriou B., Vaitilingom G., Veyssière, B., Cuq B., Rouau X. (2013) Potential direct use of solid biomass in internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science 39 :169-188



**Perda de massa em função do tempo durante a combustão de madeira**

## **Combustão e ambiente**

**À medida que a combustão prossegue, através das diversas etapas do processo, são libertados poluentes**

**Um bom controlo do processo pode eliminá-los, antes de estes serem emitidos para o ambiente.**

**A emissão de poluentes atmosféricos durante a combustão da biomassa são essencialmente devidos, a:**

**1) emissão de poluentes resultantes de combustão incompleta, cujos índices de emissão encontram-se fortemente dependentes do sistema de queima (equipamento e processo)**

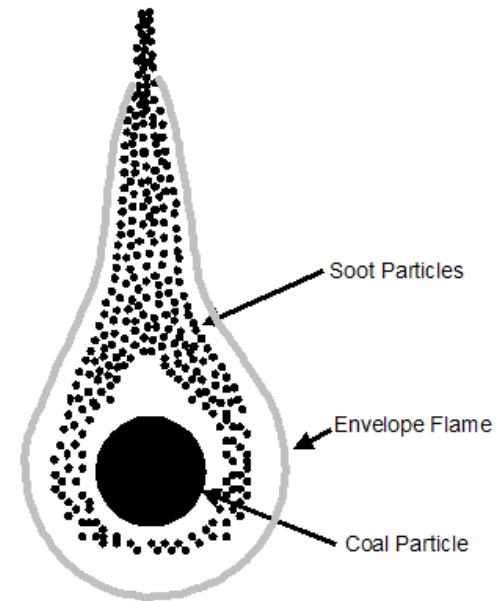
**2) emissão de poluentes cuja formação e emissão dependem, da quantidade dos respectivos elementos precursores presente no combustível utilizado.**

## Poluentes resultantes de combustão incompleta

A combustão incompleta é a principal causa da formação de partículas de fuligem, sendo estas compostas essencialmente por carbono

Incluem-se ainda o CO, hidrocarbonetos, voláteis condensados, aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos, entre outros.

A formação destes poluentes resulta da baixa temperatura de combustão, ou seja, da escassa mistura combustível/ar e ainda, do curto tempo de residência na câmara de combustão



Formação de fuligem a partir de uma partícula de carvão (Fletcher et al. 1997)

A fuligem forma-se também em condições ricas de combustão, em que há uma maior probabilidade de colisão entre hidrocarbonetos (provenientes da pirólise) provocando a sua aglomeração do que oxidarem e originarem CO ou CO<sub>2</sub>.

## **Emissão de poluentes relacionados com a composição da biomassa**

**De entre as emissões libertadas na combustão da biomassa destacam-se os compostos de azoto ( $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ), os óxidos de enxofre (sobretudo o  $\text{SO}_2$ ), gases ácidos, como por exemplo  $\text{HCl}$ , e metais pesados, tais como  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$**

**Os óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) servem para designar o conjunto formado pelo óxido de azoto ( $\text{NO}$ ) e pelo dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ), e estes podem ser formado a partir da oxidação do azoto molecular existente no ar de combustão ou da oxidação do azoto molecular existente no combustível.**

**No caso do enxofre e dos metais pesados, face ao baixo teor existente na biomassa, as emissões existentes são na maioria dos casos insignificantes mas, poder-se-ão tornar importantes caso se utilize biomassa proveniente de madeiras pintadas ou tratadas**



## Produção de cinzas

- **As partículas de cinza cujo tamanho está compreendido entre 1  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  são produzidas pela fusão de compostos minerais na superfície das partículas em combustão**
- **As partículas com tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$  são formadas através da vaporização e posterior condensação de uma pequena porção de compostos minerais.**

**Os principais elementos presentes nas cinzas da biomassa são Si, Ca, Mg, Na e P, estando presentes na biomassa na forma de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_6$ ,....)**

a corrosão do equipamento e a formação de incrustações

# GASIFICAÇÃO

## Objectivo:

Produção de gases que podem ser usados como combustível ou como gás de síntese para a produção de vários produtos químicos:

Na gasificação ocorrerem os seguintes processos:

**Desvolatilização** por acção térmica, formando-se voláteis e resíduo carbonoso.

Os voláteis são constituídos por:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , fenóis, alcatrões e alguns hidrocarbonetos leves.

**Gasificação** do resíduo carbonoso em presença de oxigénio e/ou vapor de água, formando-se um gás de síntese, cujos principais constituintes são :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ .

## Tipos de produtos:

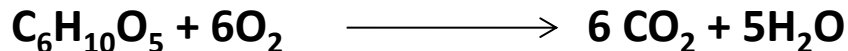
Produtos gasosos (essencialmente  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ )

Resíduo carbonoso

Líquidos condensáveis e alcatrão.

## Gasificação /Combustão

### Combustão:

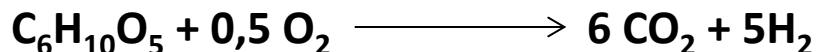


Os produtos resultantes são essencialmente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$

Libertação de maior quantidade de calor (17,5 MJ/kg)

A combustão converte a energia química de um resíduo sólido em calor

### Gasificação:



Os produtos resultantes são essencialmente:  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , mas também  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$

Libertação de menor quantidade de calor (1,85 MJ/kg)

A gasificação converte o potencial energético de um combustível sólido num gás combustível, que pode ser posteriormente queimado, libertando sob a forma de calor e energia química contida no gás.



## Fases da gasificação

### 1ª fase: Secagem

Resíduos húmidos + calor → Resíduos secos + vapor (água)

### 2ª fase: Pirólise/desvolatilização

Resíduos + calor → resíduo carbonoso + gases

gases: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>,

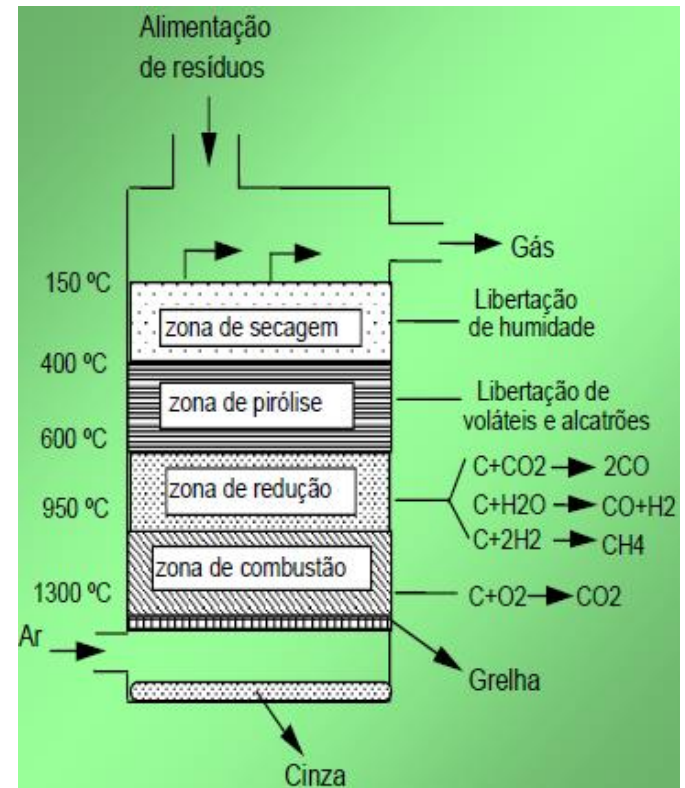
hidrocarbonetos,

outros compostos orgânicos, etc.

### 3ª fase: gasificação

Carbono + vapor de água + calor → CO + H<sub>2</sub>

Carbono + CO<sub>2</sub> + calor → 2CO



## Equipamentos de combustão de biomassa

### Principais equipamentos de combustão:

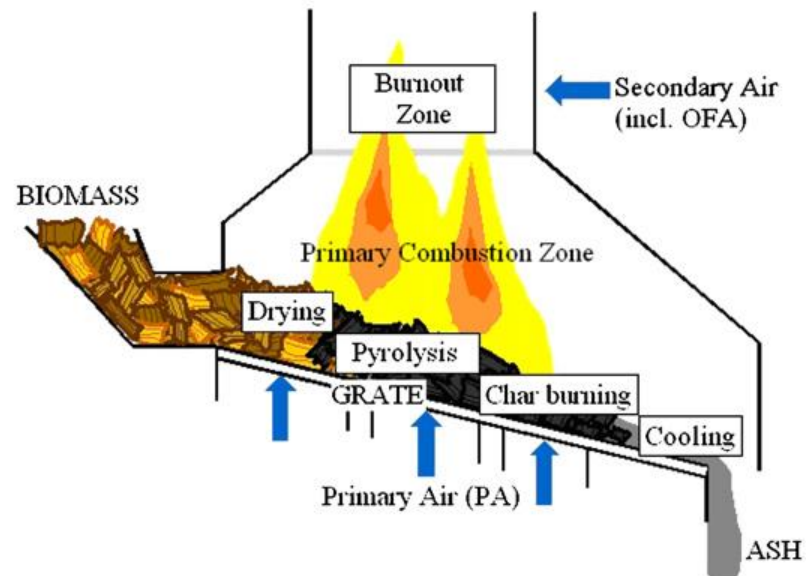
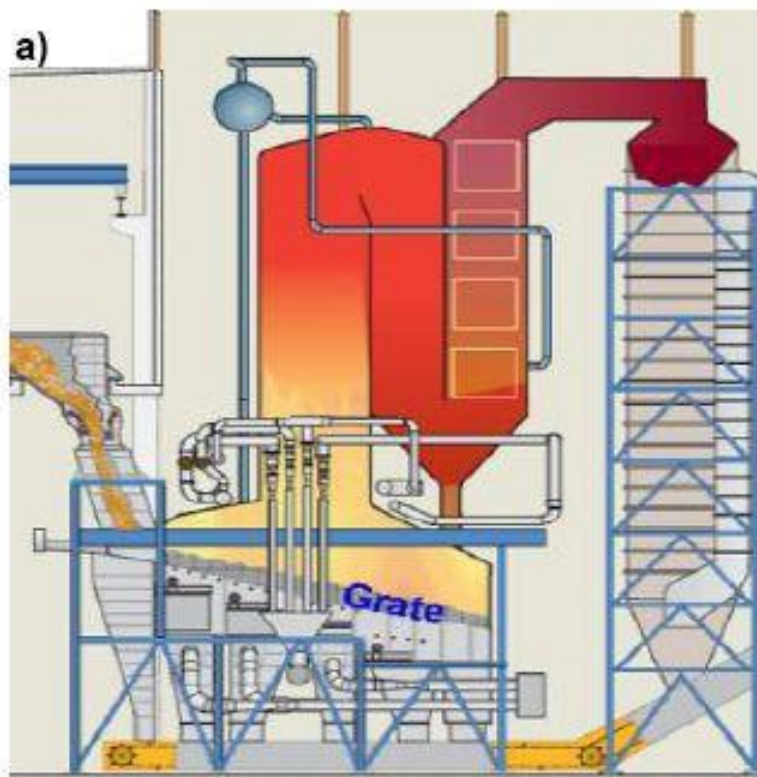
Fornos;

Caldeiras;

Incineradoras.

Os **fornos** são usados em múltiplas aplicações industriais, por exemplo, em processos de fabrico e tratamento térmico de materiais, tais como o aço, alumínio, vidro, materiais cerâmicos, cimento, em processos de secagem, etc.

As **caldeiras** produzem vapor de água, utilizado para produção de energia eléctrica, aquecimento de água e processos industriais.



**Reactor grelha (a) e representação esquemática do fornecimento de ar e das diversas zonas de combustão (b)**

## **Combustão em leito fluidizado**

**Actualmente, a combustão em leito fluidizado (LF) representa um dos sistemas mais usados para queima de biomassa.**

**Para além de ser uma tecnologia eficiente, é considerada limpa, dado que permite minimizar as emissões de alguns poluentes, nomeadamente NOx e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), possibilitando ainda a redução da colmatação dos permutadores por cinzas fundidas e dos problemas associados às escórias e às incrustações.**

**Existem restrições no que diz respeito à utilização de combustíveis com elevado teor em cinzas, dado que, na gama de temperaturas do funcionamento do leito fluidizado, as cinzas com elevado teor de compostos alcalinos poderão formar compostos com baixo teor de fusão.**

**Esta tecnologia é baseada num forno cilíndrico vertical, contendo um leito composto por partículas sólidas inertes, como areia, alumina ou sílica.**

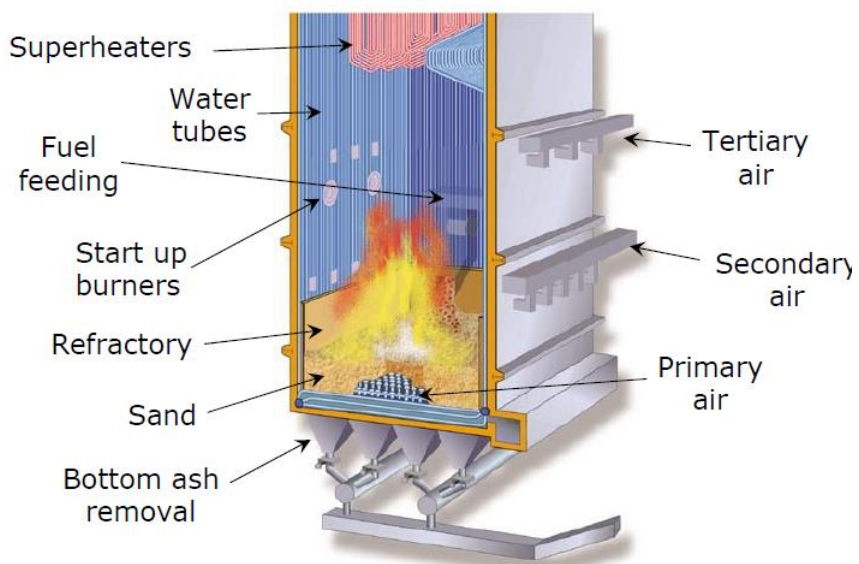
**O ar necessário para a combustão é injectado no fundo do forno e bombeado com grande velocidade através do leito, promovendo a agitação e consequentemente a sua fluidização (partículas em suspensão em constante agitação), passando o leito a comportar-se como um líquido.**

**Existem diferentes projectos de fornos de leito fluidizado, que se diferenciam pelo movimento do leito: **fornos de leito borbulhante ou circulante.****

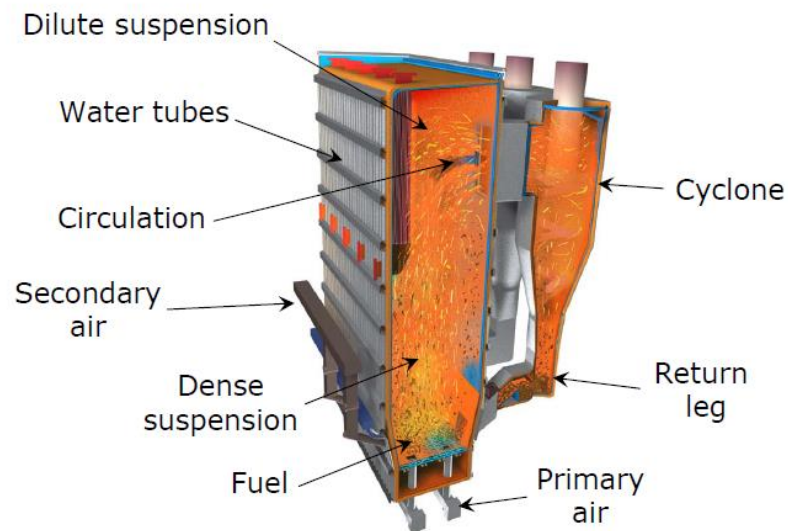


Nos fornos de **leito borbulhante**, a velocidade do ar injectado é tal que apenas borbulha o leito e o mantém em suspensão, enquanto nos de leito circulante, devido a velocidades mais elevadas, as partículas do leito são dispersas em todo o seu volume e mantidas em constante circulação

Caldeira com combustão em leito fluidizado borbulhante



Caldeira com combustão em leito fluidizado circulante



Em qualquer dos casos, há a necessidade de resíduos de dimensões bastante pequenas e tamanho uniforme, aproximadamente 80 mm para os de leito circulante e 300 mm para os de leito borbulhante