

# *Máquinas Térmicas I*

## *Combustíveis e combustão*

*por*

*Christian Strobel*

*“Bart vou lhe contar como são as mulheres... as  
mulheres são como uma geladeira, elas tem  
2 metros de altura e fazem gelo  
- Homer J. Simpson*

### **1. Introdução**

É fácil perceber a relevância que o estudo dos combustíveis e suas reações de combustão têm no estudo da engenharia. As máquinas térmicas, construídas para converter calor em trabalho mecânico, utilizam um combustível para produzir este calor. Em aplicações do cotidiano, este combustível pode ser, por exemplo, gasolina, álcool e gás natural. Estes combustíveis, combinados com o ar atmosférico e submetidos a condições de temperatura e pressão propícias, entram em combustão liberando grande quantidade de calor. Atualmente, existe a preocupação crescente com a poluição gerada por estes combustíveis e com o efeito estufa, iniciando a discussão sobre o aquecimento global. Fala-se muito hoje sobre desenvolvimento sustentável. Para um desenvolvimento sustentável, é necessário que as fontes renováveis de energia representem uma parcela cada vez maior na matriz energética nacional. O desenvolvimento sustentável prevê o uso racional dos recursos naturais de forma que uma geração futura não seja prejudicada pela escassez de recursos causada pela geração atual. Sustentável é o desenvolvimento que não consome os recursos necessários para o futuro. Dentro deste contexto está inserido o álcool combustível e o biodiesel como uma fonte renovável de energia. Conhecer como ocorre a combustão dos combustíveis é fundamental para a geração de tecnologia na área de combustíveis e

sistemas térmicos. Minimizar os efeitos da poluição também é fundamental, pois grande parte dos produtos de combustão são neurotóxicos e tóxicos para o ambiente, desta forma, analisar os processos de combustão permite que uma parcela menor destes poluentes seja jogada na atmosfera.

Desta forma, é extremamente importante para o engenheiro conhecer qual o poder calorífico de combustíveis, qual a relação ar/combustível necessária para uma combustão completa e qual a taxa de emissão de poluentes na atmosfera.

A combustão é a reação de oxidação do combustível com o comburente, também chamado de oxidante. O oxigênio é um oxidante, mas não está sozinho na atmosfera.

### 1.1. O ar como oxidante

O ar é um comburente natural, pois possui oxigênio em sua composição. Porém, ele não está sozinho na atmosfera. Considerando a baixa troposfera, até 11 km de altitude, a tabela 1 mostra a composição, em percentuais de volume e massa, para o ar atmosférico.

**Tabela 1:** Composição do ar seco, troposfera baixa (até 11 km)

<b>Componente</b>	<b>% por volume</b>	<b>% por massa</b>
Nitrogênio	78,09	75,51
Oxigênio	20,95	23,15
Argônio	0,93	1,28
Dióxido de Carbono	$2,73 \cdot 10^{-2}$	$4,60 \cdot 10^{-2}$
Neônio	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Hélio	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^{-5}$
Metano	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-5}$
Criptônio	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$
Monóxido de Carbono	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$
Óxidos Nitrosos	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$
Hidrogênio	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-6}$
Ozônio	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-6}$
Xenônio	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$
Dióxido de Nitrogênio	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-7}$
Iodo	$2,00 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$
Radônio	$6,00 \cdot 10^{-18}$	$5,00 \cdot 10^{-17}$

Agregando ao Nitrogênio os “outros” elementos, a composição do ar seco simplificada para a baixa troposfera, até 11 km de altitude, pode ser expressa pelas proporções mostradas na tabela 2.

**Tabela 2:** Composição simplificada do ar seco, troposfera baixa (até 11 km)

Elemento	% em Volume	% em Massa	M elemento (kg/kmol)	M substância corrigida (kg/kmol)	Mols
O <sub>2</sub>	20,95	23,15	15,9994	31,9988	1,00
N <sub>2</sub>	79,05	76,85	14,0067	28,1610	3,76

Desta forma, a composição estequiométrica do ar é escrita como: (O<sub>2</sub> + 3,76 N<sub>2</sub>).

## 2. Considerações sobre os combustíveis

Os principais combustíveis possuem estrutura química semelhante aos hidrocarbonetos Alcanos, ou seja, possuem uma fórmula química: C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>.

A octanagem é a propriedade de um combustível de resistir à compressão sem entrar em auto-ignição. Uma alta octanagem, como a da gasolina Podium, permite maiores níveis de performance (torque, potência e economia) em veículos de alto desempenho devido ao crescimento do rendimento térmico. O Álcool hidratado, ou Etanol, é misturado à gasolina pura para aumentar a octanagem do combustível.

**Tabela 3:** Principais combustíveis

Nome	Fórmula Química e/ou composição química
Metano	CH <sub>4</sub>
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
Álcool Anidro ou Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ou CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
Álcool Hidratado	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 4% Umidade
GN (Compagás, % volume)	89% CH <sub>4</sub> , 6% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 1,8% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 1% C <sub>4</sub> , 1,5% CO <sub>2</sub> , 0,7% N <sub>2</sub>
Gasolina pura	Cadeias que variam de pentano ao dodecano. 85,5% C e 14,5% H (% massa)
Gasolina (Gasohol)	Gasolina pura com 20% a 25% de etanol para aumento de octanagem
Diesel	86,3% C; 12,47% H; 0,4% O e 0,83% S

## 2.1. Propriedades físicas dos hidrocarbonetos alcanos:

- Praticamente insolúveis em água;
- São menos densos que a água;
- Pontos de fusão e ebulição geralmente aumentam com a massa molecular e com o comprimento da cadeia carbônica principal;
- Nas CNTP, do CH<sub>4</sub> até C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, os combustíveis são gasosos, do C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> até C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> eles são líquidos e do C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> em diante eles são sólidos.

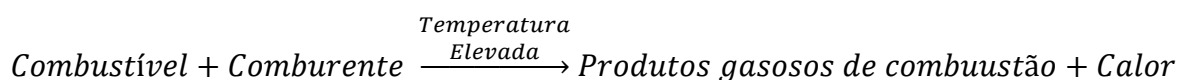
## 2.2. Reações de combustão

Encontramos na composição elementar dos combustíveis sólidos e líquidos: carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio, cinzas e umidade, conforme ilustra a tabela 4.

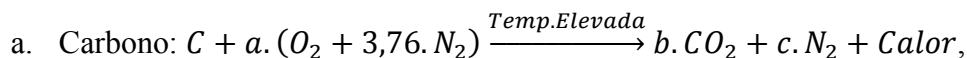
**Tabela 4:** Composição de combustíveis

C, H <sub>2</sub> , S	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Z	H <sub>2</sub> O
Substâncias Combustíveis	Comburente	Inerte	Cinzas (óxidos e impurezas)	Umidade

Reação genérica de combustão:

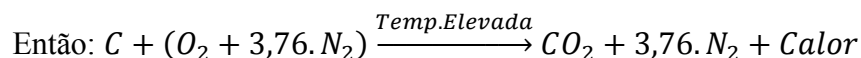


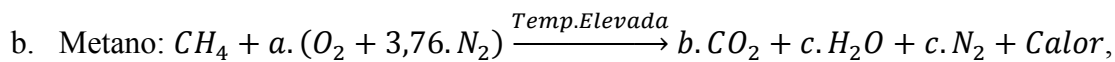
Exemplos:



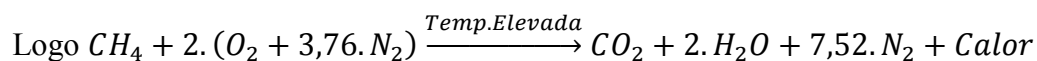
onde

$$a = 1, b = 1, c = 3,76.$$





Balanço estequiométrico		
C	$b = 1$	$b = 1$
H	$4 = 2.c$	$c = 2$
O	$2.a = 2.b + c \quad \therefore \quad 2.a = 2.1 + 2$	$a = 2$
N	$3,76.2.a = 2.d$	$d = 7,52$



### 2.3. Reações intermediárias

Durante o processo de combustão existe uma grande quantidade de reações intermediárias. Nestas reações são formados produtos intermediários que servem de reagentes nas etapas posteriores. Caso esta cadeia de processos seja interrompida, diz-se que a queima é incompleta.

#### 2.3.1. Queima incompleta

Sempre ocorre na prática e forma C,  $C_nH_m$ ,  $H_2$ , CO,  $SO_n$  e outros produtos não desejáveis (tóxicos, neurotóxicos, poluentes, etc).

#### 2.3.2. Chama

É a região onde ocorre a reação de combustão. A parte visível é aquela onde o comprimento de onda gerado pelo calor está na parte visível do espectro.

#### 2.3.3. Mistura pobre

Ocorre quando muito oxigênio for fornecido (excesso de ar). Desta forma, o fogo é oxidante. O resultado é uma chama que tende a ser curta, clara e limpa. O excesso de

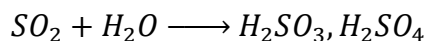
oxigênio não toma parte do processo, por exemplo, se quatro átomos de oxigênio (ao invés de 2) são misturados com um átomo de carbono, dois átomos de oxigênio vão sobrar. (Exemplo:  $C + 2.O_2 \rightarrow CO_2 + O_2 + CALOR$  )

#### 2.3.4. Mistura rica

Se muito combustível (ou oxigênio insuficiente) for fornecido, dizemos que a mistura é rica e que o fogo é redutor. O resultado é uma chama longa e com muita fumaça.

#### 2.3.5. Inconvenientes da presença de enxofre (S) no combustível

O  $SO_2$  resultante da queima do enxofre forma ácido nos gases resultantes:



que quando estão a menos de  $160^\circ C$  condensam e causam corrosão na caldeira. Evita-se o ataque corrosivo dimensionando a caldeira para operar a uma temperatura acima de  $160^\circ C$ , ou protegendo a parede com o uso de materiais mais resistentes nas partes mais frias.

O  $SO_2$  é poluente e tóxico, sendo necessária a sua remoção dos gases de combustão antes da emissão para a atmosfera, a fim de não ultrapassar os limites permitidos pela legislação. Essa remoção é feita através de equipamentos denominados “Lavadora de gases”.

#### 2.3.6. Inconvenientes do nitrogênio

O Nitrogênio é inerte, e não participa da reação. Porém, quando ocorre em altas temperaturas, acima de  $1600^\circ C$ , pode formar óxidos nitrosos ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$  ou genericamente  $NO_x$ ). Estes compostos podem originar “chuvas ácidas”, devido à reação química com a umidade do ar, de maneira semelhante ao que ocorre com o  $SO_2$ . Em caldeiras, a formação de  $NO_x$  é muito pequena, pois a temperatura média não ultrapassa os  $1350^\circ C$ .

O nitrogênio absorve parte do calor, portanto a energia do calor é distribuída entre uma grande quantidade de nitrogênio e produtos da combustão. O que quer dizer que resulta em uma temperatura de chama muito mais baixa, quando se usa ar ao invés de oxigênio puro.

### 2.3.7. Inconvenientes da presença de cinzas no combustível

As cinzas são compostas por diversos óxidos e outras impurezas, e são inertes. Os mais comuns são a sílica ( $\text{SiO}_2$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . As cinzas tem os inconvenientes de:

- a. Agregar ao combustível maior custo de transporte e armazenagem;
- b. Reduzir o poder calorífico do combustível;
- c. Aderir à grelha de caldeiras, por possuir baixo ponto de fusão, reduzindo a passagem de ar e diminuindo o rendimento da combustão;
- d. Aderir aos tubos próximos à fornalha, dificultando a troca de calor e reduzindo a vida útil destes tubos;
- e. Reduzir a eficiência de combustão quando a fusão das cinzas ocorre sobre o combustível.

### 2.3.8. Inconvenientes da presença de umidade no combustível

Os problemas da presença de umidade no combustível são (a) a evidente redução no poder calorífico do combustível e (b) a redução na temperatura de combustão devido ao alto calor específico e calor latente de vaporização da água, levando a dificuldades na combustão e redução na eficiência da mesma.

A umidade no combustível pode possuir diversas causas e soluções, a saber:

- a. Pode ser acidental, causada pela incidência de chuvas ou alagamentos sobre o combustível. Esta umidade é eliminada por ventilação forçada em tempo seco ou em estufa a temperatura próxima a  $50^\circ\text{C}$ .
- b. Pode ser higroscópica, incorporada ao combustível devido a umidade relativa do ar. É de difícil separação, ocorrendo apenas na queima ou por secagem a temperaturas acima de  $110^\circ\text{C}$ ;
- c. Pode ser de constituição, quando combinada com sais na forma de água de cristalização. Permanece com os sais após a queima.

## 2.4. Propriedades genéricas dos combustíveis

Algumas propriedades importantes de combustíveis são apresentadas a seguir. Algumas são abordadas com maior atenção em tópicos posteriores.

- a. Poder Calorífico Superior (PCS): Energia total liberada por um combustível;
- b. Poder Calorífico Inferior (PCI): Energia útil liberada por um combustível, descontando as perdas devido à evaporação da água contida no combustível;
- c. Temperatura de fulgor: é a menor temperatura na qual um combustível libera vapores em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. Porém, o ponto de fulgor não é suficiente para manter um processo de combustão. Através do ponto de fulgor que se distinguem os líquidos combustíveis dos líquidos inflamáveis. Não deve ser confundido com o ponto de inflamação, a qual não requer uma fonte de ignição.
- d. Líquidos inflamáveis: quando o fluido possui ponto de fulgor abaixo de  $70^{\circ}\text{C}$ . Quando o combustível possui ponto de fulgor abaixo de  $37,7^{\circ}\text{C}$ , ele é classificado como líquido combustível CLASSE I, e quando ele possui ponto de fulgor entre  $37,7^{\circ}\text{C}$  e  $70^{\circ}\text{C}$ , ele é classificado como líquido combustível CLASSE II.
- e. Líquido combustível: quando o ponto de fulgor é acima de  $70^{\circ}\text{C}$ . Ele é classificado como líquido combustível CLASSE III.
- f. Ponto de inflamação: é a temperatura mínima na qual ocorre a combustão, independente de uma fonte de ignição. O simples contato do combustível com o comburente, a esta temperatura, já é suficiente para manter a reação. Também é conhecida como ponto de autoignição, ou de ignição espontânea.
- g. Peso específico do combustível;
- h. Granulometria (média e distribuição dos tamanhos de grãos) para combustíveis sólidos;
- i. Viscosidade;
- j. Ponto de fluidez: temperatura na qual o combustível começa a fluir, podendo então ser bombeado e transportado em tubulações;
- k. Temperatura de fusão das cinzas;



1. Composição química: fração volumétrica ou mássica de Carbono, Hidrogênio, Enxofre, Oxigênio, Cinzas e Umidade no combustível.

### 3. Elementos químicos

Nos processos de combustão, tanto para o cálculo do PCI, como para o cálculo do volume de emissões ou da relação Ar / Combustível, é preciso conhecer a massa molar e o volume molar de alguns constituintes. A tabela 5 mostra as características dos principais elementos envolvidos no processo de combustão.

**Tabela 5:** Massa Molar e Volume Molar de alguns elementos e substâncias químicas.

Elemento / Substância	Sigla	Massa molar (kg/kmol)	Volume molar (Nm <sup>3</sup> /kmol)*
CARBONO	C	12,0110	≈ 0,00
HIDROGÊNIO	H	1,0079	22,40
OXIGÊNIO	O	15,9994	22,39
NITROGÊNIO	N	14,0067	22,40
ENXOFRE	S	32,0600	≈ 0
DIÓXIDO DE CARBONO	CO <sub>2</sub>	44,0098	22,26
ÁGUA	H <sub>2</sub> O	18,0152	22,40
DIÓXIDO DE ENXOFRE	SO <sub>2</sub>	64,0588	21,89
MONÓXIDO DE CARBONO	CO	28,0104	22,40

\* Nm<sup>3</sup> = m<sup>3</sup> nas CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão: 0°C e 1 atm (101,325 kPa).

Utiliza-se o volume molar dos gases perfeitos, que possui valor de 22,4 Nm<sup>3</sup>/kmol para todos os componentes dos produtos de combustão, pois além de muito próximos, os gases de combustão possuem comportamento muito semelhante ao de gases ideais.

### 4. Relação Ar / Combustível

#### 4.1. Composição de combustíveis

A composição de num combustível pode ser escrita de três formas: na base de trabalho, onde constam as frações de cinzas (A) e de umidade (W), na base seca, onde a umidade (W) é desconsiderada, e finalmente na base combustível, onde as cinzas (A) e umidade (W) são desconsideradas. Muitas vezes é útil realizar uma análise do combustível na base seca

ou na base combustível. A massa de trabalho de um combustível é normalmente dada pela seguinte expressão:

$$C^t + H^t + O^t + N^t + S^t + A^t + W^t = 100\%$$

Onde A é o teor de cinzas e W é o teor de umidade do combustível.

Assim, temos:

Composição de trabalho:  $m^t = C^t + H^t + O^t + N^t + S^t + A^t + W^t = 1$  (100%)

Composição seca:  $m^s = C^s + H^s + O^s + N^s + S^s + A^s = 1$  (100%)

Composição combustível:  $m^c = C^c + H^c + O^c + N^c + S^c = 1$  (100%)

Para realizar conversões, utiliza-se os coeficientes fornecidos na Tabela 6.

**Tabela 6:** Conversão de bases de trabalho, combustível e seca.

MASSA FORNECIDA	COEFICIENTES PARA RECÁLCULO DA MASSA		
	DE TRABALHO	COMBUSTÍVEL	SECA
DE TRABALHO	1	$k = \frac{100}{100 - (A^t + W^t)}$	$k = \frac{100}{100 - W^t}$
COMBUSTÍVEL	$k = \frac{100 - (A^t + W^t)}{100}$	1	$k = \frac{100 - A^s}{100}$
SECA	$k = \frac{100 - W^t}{100}$	$k = \frac{100}{100 - A^s}$	1

## 4.2. Ar teórico ou estequiométrico

Quantidade de ar necessária e suficiente para fornecer O<sub>2</sub> na quantidade estequiométrica para reagir com todo o combustível. Sempre é feita na base de trabalho.

### 4.2.1. Relação Ar/Combustível com fórmula química definida (líquidos/sólidos)

Quando a fórmula química é bem definida, tem-se:

$$\frac{A}{C} = \frac{n_{O_2} \cdot M_{O_2} + n_{N_2} \cdot M_{N_2}}{n_C \cdot M_C + n_H \cdot M_H + \dots} \left[ \frac{kg_{ar}}{kg_{comb}} \right]$$

reagir com todo o combustível. Sempre é feita na base de trabalho.

#### 4.2.2. Relação Emissão CO<sub>2</sub>/Combustível com fórmula química definida (líq./sól.)

Quando a fórmula química é bem definida, tem-se:

$$\frac{E_{CO_2}}{C} = \frac{n_{CO_2} \cdot M_{CO_2}}{n_C \cdot M_C} \left[ \frac{kg_{CO_2}}{kg_{comb}} \right]$$

#### 4.2.3. Relação Ar/Combustível sem fórmula química definida (líquidos/sólidos)

Para verificar o volume de ar teoricamente necessário para a queima de 1kg de combustível, em misturas onde não se sabe a estrutura molecular do combustível, e sim o percentual em massa de cada um na mistura, calcula-se da seguinte forma:

$$\frac{O_2}{C} = \frac{n_{O_2} \cdot M_{O_2}}{n_C \cdot M_C} \cdot C(fr) + \frac{n_{O_2} \cdot M_{O_2}}{n_H \cdot M_H} \cdot H(fr) + \frac{n_{O_2} \cdot M_{O_2}}{n_S \cdot M_S} \cdot S(fr) \left[ \frac{kg_{O_2}}{kg_{COMB}} \right]$$

Sabendo que é necessário 1 mol de O<sub>2</sub> para um mol de C para gerar CO<sub>2</sub>, 1 mol de O<sub>2</sub> necessita de 4 mols de H para formar 2 mols de H<sub>2</sub>O, e 1 mol de O<sub>2</sub> necessita de 1 mol de enxofre (S) para formar um mol de SO<sub>2</sub>, tem-se:

$$\frac{O_2}{C} = 2,664 \cdot C_{fr} + 7,937 \cdot H_{fr} + 0,998 \cdot S_{fr}$$

Se no combustível existe oxigênio próprio, então a necessidade de combustível diminui,

$$\frac{O_2}{C} = 2,664 \cdot C_{fr} + 7,937 \cdot H_{fr} + 0,998 \cdot (S_{fr} - O_{fr})$$

Em cálculos de combustão considera-se que o ar é constituído de 20,95% de oxigênio, em volume. Assim, realizando uma correção adequada, tem-se

$$\frac{A}{C} = \frac{100 \cdot \rho_{ar}}{20,95 \cdot \rho_{O_2}} [2,664 \cdot C_{fr} + 7,937 \cdot H_{fr} + 0,998 \cdot (S_{fr} - 1 \cdot O_{fr})] \left[ \frac{kg_{ar}}{kg_{comb}} \right]$$

Como a massa específica é calculada por

$$\rho = \frac{PM}{RT} \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$$

e tendo em vista as pressões, temperaturas e a constante universal ser a mesma, chega-se a:

$$L_0 = \frac{A}{C} = 0,1149 \cdot C^t + 0,3448 \cdot H^t + 0,0431 \cdot (S^t - O^t) \left[ \frac{kg_{ar}}{kg_{comb}} \right]$$

Onde os componentes são percentuais (0 a 100%) na base mássica de trabalho.

#### 4.2.4. Volume de ar teórico

O volume de ar teórico é a relação ar combustível escrito de outra forma: volume de ar para dada massa de combustível, tendo em vista que é mais usual ou mais prático conhecermos o volume de ar. Para tanto, utiliza-se a massa específica do ar para dada pressão e temperatura (em Kelvin):

$$\rho_{ar} = \frac{PM}{RT} \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$$

Desta forma, o volume de ar teórico é dado por:

$$V_{ar}^t = \frac{(A/C)_t}{\rho_{ar}}$$

#### 4.2.5. Excesso de ar ( $\alpha$ )

Para haver combustão quase que completa, precisa-se fornecer ar em excesso. Isto decorre da mistura A/C ser dificilmente homogênea, isto é difícil de ser conseguida na prática. A velocidade, as condições de temperatura e pressão e o tamanho das moléculas de combustível também influenciam na qualidade da queima. Pode ser obtido dividindo a relação A/C efetiva ou real pela relação A/C estequiométrica ou teórica.

$$\alpha = \left( \frac{A/C_{ef}}{A/C_{estequiométrica}} \right)$$

#### 4.2.6. Volume de ar Efetivo

O volume de ar efetivo é dado por:

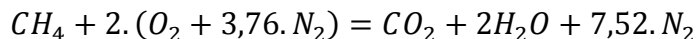
$$V_{ar}^E = \alpha \cdot V_{ar}^t$$

#### 4.2.7. Relação Ar/Combustível sem fórmula química definida (gases)

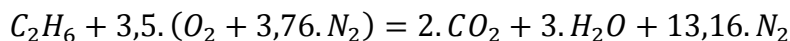
Quando se utiliza como combustível gás natural (GNV), gases liquefeitos de petróleo (GLP) ou outros combustíveis gasosos, geralmente a fórmula química de um componente do combustível gasoso pode ser escrita na forma  $C_m H_n O_r$ , onde  $n$ ,  $m$  e  $r$  são coeficientes numéricos (valores inteiros). Por exemplo, para o etano  $C_2H_6$ , tem-se  $m=2$ ,  $n=6$ ,  $r=0$ ; para o dióxido do carbono  $CO_2$ , tem-se  $m=1$ ,  $n=0$ ,  $r=2$ . Além de hidrocarbonetos o combustível gasoso pode ter na sua composição gases incombustíveis: nitrogênio ( $N_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Em pequenas quantidades pode conter ainda gás sulfúrico ( $H_2S$ ), que é combustível. Designando a parte volumétrica de um componente do combustível gasoso pela sua fórmula química, para todo o combustível gasoso podemos escrever:

$$\sum C_m H_n O_r + CO_2 + H_2S + N_2 = 1$$

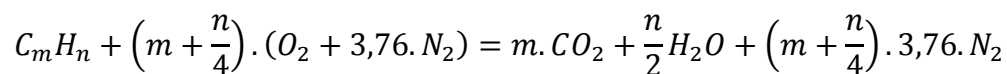
Para calcular a quantidade do ar estequiométrico para a combustão do combustível gasoso, deve-se lembrar que os componentes  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  (nitrogênio, dióxido de carbono e vapor de água) são componentes incombustíveis, pois eles não participam de reações de combustão. A combustão do metano ( $CH_4$ ), por exemplo, ocorre pela seguinte reação:



Para o etano ( $C_2H_6$ ), tem-se:

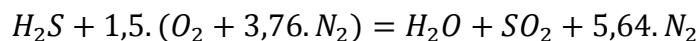


Em geral, as reações de hidrocarbonetos gasosos ( $C_m H_n$ ) podem ser expressas por:

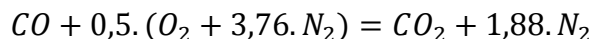


As outras reações de combustão são mostradas a seguir.

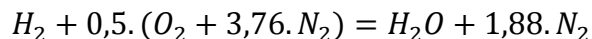
Para o gás sulfúrico, 1 mol de combustível requer 1,5 mols de oxigênio:



Para o monóxido de carbono, 1 mol de combustível requer 0,5 mols de oxigênio:



Para o hidrogênio, 1 mol de combustível requer 0,5 mols de oxigênio:



Juntando as reações de combustão de todos os componentes, tem-se que para a combustão de 1 m<sup>3</sup> de combustível nas CNTP é apresentado pela seguinte expressão:

$$V_{O_2}^0 = \frac{1}{100} \left[ 0,5. CO + 0,5. H_2 + 1,5. H_2S + \sum \left( m + \frac{n}{4} \right) \cdot C_m H_n - O_2 \right] \left[ \frac{Nm_{ar}^3}{Nm_{comb}^3} \right]$$

Esta expressão já reduz a necessidade de oxigênio caso este elemento já exista no combustível. Como esta relação é determinada para condições normais de temperatura e pressão (0°C e 101,325 kPa), e tomando em conta a proporção de 20,95% de oxigênio no ar, tem-se:

$$V_{ar}^0 = 0,0476. \left[ 0,5. CO + 0,5. H_2 + 1,5. H_2S + \sum \left( m + \frac{n}{4} \right) \cdot C_m H_n - O_2 \right] \left[ \frac{Nm_{ar}^3}{Nm_{comb}^3} \right]$$

Onde os componentes são percentuais (0 a 100%) na base volumétrica de trabalho.

E, tendo em vista que os processos de combustão não ocorrem sempre nas condições normais de temperatura e pressão, é possível corrigir a expressão da seguinte forma:

$$V = V_{ar}^0 \cdot \frac{101,325}{P} \cdot \frac{T}{273,15}$$

Onde P (kPa) é a pressão no local e T (K) a temperatura absoluta no local.

#### 4.2.8. Coeficientes de excesso de ar

Os valores recomendados para uma queima eficiente são dados pela tabela 7.

**Tabela 7:** Valores práticos de  $\alpha$

Combustível	Tipo de Queima	Coefficiente de excesso de ar ( $\alpha$ )
Gás combustível	Suspensão	1,05 ~1,20
Carvão pulverizado	Suspensão	1,10 ~1,25
Óleo combustível	Suspensão	1,10 ~1,25
Carvão granulado	Grelha	1,30 ~1,60
Lenha	Grelha	1,30 ~1,60

##### 4.2.8.1. Influência do coeficiente de excesso de ar na combustão

A tabela 8 mostra a influência do excesso de ar na combustão.

**Tabela 8:** Influência do excesso de ar na combustão

Variáveis	Baixo $\alpha$	$\alpha$ Normal	Alto $\alpha$
Gases resultantes	CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O,SO <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> (↓),CO,C	CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O,SO <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> (±),CO(↓),C(↓)	CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O,SO <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> (↑),C(↓↓)
% O <sub>2</sub> Gases	Baixo (até 2%)	Normal (em torno de 5%)	Alto (acima de 8%)
% CO <sub>2</sub> Gases	Alto (acima de 21%)	Normal (em torno de 12%)	Baixo
% CO Gases	Alto (1%)	Normal (0,5%)	Baixo (desprezível)
% (fuligem) Gases	Alto	Normal (quase 0%)	Nulo
Cor dos gases	Escura	Levamento marrom	Incolor (branco se há H <sub>2</sub> O)
Perdas combustão	Grande	Normal	Pequena
Perda de calor saída	Pequena	Normal	Grande

## 5. Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI)

O Poder Calorífico de um combustível, seja ele sólido, líquido ou gasoso, é a energia liberada por este combustível durante o processo de combustão. Daí a importância de se conhecer o Poder Calorífico de um combustível e compará-lo a outras fontes de calor.

O Poder Calorífico de um combustível é medido em Joule (J, kJ, MJ) por kg de combustíveis líquidos e/ou sólidos ou por metro cúbico de combustíveis gasosos. O poder calorífico é determinado experimentalmente em um aparato chamado “Bomba Calorimétrica”, onde o combustível é queimado em meio ao oxigênio puro. Nesta bomba, é determinado o Poder Calorífico Superior (PCS) pois considera o calor total liberado pelo combustível mais o calor de condensação do vapor d’água formado pela combustão do hidrogênio e pela umidade contida no combustível. Em aplicações industriais onde o

processo ocorre a temperaturas superiores à temperatura de condensação da água, esta energia não se aproveita. Retirando este calor do balanço, sobra o Poder Calorífico Inferior (PCI), que é o calor útil no processo. Entre o PCS e o PCI, há uma correlação:

$$PCS = PCI + 225 H^t + 25 W^t$$

Como exemplo pode-se citar o caso do álcool e da gasolina. Assim, o álcool só é mais barato do que a gasolina se a relação  $R\$(Álcool)/R\$(Gasolina)$  for menor do que a relação  $PCI(Álcool)/PCI(Gasolina)$ . Nesta comparação não se pode descartar o fato de que a gasolina vendida para consumo veicular contém uma parte de álcool. Na prática, costuma-se dizer que esta relação é de 0,7, ou seja, se o preço do álcool é menor do que 70% do preço da gasolina, o álcool é economicamente mais viável do que a gasolina.

Cada elemento químico possui um poder calorífico correspondente, mas cada reação nos fornece valores diferentes, pois o PCI varia conforme cada caso, afinal de contas a reação gera diferentes produtos na saída. Desta forma, a maneira mais comum é utilizarmos modelos empíricos para cada tipo de combustível.

Conforme Vlassov, podemos utilizar as seguintes expressões empíricas fornecidas por Mendeleev, sempre na base de trabalho:

Combustíveis Sólidos e Líquidos:

$$PCI_{l,s}^t = 339,13.C^t + 1029,95.H^t + 108,85.(S^t - O^t) - 25,12.W^t \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]$$

Onde os elementos estão em percentuais mássicos (0 a 100%)

Combustíveis Gasosos:

$$PCI_t = 108.H_{fr}^t + 126.CO_{fr}^t + 234.H_2.S_{fr}^t + 358.CH_{4fr}^t + 591.C_2H_{4fr}^t + 638.C_2H_{6fr}^t \\ + 860.C_3H_{6fr}^t + 913.C_3H_{8fr}^t + 1135.C_4H_{8fr}^t + 1187.C_4H_{10fr}^t \\ + 1461.C_5H_{12fr}^t + 1403.C_6H_{6fr}^t \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \right]$$

Onde os elementos estão em percentuais volumétricos (0 a 100%).



## 5.1. PCI de misturas de combustíveis

O poder calorífico de combustíveis líquidos misturados é dada pela seguinte expressão:

$$PCI_{mist} = g_1 PCI_1 + g_2 PCI_2 + \dots$$

Onde  $g$  é a fração mássica de determinado combustível, e pode ser obtida por:

$$g_i = \frac{r_i \cdot \rho_i}{\sum r_i \rho_i}$$

Sendo  $r$  a fração volumétrica do combustível e  $\rho$  a massa específica do mesmo.

## 6. COMPOSIÇÃO DE PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Quando ocorre a combustão completa com excesso de ar ( $\alpha > 1$ ), os seguintes produtos de combustão são esperados:  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e, quando há excesso de ar,  $O_2$ .

### 6.1. Produtos de combustão de combustíveis líquidos e sólidos

#### 6.1.1. Dióxido de Carbono - $CO_2$

O volume de  $CO_2$  gerado na combustão de combustíveis sólidos e líquidos é determinado pelo balanço estequiométrico. Como a fórmula química nem sempre é definida, tem-se que:

$$\frac{m_{CO_2}}{m_C} = \frac{(n_C M_C + n_{O_2} M_{O_2})}{n_C M_C} = \frac{44,01 \text{ kg}_{CO_2}}{12,01 \text{ kg}_C} = 3,664 \frac{\text{kg}_{CO_2}}{\text{kg}_C}$$

A massa específica do Dióxido de Carbono nas CNTP é:

$$\rho_{CO_2} = \frac{101,325.44,01}{8,314.273,15} = 1,964 \frac{\text{kg}_{CO_2}}{\text{Nm}^3_{CO_2}}$$

Desta forma, tem-se que o volume gerado de  $CO_2$  é:

$$V_{CO_2}^0 = 3,664 \cdot \frac{C^t}{100 \cdot \rho_{CO_2}}$$

Então,

$$V_{CO_2}^0 = 0,01866 \cdot C^t \frac{Nm_{CO_2}^3}{kg_{comb}}$$

Onde  $C^t$  é a porcentagem do carbono na massa de combustível (0 a 100%).

Fica evidente que a emissão de  $CO_2$  na atmosfera depende do teor de carbono no combustível.

### 6.1.2. Vapor d'água - $H_2O$

O volume de  $H_2O$  gerado na combustão de combustíveis sólidos e líquidos é determinado pelo balanço estequiométrico. Sabendo que 2 mols de  $H_2$  com 1 mol de  $O_2$  gera 2 mols de  $H_2O$ , tem-se que:

$$\frac{m_{H_2O}}{m_H} = \frac{(n_H M_H + n_{O_2} M_{O_2})}{n_H M_H} = \frac{36,032 \text{ kg}_{H_2O}}{4,032 \text{ kg}_H} = 8,937 \frac{\text{kg}_{H_2O}}{\text{kg}_H}$$

A massa específica da água nas CNTP é:

$$\rho_{CO_2} = \frac{101,325 \cdot 18,016}{8,314 \cdot 273,15} = 0,804 \frac{\text{kg}_{H_2O}}{Nm_{H_2O}^3}$$

Desta forma, tem-se que o volume gerado de  $H_2O$  é:

$$V_{H_2O, H_2}^0 = 8,937 \cdot \frac{H^t}{100 \cdot \rho_{H_2O}}$$

Então,

$$V_{H_2O, H_2}^0 = 0,1111 \cdot H^t \frac{Nm_{H_2O}^3}{kg_{comb}}$$

Onde  $H^t$  é a porcentagem do hidrogênio na massa de combustível (0 a 100%).

Em muitos combustíveis, o vapor d'água surge também devido ao teor de umidade dentro do combustível:

$$V_{H_2O, W}^0 = \frac{W^t}{100 \cdot \rho_{H_2O}}$$

$$V_{H_2O,W}^0 = 0,0124 \cdot W^t \frac{Nm_{H_2O}^3}{kg_{comb}}$$

Onde  $W^t$  é a porcentagem do umidade na massa de combustível (0 a 100%).

O ar atmosférico carrega uma certa quantidade de água, devido à umidade relativa do ar. Para cálculos de combustão, considera-se que, nas CNTP e com uma umidade relativa média de 70%, o ar carrega 10 g de água por kg de ar, aproximadamente, ou seja,

$$w = 0,01 \frac{kg_{H_2O}}{kg_{ar}}$$

Logo, o volume de vapor d'água por volume de ar será:

$$\frac{V_{H_2O}}{V_{ar}} = w \cdot \frac{\rho_{ar}}{\rho_{H_2O}} = 0,0161 \frac{Nm_{H_2O}^3}{Nm_{ar}^3}$$

Assim,

$$V_{H_2O}^{ar} = \frac{V_{H_2O}}{V_{ar}} \cdot V_{EF}^{ar} = 0,0161 \cdot \alpha \cdot V_{ar}^0 \frac{Nm_{H_2O}^3}{kg_{comb}}$$

$$V_{H_2O,ar}^0 = 0,0161 \cdot \alpha \cdot V_{ar}^0 \frac{Nm_{H_2O}^3}{kg_{comb}}$$

Desta forma, somando-se todos os termos de água, tem-se:

$$V_{H_2O}^0 = 0,1111 \cdot H^t + 0,0124 \cdot W^t + 0,0161 \cdot \alpha \cdot V_{ar}^0 \frac{Nm_{H_2O}^3}{kg_{comb}}$$

### 6.1.3. Dióxido de Enxofre - SO<sub>2</sub>

O volume de SO<sub>2</sub> gerado na combustão de combustíveis sólidos e líquidos é determinado pelo balanço estequiométrico. Como a fórmula química nem sempre é definida, tem-se que:

$$\frac{m_{SO_2}}{m_S} = \frac{(n_S M_S + n_{O_2} M_{O_2})}{n_S M_S} = \frac{64,06 \text{ kg}_{CO_2}}{32,06 \text{ kg}_C} = 1,998 \frac{\text{kg}_{CO_2}}{\text{kg}_C}$$

A massa específica do Dióxido de Enxofre nas CNTP é:

$$\rho_{SO_2} = \frac{101,325.64,06}{8,314.273,15} = 2,858 \frac{kg_{SO_2}}{Nm^3_{SO_2}}$$

Desta forma, tem-se que o volume gerado de SO<sub>2</sub> é:

$$V_{SO_2}^0 = 1,998. \frac{S^t}{100. \rho_{SO_2}}$$

Então,

$$V_{SO_2}^0 = 0,00699. S^t \frac{Nm^3_{SO_2}}{kg_{comb}}$$

Onde S<sup>t</sup> é a porcentagem do enxofre na massa de combustível (0 a 100%).

Fica evidente que a emissão de SO<sub>2</sub> na atmosfera depende do teor de enxofre no combustível.

#### 6.1.4. Nitrogênio - N<sub>2</sub>

O Nitrogênio é um gás inerte, ou seja, ele não participa da reação de combustão. O volume de N<sub>2</sub> é determinado no balanço estequiométrico. A massa específica do Nitrogênio nas CNTP é:

$$\rho_{N_2} = \frac{101,325.28,014}{8,314.273,15} = 1,25 \frac{kg_{N_2}}{Nm^3_{N_2}}$$

Desta forma, tem-se que o volume de N<sub>2</sub> é:

$$V_{N_2,c}^0 = \frac{N^t}{100. \rho_{N_2}}$$

Então, considerando o nitrogênio do combustível,

$$V_{N_2,c}^0 = 0,008. N^t \frac{Nm^3_{N_2}}{kg_{comb}}$$

Onde N<sup>t</sup> é a porcentagem de nitrogênio na massa de combustível (0 a 100%).

Como o ar possui 79% de nitrogênio em volume, tem-se:

$$V_{N_2,ar}^0 = 0,79 \cdot \alpha \cdot V_{ar}^0 \frac{Nm_{N_2}^3}{kg_{comb}}$$

O volume total do nitrogênio é feito pela soma:

$$V_{N_2}^0 = 0,008 \cdot N^t + 0,79 \cdot \alpha \cdot V_{ar}^0 \frac{Nm_{N_2}^3}{kg_{comb}}$$

### 6.1.5. Oxigênio - O<sub>2</sub>

O oxigênio aparece nos produtos de combustão devido ao excesso de ar utilizado na combustão. O excedente de ar é determinado como  $(\alpha - 1) \cdot V_{ar}^0$ , já que o coeficiente de excesso de ar é o valor unitário mais o excesso. Sabendo que a percentagem volumétrica do oxigênio no ar é de aproximadamente 21%, tem-se:

$$V_{O_2}^0 = 0,21 \cdot (\alpha - 1) \cdot V_{ar}^0 \frac{Nm_{O_2}^3}{kg_{comb}}$$

## 6.2. Produtos de combustão de combustíveis gasosos

### 6.2.1. Dióxido de Carbono - CO<sub>2</sub>

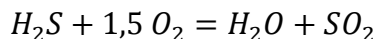
Para combustíveis gasosos, o ar e os produtos de combustão são considerados gases ideais. Como já visto, sabe-se que 1 kmol de quaisquer gases nas CNTP ocupa o mesmo volume (22,4 Nm<sup>3</sup>/kmol). Como já visto anteriormente para os combustíveis líquidos, o número de mols de CO<sub>2</sub> gerado é o mesmo número de mols de carbono contidos no combustível. Desta forma, tem-se:

$$V_{CO_2} = \frac{1}{100} \cdot (CO_2 + CO + \sum m \cdot (C_m H_n)) \frac{Nm_{CO_2}^3}{Mm_{comb}^3}$$

Onde os elementos da equação acima são percentuais volumétricos do combustível.

### 6.2.2. Dióxido de Enxofre – SO<sub>2</sub>

O gás sulfúrico, ao reagir com o oxigênio, forma:



Desta forma, tem-se que um volume de gás sulfúrico gera o mesmo volume de SO<sub>2</sub>. Assim,

$$V_{SO_2} = \frac{1}{100} \cdot (H_2S) \frac{Nm_{SO_2}^3}{Mm_{comb}^3}$$

Onde os elementos da equação acima são percentuais volumétricos do combustível.

### 6.2.3. Vapor d'água – H<sub>2</sub>O

O volume de H<sub>2</sub>O gerado na combustão de combustíveis gasosos é decorrente de 4 possíveis reações diferentes: (1) umidade do próprio combustível gasoso; (2) combustão de hidrogênio e de hidrocarbonetos; (3) combustão do gás sulfúrico; e (4) proveniente da umidade do ar.

O volume de vapor d'água no combustível passa diretamente para os produtos de combustão:

$$V_{H_2O,W} = \frac{1}{100} \cdot (H_2O) \frac{Nm_{H_2O}^3}{Mm_{comb}^3}$$

O volume gerado pela combustão do hidrogênio é determinado levando em conta que um mol de H<sub>2</sub> gera um mol de H<sub>2</sub>O:

$$V_{H_2O,H_2} = \frac{1}{100} \cdot (H_2) \frac{Nm_{H_2O}^3}{Mm_{comb}^3}$$

A combustão de hidrocarbonetos também gera vapor d'água. Do balanço estequiométrico onde cada mol de hidrogênio de um hidrocarboneto gera 0,5 mol de H<sub>2</sub>O. Logo,

$$V_{H_2O, C_m H_n} = \frac{1}{100} \left[ \sum \frac{n}{2} (C_m H_n) \right] \frac{Nm_{H_2O}^3}{Mm_{comb}^3}$$

Para calcular o volume de vapor de água decorrente da reação do ar com o gás sulfúrico, tem-se que um mol de H<sub>2</sub>S forma 1 mol de vapor de H<sub>2</sub>O. Logo,

$$V_{H_2O, H_2S} = \frac{1}{100} (H_2S) \frac{Nm_{H_2O}^3}{Mm_{comb}^3}$$

O ar atmosférico carrega, como já visto para combustíveis sólidos e líquidos, uma certa quantidade de água, devido à umidade relativa do ar. Para cálculos de combustão, considera-se que, nas CNTP e com uma umidade relativa média de 70%, o ar carrega 10 g de água por kg de ar, aproximadamente, ou seja,

$$w = 0,01 \frac{kg_{H_2O}}{kg_{ar}}$$

Logo, o volume de vapor d'água por volume de ar será:

$$\frac{V_{H_2O}}{V_{ar}} = w \cdot \frac{\rho_{ar}}{\rho_{H_2O}} = 0,0161 \frac{Nm_{H_2O}^3}{Nm_{ar}^3}$$

Assim,

$$V_{H_2O, ar} = \frac{V_{H_2O}}{V_{ar}} \cdot V_{EF}^{ar} = 0,0161 \cdot \alpha \cdot V_{ar}^0 \frac{Nm_{H_2O}^3}{Mm_{comb}^3}$$

Logo, todo o vapor gerado é dado por:

$$V_{H_2O} = \left[ \frac{1}{100} \cdot \left[ H_2O + H_2 + H_2S + \left( \sum \left( \frac{n}{2} \right) C_m H_n \right) \right] + 0,0161 \cdot \alpha \cdot V_{ar}^0 \right] \frac{Nm_{H_2O}^3}{Mm_{comb}^3}$$

Onde os elementos da equação acima são percentuais volumétricos do combustível.

### 6.2.4. Nitrogênio - N<sub>2</sub>

O Nitrogênio é um gás inerte, ou seja, ele não participa da reação de combustão. O volume de N<sub>2</sub> é determinado no balanço estequiométrico. Ele é formado pelo nitrogênio presente no combustível e pelo nitrogênio do ar. Levando em consideração o percentual volumétrico de 79% de nitrogênio na baixa troposfera, tem-se:

$$V_{N_2} = \left[ \frac{1}{100} \cdot N_2 + 0,79 \cdot \alpha \cdot V_{ar}^0 \right] \frac{Nm^3_{N_2}}{Nm^3_{comb}}$$

Onde os elementos da equação acima são percentuais volumétricos do combustível.

### 6.2.5. Oxigênio - O<sub>2</sub>

O oxigênio aparece nos produtos de combustão devido ao excesso de ar utilizado na combustão. O excedente de ar é determinado como  $(\alpha - 1) \cdot V_{ar}^0$ , já que o coeficiente de excesso de ar é o valor unitário mais o excesso. Sabendo que a percentagem volumétrica do oxigênio no ar é de aproximadamente 21%, tem-se:

$$V_{O_2} = 0,21 \cdot (\alpha - 1) \cdot V_{ar}^0 \frac{Nm^3_{O_2}}{Nm^3_{comb}}$$

## 6.3. Emissões totais

Para calcular as emissões totais, tanto para combustíveis sólidos e líquidos como para os combustíveis gasosos, soma-se todos os componentes:

$$V_g = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} + V_{O_2} \left[ \frac{Nm^3}{Nm^3_{comb}} \text{ ou } \frac{Nm^3}{kg_{comb}} \right]$$

E em base mássica, para fluidos sólidos e líquidos, tem-se uma relação importante:

$$m_{CO_2} = \frac{(V_{CO_2}^0 \cdot \rho_{CO_2}^0 \cdot \rho_{comb}^0)}{1000} \left[ \frac{kg_{CO_2}}{l_{comb}} \right]$$



Onde as massas específicas são calculadas para os padrões das CNTP já estabelecidas. Para quaisquer produtos, a relação é a mesma:

$$m_i = \frac{V_i^0 \cdot \rho_i^0 \cdot \rho_{comb}^0}{1000} \left[ \frac{kg_i}{l_{comb}} \right]$$

Onde  $i$  representa alguma substância a ser analisada.

Para combustíveis gasosos,

$$m_{CO_2} = \frac{(V_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2})}{1000} \left[ \frac{kg_{CO_2}}{l_{comb}} \right]$$

Onde a massa específica é calculada para a temperatura e pressão desejada, visto que o volume molar das substâncias e do combustível gasoso é o mesmo, pois se comportam como gases ideais. Assim, de maneira geral:

$$m_i = \frac{V_i \cdot \rho_i}{1000} \left[ \frac{kg_i}{l_{comb}} \right]$$

Onde  $i$  representa alguma substância a ser analisada.