

COMBUSTÃO E COMBUSTÍVEIS

MARILIN MARIANO DOS SANTOS

Engenheira, Doutora em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Energia

PATRICIA HELENA LARA DOS SANTOS MATAI

Química, Doutora em Engenharia Química pela USP, Professora do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP

LAIETE SOTO MESSIAS

Engenheiro Mecânico, Mestre em Tecnologia Ambiental pelo IPT. Engenheiro especialista em Combustão Industrial na PACTO Engenharia

4.1 Fontes de energia

Atualmente, mais de 80 % da matriz energética mundial são constituídos por fontes não renováveis de energia: petróleo, gás natural e carvão mineral. As fontes renováveis correspondem a somente 13 %. Dessas, mais da metade corresponde à biomassa tradicional, ou seja, ao uso não sustentável de recursos. Florestas são utilizadas para a produção de carvão vegetal e na queima de lenha para cocção.

A crescente demanda da sociedade moderna por fontes de energia tem trazido inúmeros benefícios, mas também malefícios para o meio ambiente. O uso intensivo de recursos naturais para atividades industriais, domésticas e veiculares é a origem da maior parte dos poluentes atmosféricos.

Desde 1750, início da Revolução Industrial, o consumo de fontes primárias de energia cresceu cerca de 800 vezes. Somente no século XX, houve um aumento de 12 vezes provocado pela urbanização e pelo crescimento industrial, o que torna energia-intensiva a sociedade moderna.

Desde a descoberta do fogo, a combustão da madeira (lenha) passou a ser fonte de fornecimento de calor para cocção de alimentos e aquecimento. O carvão mineral, nas regiões em que havia oferta, tornou-se um importante insumo energético. Existem registros do uso de carvão mineral em 1000 a.C., na China, onde era empregado na geração de calor para a fundição do cobre destinado à fabricação de moedas e objetos. Alguns registros datados da Idade Média destacam a existência

de um comércio internacional de carvão praticado entre a Inglaterra e a Bélgica por intermédio de embarcações marítimas.

Entretanto, a demanda por carvão mineral deu-se de forma significativa entre os séculos XVIII e XIX, oriunda da Revolução Industrial. O principal salto tecnológico vivenciado na Inglaterra, berço da Revolução Industrial, deu-se quando, em 1769, James Watt aprimorou e patenteou o motor a vapor que operava empregando carvão mineral como combustível.

Tanto a mineração quanto o uso do carvão estão fortemente relacionados com a Revolução Industrial. Nos séculos XVIII e XIX aquele insumo impulsionou fortemente as atividades da produção de ferro, aço, composições ferroviárias e a construção de barcos a vapor.

O carvão teve um importante papel na iluminação pública e posteriormente no emprego residencial. A partir do processo de gaseificação desenvolvido no século XIX, obtinha-se uma corrente gasosa composta principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), que era queimada como combustível.

Com o advento da iluminação elétrica, o uso do carvão passou a ser grandemente relacionado com a eletricidade. A primeira estação de geração de energia elétrica com carvão mineral foi desenvolvida por Thomas Edison. O início das operações deu-se em 1882, na cidade de Nova York, e visava ao fornecimento residencial. No presente momento, a principal aplicação do carvão produzido no mundo destina-se à geração de energia elétrica nas usinas termoeletricas, seguida da geração do calor (energia térmica) empregado em processos industriais.

A atual dependência de energia pela sociedade moderna relaciona-se principalmente com o uso de petróleo, que é destinado majoritariamente à produção de derivados (combustíveis líquidos, como gasolina, óleo diesel, querosene) para o setor de transportes. Além disso, o petróleo é importantíssimo insumo na produção de matérias-primas para as indústrias petroquímica, química e farmacêutica.

A moderna era do petróleo iniciou-se em 1859 com a descoberta do primeiro poço na Pensilvânia, Estados Unidos. A produção destinava-se à obtenção, em refinarias, de querosene empregado na iluminação, e veio a atender à busca da sociedade por um bom iluminante. Decorridos poucos anos, as refinarias começaram a obter do petróleo, além do querosene, outros derivados largamente utilizados como combustíveis em máquinas e na indústria automotiva que despontava, situação que se mantém até hoje.

A evolução do setor de transportes na década de 1960 fez com que o petróleo ultrapassasse o carvão como fonte primária de energia. Os derivados de petróleo apresentam alta densidade energética e são de fácil transporte, além de seguros no armazenamento. Ademais, o óleo diesel substituiu o carvão em grande parcela do setor industrial.

Na década de 1970, observou-se um aumento no interesse pelo carvão mineral, em especial em consequência da crise do petróleo. O emprego do carvão mantém-se em alta até os dias atuais, visto que o comportamento dos preços constitui uma vantagem em comparação com o petróleo.

Como resposta aos problemas provocados pela crise mundial do petróleo, em 1975 foi instituído no Brasil o Programa Nacional do Alcool (Proálcool), que visou estimular a produção de etanol (a partir da cana-de-açúcar, mandioca ou qualquer outro insumo) para atendimento ao mercado automotivo. A cana-de-açúcar consolidou-se como a opção mais adequada para a produção de etanol. Inicialmente, o intuito era a produção de álcool anidro para ser adicionado à gasolina. O álcool etílico hidratado passou a ser utilizado em veículos movidos a álcool no final dos anos 1970. No final da década de 1980 e início dos anos 1990, uma mistura de etanol e metanol foi utilizada como combustível para sanar os problemas de escassez do etanol. No início do século XXI, os veículos bi-combustíveis (*flexfuel*) passaram a ser produzidos, consistindo em uma nova opção para os usuários de veículos leves no país.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi criado em 2004 pelo Governo Federal visando à implementação da produção e uso de biodiesel a partir de diferentes fontes de oleaginosas com enfoque em inclusão social e desenvolvimento regional por meio de geração de emprego e renda. A introdução do biodiesel na matriz energética nacional visa à substituição parcial de combustíveis fósseis em motores de combustão interna. É empregado em mistura com óleo diesel em proporção fixada por lei (atualmente, 12 %).

Somando-se às fontes de energia primária, o gás natural tem exercido um importante papel, tanto como fonte de combustível quanto como matéria-prima industrial. Mais recentemente, observa-se a ocorrência da exploração de gás de

folhelho, insumo gasoso que representa uma importante fonte de energia e que tem a composição do gás natural.

4.2 Principais combustíveis

4.2.1 Combustíveis oriundos de fontes renováveis de energia

A Seção II do parágrafo XXIV da Lei Federal nº 9.478 define o biocombustível como “substância derivada de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento da ANP, que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Os parágrafos XXX e XXV da mesma lei definem, respectivamente, os biocombustíveis etanol e biodiesel:

- **Etanol:** “biocombustível líquido derivado de biomassa renovável, que tem como principal componente o álcool etílico, que pode ser utilizado, diretamente ou mediante alterações, em motores a combustão interna com ignição por centelha, em outras formas de geração de energia ou em indústria petroquímica, podendo ser obtido por rotas tecnológicas distintas, conforme especificado em regulamento”. Os principais insumos empregados na produção de etanol são: no Brasil, cana-de-açúcar (mediante a fermentação da sacarose) e nos Estados Unidos, milho (por fermentação do amido). Outros insumos utilizados são: beterraba, batata e mandioca, entre outros.
- **Biodiesel:** “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. O processo de produção de biodiesel compreende reações de esterificação ou de transesterificação entre um óleo proveniente de oleaginosa e um álcool. Os óleos podem ser: soja, milho, dendê e mamona, entre outros, e o óleo de soja é o mais frequentemente utilizado no Brasil. Os álcoois utilizados são de cadeia curta: metanol e etanol. O metanol tem origem na indústria química/petroquímica a partir do metano contido no gás natural, portanto de fonte não renovável. Por outro lado, o etanol brasileiro tem origem na cana-de-açúcar (fonte renovável).

4.2.2 Combustíveis oriundos de fontes não renováveis

- **Carvão mineral:** combustível fóssil sólido formado a partir da deposição de matéria orgânica vegetal depositada em bacias sedimentares que sofreu a ação de pressão e temperatura, na ausência de oxigênio. Como consequência do soterramento e atividade orogênica, os restos vegetais se solidificaram perdendo hidrogênio e oxigênio e se enriqueceram de carbono (processo de carbonificação). A classificação do carvão pelo *rank* refere-se ao estágio de carbonificação atingido: turfa,

sapropelito, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito.

Outro índice qualitativo para a classificação do carvão é o *grade* que mede o percentual em massa (de forma inversamente proporcional) do material incombustível, ou seja, as cinzas presentes na camada carbonífera. O carvão que apresenta alto *grade* tem baixo teor de cinzas e, portanto, é considerado de boa qualidade.

Os tipos de carvão existentes são:

- *Carvão negro (black coal)*: apresenta alta densidade energética e é utilizado na geração de energia elétrica.
- *Carvão pardo (brown coal)*: apresenta baixo poder calorífico e pode ser utilizado na geração de energia elétrica, bem como para fins industriais (produção do *water gas* destinado à produção de amônia, metanol e derivados sintéticos como gasolina e óleo diesel pela rota Coal-To-Liquids - CTL).
- *Carvão metalúrgico (coke coal, metallurgical coal)*: utilizado na produção de ferro e aço.
- *Hard coal*: carvões, a exemplo do antracito, que não são classificados como *coking coals*.
- *Commercial solid fuel*: são outros tipos de carvão comercializados, com exceção do carvão metalúrgico. Trata-se de carvão betuminoso, antracito (*hard coal*), linhito e pardo.

Quanto aos derivados de petróleo, pode-se classificá-los assim (Farah, 2013):

- *Gás liquefeito de petróleo (GLP)*: mistura de hidrocarbonetos contendo principalmente de três a quatro carbonos gasosos sob temperatura ambiente e que pode ser liquefeita por pressurização. No estado líquido ocupa 0,4 % de seu volume no estado gasoso. Pode, ainda, conter etano e pentanos em concentrações reduzidas. Noventa por cento da demanda brasileira de GLP destina-se à cocção de alimentos. Outros empregos do GLP são: matéria-prima na indústria petroquímica, combustível industrial (indústrias de vidro, alimentícia e cerâmica), combustível automotivo para empilhadeiras e combustível para tratamento térmico e galvanização. O corte e o tratamento de metais, por exemplo, requerem produtos com teores maiores de propano ou de butano. Visando a atender a esses mercados, são comercializados no Brasil: propano comercial, propano especial, butano comercial e butano desodorizado.
- *Gasolina automotiva*: é utilizada nos motores de combustão interna — Ciclo de Otto. Trata-se de uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, normais e ramificados, olefinicos normais e ramificados, aromáticos e naftênicos entre 4 e 12 átomos de carbono, embora tenha usualmente de 5 a 10 carbonos. A gasolina pode conter também compostos oxigenados, como álcoois e éteres. No Brasil, adiciona-se à gasolina automotiva o etanol anidro em proporções entre 20 e 25 % (fixadas por leis federais). O metilterciobutil-éter (MTBE), apesar de sofrer restrições, em alguns países é adicionado à gasolina automotiva. De forma geral, a gasolina pode conter, como aditivos, detergentes e controladores de depósitos.
- *Querosene de aviação (QAV)*: derivado do petróleo com predominância de hidrocarbonetos parafínicos com 9 a 15 átomos de carbono. O limite inferior é controlado pelo ponto de fulgor enquanto a faixa superior é limitada pelo ponto de congelamento, teor de aromáticos presentes, ponto de fuligem e teor de enxofre. É classificado como combustível para aviação civil e para aviação militar. O QAV militar pode requerer características de volatilidade e de escoamento mais rigorosas do que o QAV civil, uma vez que os aviões militares sofrem variações de pressão e de temperatura causadas por súbitas decolagens e aterrissagens.
- *Óleo diesel*: é o derivado de petróleo de maior demanda no Brasil, e constituído de hidrocarbonetos com 10 a 25 átomos de carbono (faixa de destilação entre 150 e 400 °C). É empregado principalmente em motores de combustão interna por compressão (ciclo de Diesel). No Brasil, biodiesel em porcentagem definida e regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é adicionado ao óleo diesel comercializado. Os usos do óleo diesel são majoritariamente no transporte rodoviário (73 %), seguido pelo setor agropecuário (17 %) e outros (ferroviário, geração de eletricidade, transporte hidroviário, setor energético, setor comercial e público), que juntos somam 10 %.
- *Óleo bunker*: frações mais pesadas resultantes do refino de petróleo são utilizadas como combustíveis para a produção de energia em motores de navios (*bunker*), em aquecimento industrial e em termoeletricas.
- *Óleo combustível industrial*: utilizado em fornos ou caldeiras, é composto por uma mistura de óleos residuais do refino de petróleo. O principal componente é o resíduo de destilação a vácuo, ao qual são adicionados diluentes da faixa de ebulição do óleo diesel ou mais pesados.
- *Gás natural*: mistura de hidrocarbonetos gasosos (de C1 a C7+) contendo quantidades variáveis de não hidrocarbonetos (considerados impurezas, como água, compostos de enxofre, gás carbônico, nitrogênio). É petróleo no estado gasoso na boca do poço (reservatório) sob pressão atmosférica. O gás natural pode ser destinado à combustão (industrial e residencial), e também constitui importante matéria-prima industrial, por exemplo, para a produção de metanol e amônia. Uma utilização importante do gás natural é a produção de combustíveis sintéticos (gasolina, querosene e óleo diesel) por meio da rota conhecida como *Gas-To-Liquids* (GTL).
- *Gás de folhelho* (também conhecido como gás de xisto): é um combustível fóssil não convencional. Trata-se de gás natural que ocorre em rochas de granulação fina (folhelhos), ou seja, não migra para fora facilmente porque fica preso nos poros da rocha entre os grãos. Além do componente principal, metano, estão presentes butano e outros hidrocarbonetos na composição do gás de folhelho.

4.3 Conceitos de combustão, estequiometria e excesso de ar

O processo de combustão é amplamente utilizado na sociedade moderna, nos setores industrial, de energia, comercial e doméstico. O processo de combustão é, sem dúvida, mais vital para a sociedade moderna do que foi para a sociedade primitiva. Como exemplo da importância do processo de combustão para a sociedade moderna, pode-se citar a geração de energia elétrica. Até mesmo países com grandes potenciais de geração hidráulica, solar e eólica, como é o caso do Brasil, têm de recorrer às termoeletricas para suprir a demanda, principalmente em períodos de seca.

Nesse item serão apresentadas as definições de fenômenos físicos e químicos básicos que regem as relações entre os parâmetros envolvidos no processo de combustão.

4.3.1 Combustão, estequiometria e excesso de ar

O processo de combustão envolve um conjunto de reações químicas exotérmicas e endotérmicas entre um material combustível e um oxidante. Observa-se que o balanço de energia no processo de combustão é positivo, ou seja, a energia liberada pelas reações químicas é muito maior que a energia absorvida.

De forma mais genérica, no processo de combustão a energia química associada aos combustíveis é convertida em energia térmica, e a quantidade de energia resultante do processo de combustão é disponibilizada em níveis de temperatura mais elevados. Ademais, o processo de combustão é o conjunto de uma série de reações químicas, exotérmicas e endotérmicas que ocorrem entre o combustível e o comburente, cujas consequências principais são a liberação de altas taxas de energia na forma de calor e luz e a formação de diversos compostos gasosos.

A Fig. 4.1 exemplifica o conceito de combustão e uma das reações químicas envolvidas no processo de combustão.

Diferentemente da definição de combustão apresentada, na realidade o processo de combustão é extremamente complexo e dinâmico. É fortemente dependente do tempo em que as reações químicas ocorrem, dos níveis de energia moleculares e atômicos de ambos os fluidos (combustível e comburente) em movimento, do estado físico do combustível e equipamento utilizado etc. Somada a esses fatores, destaca-se a relação entre as massas de combustíveis e comburentes, que são determinantes para que o processo de combustão ocorra o mais próximo possível da oxidação completa de todos os compostos presentes no combustível liberando dessa forma o máximo da energia contida no combustível.

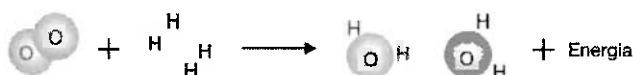
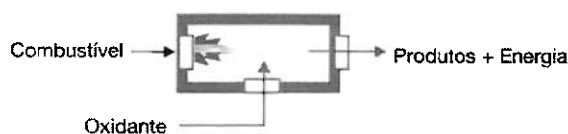


Figura 4.1 Exemplo simplificado do processo de combustão.

Por isso, o processo de combustão completa é definido como condição operacional na qual todas as substâncias reagentes (combustíveis) são levadas à sua forma mais oxidada, e a combustão incompleta é definida quando parte dos produtos formados se constitui de formas que representam a oxidação parcial dos reagentes.

Observa-se ainda que, usualmente, por razões econômicas, o ar ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) é utilizado como oxidante de uma reação de combustão. Em algumas situações o ar é enriquecido com oxigênio puro, de modo a atender a necessidades técnicas específicas do processo.

Na base molar, desprezando-se os componentes menores, o ar apresenta as seguintes concentrações e proporção:

Nitrogênio = 79,0 %

Oxigênio = 21,0 %

$$\text{Proporção} = \frac{79\%}{21\%} = 3,76 \text{ (kmol de } \text{N}_2/\text{kmol de } \text{O}_2\text{)}$$

A participação molar do gás nitrogênio no ar seco é de 78 %. Entretanto, é prática comum agregar a esse número a participação de 1 % dos demais gases como se fossem nitrogênio. Assim, o nitrogênio do ar, ou nitrogênio atmosférico, passa a ter a proporção de 79 %. Em termos mássicos, o ar apresenta a concentração e a proporção seguintes:

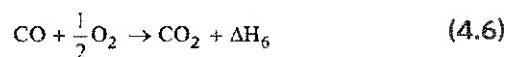
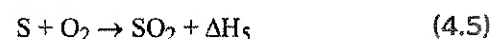
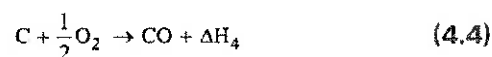
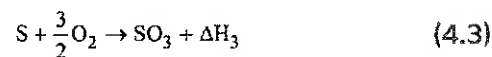
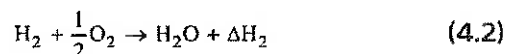
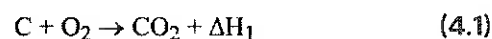
Nitrogênio = 76,7 %

Oxigênio = 23,3 %

$$\text{Proporção} = \frac{76,7\%}{23,3\%} = 3,29 \text{ (kg de } \text{N}_2/\text{kg de } \text{O}_2\text{)}.$$

As reações das Equações (4.1), (4.2) e (4.3) a seguir representam as reações de combustão completa, enquanto as reações das Equações (4.4) e (4.5) representam as reações de combustão incompleta, cujas oxidações se completam conforme as reações das Equações (4.6) e (4.7).

Os ΔH_i representam a quantidade de energia liberada por unidade de massa ou de volume do combustível.



Ressalta-se que, no processo de combustão, inúmeros compostos e radicais intermediários são formados até que as reações principais entre o combustível e o comburente se completem e atinjam a condição de equilíbrio, resultando na formação de dióxido de carbono (CO_2), dióxido de enxofre (SO_2) e água (H_2O), que são as formas de oxidação completa do carbono (C), enxofre (S) e hidrogênio (H).

Ressalta-se ainda que em análises simplificadas do processo de combustão assume-se a hipótese de combustão completa. Essa hipótese é razoável, uma vez que as reações de dissociação, as quais dão origem a radicais livres, ocorrem somente a temperaturas acima de 1.500°C (Lacava, 2014).

Outro aspecto que favorece a hipótese de combustão completa reside no fato de que, à medida que os gases de combustão se afastam da região da chama, a temperatura é reduzida a valores inferiores a 1.000°C , condição na qual as reações químicas tendem ao equilíbrio, minimizando assim a existência de radicais livres e favorecendo a condição de combustão completa caso haja oxigênio disponível (Lacava, 2014).

Analisando-se as reações anteriores, depreende-se que elas têm como base a lei de conservação da massa e a lei das proporções e, portanto, é possível determinar teoricamente a quantidade de oxigênio ou ar necessária para a oxidação completa dos elementos presentes em determinada quantidade de combustível. Depreende-se ainda que é possível determinar também a quantidade de produtos formados e a relação desses com os reagentes.

Portanto, de forma simplificada, as relações quantitativas entre os reagentes e produtos no processo de combustão são denominadas estequiometria de combustão, a qual se embasa diretamente na lei de conservação das massas.

O exemplo que se segue apresenta a aplicação da lei de conservação da massa; para tanto, é definido que a massa de um constituinte em uma mistura é dada pela Equação (4.8):

$$m_i = N_i \times M_i \quad (4.8)$$

em que:

m_i = massa do constituinte i ;

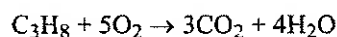
N_i = número de mols do constituinte i ;

M_i = massa molar do constituinte i .

Desse modo, para uma mistura de n espécies, a massa total da mistura pode ser calculada pela Equação (4.9):

$$m_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n N_i \times M_i \quad (4.9)$$

Aplicando-se as Equações (4.8) e (4.9) como exemplo da lei de conservação da massa para a combustão completa de propano (C_3H_8) com oxigênio puro, tem-se:



- Pesos atômicos dos elementos químicos envolvidos na combustão:

$$M_{\text{C}} = 12 \text{ kg/mol}$$

$$M_{\text{H}} = 1 \text{ kg/mol}$$

$$M_{\text{O}} = 16 \text{ kg/mol}$$

- Massa molar dos compostos envolvidos na combustão:

$$M_{\text{C}_3\text{H}_8} = 3M_{\text{C}} + 8M_{\text{H}} = 36 + 8 = 44 \text{ kg/mol Reagente}$$

$$M_{\text{O}_2} = 5 \times (2 \times M_{\text{O}}) = 5 \times (2 \times 16) = 160 \text{ kg/mol Reagente}$$

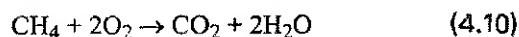
$$M_{\text{CO}_2} = 3 \times (M_{\text{C}} + M_{\text{O}_2}) = 3 \times (12 + 32) = 132 \text{ kg/mol Produto}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \times (M_{\text{H}_2} + M_{\text{O}}) = 4 \times (2 + 16) = 72 \text{ kg/mol Produto}$$

$$M_{\text{R}} = M_{\text{P}} = 204 \text{ kg/mol}$$

Evidencia-se que o número de mols dos reagentes não é igual ao número de mols dos produtos.

Para combustíveis gasosos, pode-se aplicar a teoria de Avogadro, que estabelece que volumes iguais de gases diferentes sob as condições de CNTP contêm o mesmo número de moléculas. Por isso, com relação aos combustíveis gasosos, a relação entre os reagentes e seus produtos pode ser escrita em termos de molécula grama e também em termos de volumes, conforme mostra a reação da Equação (4.10).

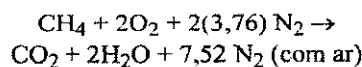


1 kmol	2 kmol	1 kmol	2 kmol
1 Nm ³	2 Nm ³	1 Nm ³	2 Nm ³

Evidencia-se ainda que por meio da estequiometria de combustão é possível determinar a quantidade teórica de oxigênio ou ar necessária para a combustão completa de uma unidade de combustível e, a partir dessa quantidade, pode-se calcular a relação ar/combustível (kg ar/kg combustível) que expressa, em teoria, a quantidade de ar ou oxigênio estequiométrica necessária para queimar uma unidade de combustível.

O valor dessa relação depende quase que exclusivamente da relação H/C do combustível, considerando-se que os teores dos demais elementos presentes no combustível são muito pequenos tendo em vista os altos teores de hidrogênio e de carbono.

A título de exemplo, a relação ar/combustível para a combustão estequiométrica de metano (CH_4) é apresentada a seguir:



$$16 \text{ kg} \quad 64 \text{ kg} \quad 210,56 \text{ kg} \quad 44 \text{ kg} \quad 36 \text{ kg} \quad 210,56 \text{ kg}$$

$$\text{Relação ar/combustível} = \frac{(210,56 + 64)}{16} = 17,16 \text{ (kg/kg combustível)}$$

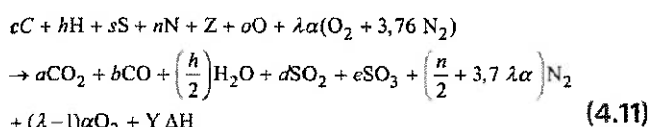
Ressalta-se que os valores obtidos a partir da estequiometria de combustão são valores teóricos, pois as características da fornalha, do queimador e do escoamento dos fluidos (ar e combustível) influenciam fortemente na homogeneização da mistura combustível-comburente, condições necessárias para que ocorra a combustão completa.

Por conseguinte, de modo a atingir uma boa mistura combustível-comburente, quantidades de ar ou oxigênio

maiores que as estequiométricas são utilizadas. Entretanto, até mesmo com quantidades acima da estequiométrica, pequenas proporções de monóxido de carbono (CO) e fuligem são formadas.

Por outro lado, quantidades de ar ou oxigênio de combustão iguais ou abaixo da estequiométrica, além de acarretarem um aumento na taxa de formação de particulados e CO, resultam, igualmente, na redução da quantidade de energia liberada no processo, influenciando de forma direta a eficiência térmica do processo. Passando-se para o outro lado, a utilização de quantidades de ar ou oxigênio muito acima da quantidade estequiométrica também não é desejável, uma vez que parte da energia disponibilizada pelo combustível estará associada à entalpia dos gases de escape.

A reação da Equação (4.11) ilustra a forma generalizada da reação global de combustão na base volumétrica quando se utiliza ar como oxidante.



em que:

$c; h; s; n; o$ = número de mols de cada elemento ou moléculas do combustível;

Z = cinzas;

$c = a + b$;

$s = d + e$;

Y = material particulado (cinzas + material orgânico não convertido);

λ = coeficiente de ar;

ΔH = quantidade de energia total liberada por unidade de massa ou volume do combustível.

α = número de mols de oxigênio estequiométrico = $a + \frac{b}{2} + \frac{h}{2} + d + \frac{3e}{2}$

A partir da Equação (4.12), conhecendo-se a quantidade de ar estequiométrica e a quantidade de ar real introduzida no processo, é possível calcular o excesso de ar do processo (λ) ou, conhecendo-se a quantidade de ar estequiométrico e o excesso de ar desejado, é possível calcular a quantidade de ar que deve ser utilizada para o excesso de ar definido.

$$\lambda = \frac{ar_{real}}{ar_{esteq}} \times 100 \quad (4.12)$$

O excesso de ar pode ainda ser determinado a partir das concentrações de CO_2 e O_2 nos gases de exaustão do processo, aplicando-se a Equação (4.13).

O valor do coeficiente λ pode também ser determinado a partir da concentração de CO_2 ou de O_2 , desde que a composição elementar do combustível seja conhecida, conforme mostram as Equações (4.14) ou (4.15).

Entretanto, o cálculo do λ a partir dessas equações é válido apenas para processos nos quais a combustão completa é

garantida e em que não haja infiltrações de ar entre o ponto no qual o ar de combustão é introduzido no processo e o ponto em que a concentração do CO_2 e O_2 são medidas.

$$\lambda = \frac{1 - f_{CO_2} - f_{O_2}}{1 - f_{CO_2} - 4,76 f_{O_2}} \quad (4.13)$$

$$\lambda = \frac{1,87c + f_{CO_2} \times \left\{ 22,4 \times \left[\frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{(S-O)}{32} \right] - 0,8N - 0,7S - 1,87C \right\}}{106,62 \times \left[\frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{(S-O)}{32} \right] \times f_{CO_2}} \quad (4.14)$$

$$\lambda = \frac{22,4 \times (f_{O_2} - 1) \times \left[\frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{(S-O)}{32} \right] - f_{O_2} \times (0,8N - 0,7S - 1,87C)}{\left[\frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{(S-O)}{32} \right] \times (106,62 \times f_{O_2} - 22,4)} \quad (4.15)$$

em que:

C = massa de carbono;

H = massa de hidrogênio;

O = massa de oxigênio;

S = massa de enxofre;

N = massa de nitrogênio;

f_{CO_2} = fração molar de dióxido de carbono;

f_{O_2} = fração molar de oxigênio.

A Fig. 4.2 exemplifica o comportamento dos teores de O_2 e CO_2 em base seca nos gases de combustão de metano para várias condições de excesso de ar. Na condição estequiométrica em que $\lambda = 1$, o valor % CO_2 é máximo e o de % O_2 é nulo. Entretanto, para a condição em que λ tende ao infinito, o valor % CO_2 tende a ser nulo e o de % O_2 tende a 21 %, ou seja, mais próximo da composição do ar.

O valor de excesso de ar é normalmente expresso como porcentagem de fluxo de ar estequiométrico, e sua taxa percentual pode variar de zero a várias centenas. Um valor calculado maior que 100 % indica que o processo de combustão se dá com excesso de ar. Por outro lado, se o valor calculado é menor que 100 %, o processo ocorre em condição subestequiométrica, ou seja, com deficiência de ar.

É usual, também, utilizar o valor do excesso de ar calculado conforme a Equação (4.16).

$$\lambda = \frac{ar_{real}}{ar_{esteq}} \quad (4.16)$$

Dessa forma, quando $\lambda = 1$, a combustão é denominada combustão estequiométrica, para $\lambda > 1$ de combustão com excesso de ar e para $\lambda < 1$ de combustão incompleta ou subestequiométrica.

A quantidade de excesso de ar requerida por um sistema de combustão para evitar as emissões de produto de combustão incompleta (PIC) depende do projeto do sistema de combustão, do tipo de combustível, entre outros fatores. Como regra geral, quanto melhor o projeto do sistema de combustão, menor será o excesso de ar necessário para evitar que produtos

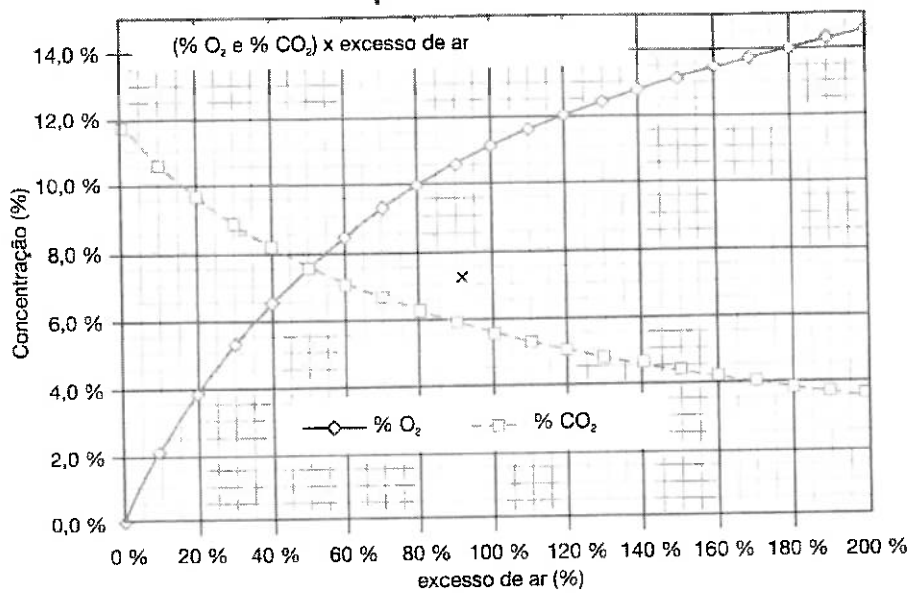


Figura 4.2 Relação dos teores de O₂ e CO₂, em base seca, nos gases de exaustão resultantes da queima de metano.

de combustão incompleta se formem e, conseqüentemente, maior a eficiência térmica.

A Tabela 4.1 lista algumas faixas de excesso de ar típicas e os níveis de oxigênio nos gases de combustão de sistemas de combustão usuais para um dado tipo de combustível. A Fig. 4.3 ilustra de forma qualitativa a relação típica entre o excesso de ar e a formação de poluentes atmosféricos.

Da Fig. 4.3 depreende-se que os teores dos produtos de combustão incompleta (fuligem, CO e VOCs) são mínimos até que a quantidade de oxigênio nos gases de combustão atinja um nível de concentração chamado nível crítico e, a partir desse nível crítico, a formação de produtos de combustão incompleta aumenta drasticamente.

Tabela 4.1 Níveis de excesso de ar típicos e porcentagem de O₂ nos gases de combustão

Tipo de combustão	Excesso de ar (%)	% de O ₂ nos gases de exaustão*
Queima em suspensão: óleo e carvão pulverizado	5 – 15	1 – 3
Queimador ciclônico: carvão moído	10 – 15	2 – 3
Queima em grelha: carvão, madeira e resíduos sólidos	30 – 75	5 – 9
Leito fluidizado	5 – 150	1 – 13
Combustão em turbina	250	15

(*) Porcentagem volumétrica e em base seca.

Na prática, a curva de CO e de fuligem define o excesso de ar mínimo de operação. No caso do poluente NO_x, o princípio que rege a sua formação é inverso aos demais produtos de combustão

incompleta. Usualmente, os teores de NO_x nos gases de combustão diminuem linearmente com a redução do excesso de ar e vice-versa. Esse comportamento indica que esforços para controlar as emissões atmosféricas em processo de combustão devem sempre balancear os teores de NO_x com os teores dos demais produtos de combustão incompleta, uma vez que teores menores de NO_x podem implicar teores mais altos de PIC e vice-versa.

Somado ao tipo do equipamento de combustão, o estado físico do combustível e a umidade do combustível também influenciam a quantidade de excesso de ar mínimo introduzido no processo (Fig. 4.3). As Tabelas 4.2 e 4.3 ilustram respectivamente esses fenômenos.

Tabela 4.2 Dependência do coeficiente de excesso de ar (λ) com o estado físico do combustível

Estado físico do combustível	Coeficiente (λ)
Combustíveis sólidos	1,4 – 2,0
Combustíveis líquidos	1,2 – 1,4
Combustíveis gasosos	1,05 – 1,1

Tabela 4.3 Dependência do coeficiente de excesso de ar (λ) com a umidade do combustível e do tipo de fornalha

Tipo de fornalha	Umidade do bagaço (%)		
	50	40	30
Fornalha de ferradura	1,60 – 1,80	1,30 – 1,50	1,20 – 1,30
Fornalha de grelha basculante	1,30 – 1,40	1,25 – 1,30	1,15 – 1,25

Fonte: Teixeira (2005).

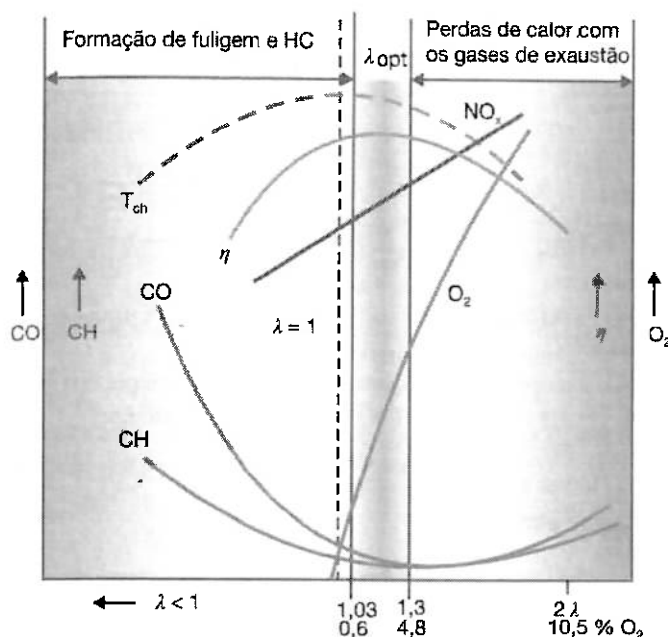


Figura 4.3 Dependência do processo de combustão com o excesso de ar.

Fonte: cortesia de SickSensor Intelligence, adaptação do autor.

Resumindo-se, a operação de sistemas de combustão com excesso de ar mínimo praticável é desejável por:

- minimizar as perdas térmicas por aquecimento do O_2 e N_2 excedentes;
- reduzir a taxa de formação de NO_x ;
- reduzir a vazão de gases de combustão, fato que acarreta redução da capacidade dos sistemas de abatimento de poluentes atmosféricos.

Do exposto aqui, dois objetivos devem ser perseguidos para que se tenha um bom desempenho do processo de combustão e, por conseguinte, baixas taxas de formação de poluentes atmosféricos, a saber:

- instalar e manter um sistema de combustão que possibilite operar com baixos níveis de excesso de ar;
- operar continuamente esse sistema muito próximo da vazão de ar mínima praticável.

4.3.2 Estequiometria e razão de equivalência (ϕ)

Em equipamentos como fornos industriais e caldeiras é usual utilizar o coeficiente λ para expressar o excesso de oxigênio utilizado no processo. Contudo, para turbinas e motores de combustão interna é usual utilizar a razão de equivalência ϕ para expressar o nível de oxigênio utilizado no processo.

$$\phi = \frac{\frac{m_{\text{comb}}}{m_{\text{ar real}}}}{\frac{m_{\text{comb}}}{m_{\text{ar esteq}}}} = \phi = \frac{m_{\text{ar esteq.}}}{m_{\text{ar real}}} = \frac{1}{\lambda} \quad (4.17)$$

As misturas ar-combustível com $\phi < 1$ são chamadas de misturas pobres em combustível, e as misturas com $\phi > 1$ são ditas misturas ricas em combustível.

4.4 Produtos de combustão

De maneira geral, em uma mistura gasosa, a massa de cada composto da mistura pode ser expressa em termos da massa total, conforme mostra a Equação (4.18). A soma de todas as frações mássicas é igual a 1.

$$f_{m_i} = \frac{m_i}{m_t} \text{ e } \sum_{i=1}^n f_{m_i} = 1 \quad (4.18)$$

Ademais, em uma mistura gasosa, a quantidade de cada componente da mistura pode ser expressa em termos de base molar, conforme mostra a Equação (4.19), e, de modo idêntico à fração mássica, a soma de todas as frações molares é igual a 1.

$$f_{x_i} = \frac{N_i}{N_t} \text{ e } \sum_{i=1}^n f_{x_i} = 1 \quad (4.19)$$

em que:

$$N_i = \frac{m_i}{M_i} \text{ e } N_t = \frac{m_t}{M_t}$$

considerando que:

- N_i = número de mols do componente i da mistura gasosa;
- N_t = número de mols total da mistura gasosa;
- m_i = massa do componente i na mistura gasosa, em kg;
- m_t = massa total da mistura gasosa, em kg;
- M_i = massa molecular do componente i da mistura gasosa, em kg/kmol;
- M_t = massa molecular da mistura gasosa, em kg/kmol.

Assumindo-se a hipótese de que uma mistura gasosa é um gás perfeito, em tal caso a fração molar é igual à fração volumétrica, que é usual para expressar a concentração de cada um dos compostos dos gases gerados no processo de combustão.

Observa-se, ainda, que a concentração de cada componente presente nos gases de combustão pode ser expressa na base seca e na base úmida.

4.4.1 Vapor de água nos gases de combustão

A umidade do combustível e dos gases de combustão afeta sensivelmente o projeto do sistema de combustão, bem como o diagnóstico do processo de combustão.

Dependendo do combustível utilizado, a quantidade de vapor de água nos gases de combustão pode ser substancial. A título de exemplo, quando da combustão do gás natural, a massa de água produzida na combustão é mais que o dobro da massa de gás natural queimada. Somada à água

produzida a partir do hidrogênio do combustível, a umidade do combustível também contribui para aumentar a quantidade de vapor de água nos gases de combustão.

Efeitos importantes como o do valor do poder calorífico do combustível, que depende da quantidade de água nos gases de combustão e da temperatura dos gases na chaminé, a qual deve ser acima da temperatura de orvalho dos gases, afetam sensivelmente a eficiência térmica do sistema de combustão.

Ademais, a umidade do combustível e a quantidade de água formada na combustão afetam a temperatura de chama, pois o calor específico do vapor de água é aproximadamente duas vezes o do ar e dos gases de combustão secos. O resultado da presença de umidade e de sua variação no processo reside no fato de ser necessária muito mais energia para elevar a temperatura do gás de combustão úmido que para o gás de combustão seco. Assim, as temperaturas da chama são mais baixas quando há grande quantidade de vapor de água presente.

A análise dos gases de combustão é importante, pois a partir dela pode-se avaliar e controlar o processo de combustão, auxiliar no balanço de massa para calcular a vazão de reagentes e quantificar poluentes formados no processo.

4.4.2 Concentração de CO₂ nos gases de combustão

A concentração de CO₂ nos gases de combustão é um parâmetro indicador do rendimento do processo de combustão quando se considera o combustível e o excesso de ar. Para relações de ar/combustível igual a 1, ou seja, condição estequiométrica, as concentrações de CO₂ são máximas. Para relações abaixo da estequiométrica, a concentração de CO₂ é reduzida em função do aparecimento dos produtos de combustão incompleta, em particular o monóxido de carbono.

4.5 Entalpia de combustão e poder calorífico

4.5.1 Entalpia de formação e entalpia de combustão

A entalpia de formação (ΔH_f^0) de um composto químico corresponde à variação da entalpia da reação de formação do composto a partir das espécies elementares que o compõem. No processo, a energia pode ser a liberada ou absorvida pela reação de formação, dependendo do composto formado.

Por outro lado, a entalpia de combustão corresponde à energia liberada pelas reações de combustão completa de um combustível com um oxidante. A entalpia de combustão pode ser calculada somando-se as energias de formação de cada composto formado.

Fisicamente, a entalpia de formação corresponde à entalpia associada à quebra de ligações químicas de elementos e à formação de novas ligações químicas para a formação de um

novo composto, ou seja, é a energia liberada ou absorvida pela reação de formação de compostos.

$$h_i = h_{fi}^0 + \Delta h_{si} \quad (4.20)$$

em que: h_{fi}^0

h_i = entalpia de formação do composto i à temperatura T e pressão P ;

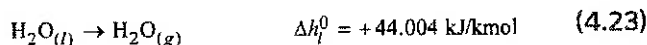
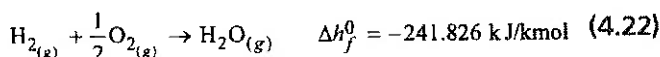
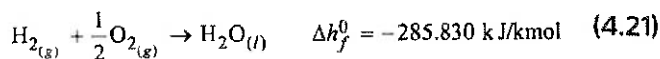
h_{fi}^0 = entalpia de formação do composto i para uma condição de referência (T_{ref} e P_{ref});

h_{si} = entalpia sensível, que é a diferença de entalpia do composto i entre a condição T e P a condição de referência T_{ref} e P_{ref} ;

$T_{ref} = 298 \text{ K}$;

$P_{ref} = 1 \text{ atm}$.

Exemplificando, as Equações (4.21) e (4.22) apresentam as entalpias de formação da água no estado líquido e da água no estado gasoso. A diferença de entalpia de formação da água no estado vapor e no estado líquido é seu calor latente de vaporização (Eq. 4.14).



Ressalta-se que, para compostos que se encontram no estado natural de ocorrência de seus elementos químicos, na condição padrão, a entalpia desses compostos, nessa condição, é admitida como zero.

Por exemplo, o oxigênio em seu estado natural de ocorrência, ou no estado em que é encontrado em maior abundância, a 298 K e 1 atm, é oxigênio molecular (O₂) e não atômico (O). Por conseguinte, a entalpia do O₂ na condição padrão é igual a zero. No caso do carbono, sua forma mais abundante de ocorrência é como grafite e não como diamante; portanto, a entalpia de formação do carbono na forma de grafite é igual a zero na condição de temperatura igual a 298 K e pressão a 1 atm.

A Fig. 4.4 ilustra a definição da entalpia de formação de um composto. Dessa figura se depreende que a entalpia de formação é igual ao calor trocado pelo volume de controle quando ocorre a reação entre elementos para a formação de compostos, de maneira que ambos, reagentes e produtos, estejam na mesma condição, ou seja, a condição padrão ($T = 298 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$). No exemplo temos que a entalpia de formação do CO₂ é igual a -393.522 kJ/kmol de CO₂ formado.

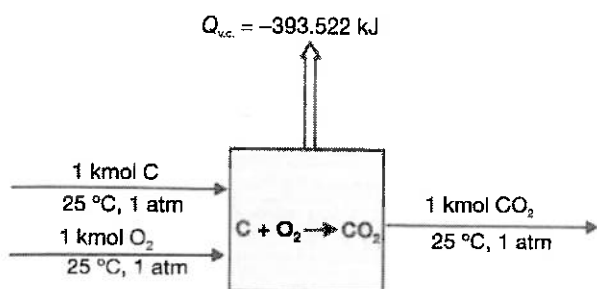


Figura 4.4 Exemplo do conceito de entalpia de formação.

Aplicando-se a Primeira Lei da Termodinâmica para o volume de controle (v.c.) da Fig. 4.3 temos que:

$$Q_{v.c.} = \sum_{P=1}^n n_P \bar{h}_P - \sum_{R=1}^n n_R \bar{h}_R \quad (4.24)$$

$$Q_{v.c.} = h_{\text{CO}_2(298)}^* - h_{\text{C}(298)}^* - h_{\text{O}_2(298)}^* \quad (4.25)$$

Considerando que:

$$h_{\text{C}(298)}^* = h_{\text{O}_2(298)}^* = 0 \quad (4.26)$$

então, a entalpia do CO_2

$$h_{\text{CO}_2}^0 = h_{\text{CO}_2(298)}^* = 393.522 \text{ kJ/kmol} \quad (4.27)$$

Por convenção, quando há a liberação de energia através do v.c., utiliza-se o sinal negativo para a entalpia de formação, a fim de diferenciá-la da entalpia de formação de outros compostos que demandam acréscimo de energia, casos esses em que a entalpia de formação tem sinal positivo.

Na Tabela 4.4 é mostrada a entalpia de formação de várias substâncias. É possível ver que a entalpia de formação da grafita (carbono sólido) é igual a zero e que a entalpia das substâncias que contêm carbono em sua molécula é dada com base em grafita.

Tabela 4.4 Propriedades Termoquímicas a 298 K e 1 atm de Substâncias Selecionadas

Substância	Fórmula	Massa molar, M (kg/kmol)	Entalpia de formação, \bar{h}_f^0 (kJ/kmol)	Função de Gibbs de formação, \bar{g}_f^0 (kJ/kmol)	Entropia absoluta, s^0 (kJ/kmol · K)	Poder calorífico	
						Superior, PCS (kJ/kg)	Inferior, PCI (kJ/kg)
Carbono	C(s)	12,01	0	0	5,74	32.770	32.770
Hidrogênio	H ₂ (g)	2,016	0	0	130,57	141.780	119.950
Nitrogênio	N ₂ (g)	28,01	0	0	191,50	—	—
Oxigênio	O ₂ (g)	32,00	0	0	205,03	—	—
Monóxido de carbono	CO(g)	28,01	-110.530	-137.150	197,54	—	—
Dióxido de carbono	CO ₂ (g)	44,01	-393.520	-394.380	213,69	—	—
Água	H ₂ O(g)	18,02	-241.820	-228.590	188,72	—	—
Água	H ₂ O(l)	18,02	-285.830	-237.180	69,95	—	—
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂ (g)	34,02	-136.310	-105.600	232,63	—	—
Amônia	NH ₃ (g)	17,03	-46.190	-16.590	192,33	—	—
Oxigênio	O(g)	16,00	249.170	231.770	160,95	—	—
Hidrogênio	H(g)	1,008	218.000	203.290	114,61	—	—
Nitrogênio	N(g)	14,01	472.680	455.510	153,19	—	—
Hidroxila	OH(g)	17,01	39.460	34.280	183,75	—	—
Metano	CH ₄ (g)	16,04	-74.850	-50.790	186,16	55.510	50.020

(Continua)

Tabela 4.4 Propriedades Termoquímicas a 298 K e 1 atm de Substâncias Seleccionadas (continuação)

Substância	Fórmula	Massa molar, M (kg/kmol)	Entalpia de formação, h_f° (kJ/kmol)	Função de Gibbs de formação, \bar{g}_f° (kJ/kmol)	Poder calorífico		
					Entropia absoluta, s° (kJ/kmol · K)	Superior, PCS (kJ/kg)	Inferior, PCI (kJ/kg)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	26,04	226.730	209.170	200,85	49.910	48.220
Etileno	$C_2H_4(g)$	28,05	52.280	68.120	219,83	50.300	47.160
Etano	$C_2H_6(g)$	30,07	-84.680	-32.890	229,49	51.870	47.480
Propileno	$C_3H_6(g)$	42,08	20.410	62.720	266,94	48.920	45.780
Propano	$C_3H_8(g)$	44,09	-103.850	-23.490	269,91	50.350	46.360
Butano	$C_4H_{10}(g)$	58,12	-126.150	-15.710	310,03	49.500	45.720
Pentano	$C_5H_{12}(g)$	72,15	-146.440	-8.200	348,40	49.010	45.350
Octano	$C_8H_{18}(g)$	114,22	-208.450	17.320	463,67	48.260	44.790
Octano	$C_8H_{18}(l)$	114,22	-249.910	6.610	360,79	47.900	44.430
Benzeno	$C_6H_6(g)$	78,11	82.930	129.660	269,20	42.270	40.580
Metanol	$CH_3OH(g)$	32,04	-200.890	-162.140	239,70	23.850	21.110
Metanol	$CH_3OH(l)$	32,04	-238.810	-166.290	126,80	22.670	19.920
Etanol	$C_2H_5OH(g)$	46,07	-235.310	-168.570	282,59	30.590	27.720
Etanol	$C_2H_5OH(l)$	46,07	-277.690	-174.890	160,70	29.670	26.800

Fonte: Moran e Shapiro, 2002.

4.5.2 Poder calorífico

O poder calorífico de um combustível é definido como a quantidade de calor liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa (1 kg) ou de volume (1 m³) de combustível.

Do ponto de vista termodinâmico, o poder calorífico corresponde à entalpia de formação-padrão das reações de combustão em valor absoluto e pode ser expresso em MJ/kg ou MJ/Nm³ e em outras unidades, como kcal/kg, kcal/Nm³, MBTU/libra, MBTU/galão, de acordo com as unidades de interesse.

O valor do poder calorífico é determinado experimentalmente ou por meio de modelos teóricos. Os valores determinados por meio de modelos teóricos são considerados valores estimativos, visto que eles englobam os diversos tipos de ligações moleculares dos componentes do combustível.

Experimentalmente, o valor do poder calorífico é determinado por meio de calorímetros adiabáticos, amplamente conhecidos como “bomba calorimétrica”. No calorímetro, o calor liberado durante a combustão completa de uma quantidade de combustível é transferido para um fluxo de água cuja vazão e temperaturas são medidas.

O valor do poder calorífico determinado de modo experimental, quando a água formada durante o processo de combustão se encontra no estado líquido, é chamado de poder calorífico superior (PCS), isso porque a parcela do calor latente de vaporização da água é contabilizada como disponível. Por

outro lado, quando subtraída do PCS a parcela referente ao calor latente de vaporização da água presente nos gases de combustão, o valor do poder calorífico determinado é denominado poder calorífico inferior (PCI).

Observa-se que a diferença entre o PCS e o PCI é igual à entalpia de vaporização da água formada na combustão do hidrogênio presente no combustível e a da sua umidade.

O modelo de Dulong é utilizado para determinar o poder calorífico de combustíveis sólidos ou líquidos a partir dos teores de carbono, hidrogênio e enxofre em base seca. Nesse modelo, o poder calorífico é igual à soma das entalpias de formação dos elementos que compõem o combustível. Matematicamente, as Equações (4.28) e (4.29) são utilizadas para determinação do valor do poder calorífico superior e inferior de combustíveis sólido ou líquido.

Para combustíveis gasosos, o cálculo do poder calorífico pelo modelo de Dulong é igual à soma dos produtos das frações mássicas ou volumétricas de cada componente individual pelo seu respectivo poder calorífico. As Equações (4.30), (4.31) e (4.32) são aplicadas para cálculo do poder calorífico de combustíveis gasosos.

A Tabela 4.5 lista o PCS e PCI de alguns gases puros cujos valores são utilizados para cálculo do poder calorífico de misturas gasosas empregando-se o modelo de Dulong. Essa tabela apresenta, também, o poder calorífico de algumas misturas gasosas mais utilizadas no setor industrial. Além disso, na Tabela 4.6 é apresentado o PCS e PCI de alguns combustíveis sólidos e líquidos.

$$PCS = 8.100c + 34.400 \left[h - \frac{o}{8} \right] + 2.500s \quad (4.28)$$

$$PCI = 8.100c + 34.400 \left[h - \frac{o}{8} \right] + 2.500s - h_{lv}(9h + u) \quad (4.29)$$

$$PCS = \sum_{i=1}^n PCS_i x_i \quad (4.30)$$

considerando que:

PCS_i = PCS de cada componente;

x_i = fração mássica ou volumétrica de cada componente.

$$PCI = PCS - (m_{H_2O} \times h_{lv}) \quad (4.31)$$

$$m_{H_2O} = 9 \times h \quad (4.32)$$

Evidencia-se que o valor do PCI é utilizado em cálculos, com o objetivo de determinar o rendimento térmico do processo. Para tanto, considera-se que a temperatura dos gases de combustão seja superior à temperatura de condensação da água.

O poder calorífico de um combustível é igualmente utilizado para o cálculo da temperatura adiabática de chama e rendimentos energéticos de ciclos termodinâmicos de geração de potência.

Do ponto de vista econômico, o poder calorífico é utilizado para calcular também o preço de qualquer combustível, preço esse que é expresso em \$/MJ.

Tabela 4.5 Poder calorífico de gases selecionados

Gás	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)
Metano (CH ₄)	55.539	50.028
Propano (C ₃ H ₈)	50.342	46.332
Butano (C ₄ H ₁₀)	49.522	45.719
Gás natural da Bolívia	53.638	48.418
Gás natural de Santos	53.112	48.020
Monóxido de carbono (CO)	10.104	10.104
Hidrogênio (H ₂)	120.900	142.832
Gás pobre de carvão vegetal	4.630	4.402
GLP	49.933	46.026
Gás de nafta	27.014	23.996

Fonte: calculado pelo Software Vulcano. Disponível em: <https://dynamis-br.com/downloads/>. Acesso em: 22 dez 2020.

em que:

PCS = poder calorífico superior, em kJ/kg;

PCI = poder calorífico inferior, em kJ/kg;

c = teor de carbono, em kg c / kg combustível;

h = teor de hidrogênio, em kg h / kg combustível; o = teor de oxigênio, em kg o / kg combustível;

s = teor de enxofre, em kg s / kg combustível;

u = umidade do combustível, em kg H₂O/kg de combustível seco.

4.6 Temperatura adiabática de chama

Na condição de ausência de alguma interação de trabalho qualquer e nenhuma mudança na energia cinética e potencial, a energia química liberada durante o processo de combustão é liberada como calor para o ambiente, ou usada internamente para aumentar a temperatura dos produtos da combustão. Na condição em que não há perdas de calor para o ambiente, a temperatura dos produtos de combustão atinge o valor máximo, conhecido como *temperatura adiabática de chama*. Essa máxima

Tabela 4.6 Poder calorífico superior e inferior e composição química de combustíveis sólidos e líquidos

Combustível	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Cinzas (%)	Umidade BU (%)	PCI (kJ/kg)	PCS (kJ/kg)
Alcatrão de madeira	52,0	6,5	41,0	0,5	—	—	—	21.604	23.029
Biodiesel de óleo de soja (ésteres etílicos)	71,0	10,8	18,2	—	—	—	—	36.668	30.036
Óleo diesel	85,8	13,5	—	—	0,7	—	—	39.203	42.164
Óleo combustível	86,5	10,6	—	<1	2,8	0,1	—	39.717	42.041
Óleo combustível de xisto	82,7	10,8	4,3	0,4	1,8	—	—	40.612	42.989
Carvão mineral (mina de Tubarão)	43,5	2,8	6,5	0,9	2,3	37,7	6,5	17.643	18.418
Carvão mineral (mina de Leão – leve)	49,9	3,3	9,3	0,7	1,8	20,0	15,0	18.922	20.020
Carvão mineral (China)	62,7	3,9	10,3	0,8	0,5	4,7	17,1	23.709	24.976
Carvão mineral (África do Sul)	60,7	4,5	9,1	1,6	0,7	10,1	4,3	27.207	28.299
Carvão vegetal	88,2	2,0	2,9	0,2	—	4,7	2,0	32.572	33.051
Coque de petróleo	86,3	3,8	1,7	1,5	5,4	0,3	1,0	34.617	35.468

Fonte: calculado pelo Software Vulcano. Disponível em: <https://dynamis-br.com/downloads/>. Acesso em: 22 dez 2020.

temperatura é hipotética, uma vez que considera que o calor liberado nas reações de combustão é todo transferido para os gases de combustão, não considerando, portanto, as perdas para o meio.

O valor da temperatura adiabática de chama está relacionado com certa condição de pressão, temperatura e concentração de entrada dos reagentes. O valor da temperatura adiabática de chama depende, ainda, de o processo ocorrer sob pressão constante ou volume constante.

A Fig. 4.3 ilustra de forma qualitativa a relação da temperatura adiabática de chama com o excesso de comburente (λ) envolvido no processo.

A análise da Fig. 4.3 mostra que a temperatura adiabática de chama é maior na região estequiométrica, atingindo o seu valor máximo exatamente quando $\lambda = 1$. Na região subestequiométrica, $\lambda < 1$, a temperatura é menor em razão de parte das reações exotérmicas não ocorrerem por falta de oxigênio (menor liberação de energia). Na região com excesso de ar, $\lambda > 1$, a temperatura diminui, pois parte da energia liberada pelas reações químicas é utilizada para aquecer o comburente em excesso.

A temperatura adiabática de chama atinge valores de centenas de °C, fato que dificulta a determinação da composição da fase gasosa, já que, nessas temperaturas, o equilíbrio químico das reações é muito complexo e instável. A temperatura adiabática de chama pode ser calculada considerando-se as entalpias de formação dos produtos de combustão, aplicando-se a Primeira Lei da Termodinâmica para um sistema adiabático, ou seja, considerando-se que todo o calor resultante da combustão é transformado em entalpia dos produtos de combustão. Nos cálculos, considera-se também que no processo não haja formação de compostos resultantes de combustão incompleta.

Matematicamente, a temperatura adiabática de chama pode ser expressa pela Equação (4.33), que permite calcular o valor da temperatura adiabática de chama a partir do poder calorífico do combustível.

$$\dot{m}_c \times C_{p_{gás}} \times (T_{ch} - T_m) = \dot{m}_c \times PCI$$

$$T_{ch} = T_m + \frac{\dot{m}_c \times PCI}{\dot{m}_{gás} \times C_{p_{gás}}} \quad (4.33)$$

em que:

T_{ch} = temperatura adiabática da chama, em K;
 T_m = temperatura da mistura ar de combustão e combustível na entrada, em K;
 \dot{m}_c = vazão mássica de combustível queimado, em kg/s;
 $\dot{m}_{gás}$ = vazão mássica dos gases de combustão, em kg/s;
 $C_{p_{gás}}$ = calor específico dos gases de combustão, em kJ/kg · K.

Ressalta-se que a determinação da temperatura adiabática de chama sob pressão constante é adequada para processos de combustão em fornos, caldeira e turbinas a gás. Por outro lado, a determinação da temperatura adiabática de chama mediante a hipótese de volume constante é mais adequada quando se trata de processos de combustão, como os do tipo do ciclo de Otto.

Observa-se que há diferenças significativas entre o valor da temperatura adiabática de chama calculado para processos sob pressão constante e sob volume constante. Os processos sob volume constante resultam em centenas de graus acima dos graus dos processos sob pressão constante. Essa diferença pode ser atribuída à não realização de trabalho pelas forças de pressão, uma vez que o volume permanece constante.

4.7 Eficiência de combustão

O conceito de eficiência total tem sido empregado com o objetivo de maximizar o desempenho global de um processo de combustão. A maximização da eficiência do processo de combustão, empregando-se o conceito de eficiência total, é obtida por meio do controle e do monitoramento de vários parâmetros de processo correlacionados entre as quatro áreas mais importantes do processo operacional, a saber: eficiência de combustão, eficiência na manutenção de equipamentos, segurança operacional e eficiência ambiental.

A eficiência total é definida como a eficácia que qualquer sistema de combustão apresenta ao converter a energia interna contida no combustível em energia térmica para utilização pelo processo. Por outro lado, a eficiência de combustão é definida como a energia total contida por unidade de combustível menos a energia perdida pelos gases de combustão e combustível não queimado que fluem pela chaminé.

Embora alguma perda no processo de combustão seja inevitável, o ajuste do equipamento pode muitas vezes reduzir significativamente as perdas pelos gases de combustão e, dessa forma, reduzir gastos com combustível.

Matematicamente, a eficiência de combustão pode ser calculada pela Equação (4.34). O gráfico da Fig. 4.3 mostra que, na prática, a eficiência de combustão será máxima quando se opera com certo excesso de ar de combustão ($\lambda > 1$).

$$\eta = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{m}_c \times PC} \times 100 \quad (4.34)$$

em que:

η = eficiência de combustão, em %;
 \dot{Q}_c = taxa de calor liberado na reação de combustão, em MJ/s;
 PC = poder calorífico do combustível, em MJ/kg.

4.8 Formação e técnicas de controle de poluentes

A utilização de técnicas de controle de emissões de poluentes, provenientes das taxas de emissão ou de formação de poluentes, podem apresentar impactos significativos na eficiência térmica global e nos custos de operação e de capital.

A redução das taxas de emissões pode ser obtida utilizando-se técnicas denominadas de fim de tubo (*end of pipe*) ou pós-combustão que contemplam a instalação de equipamentos como eletrofiltros, lavadores de gases, filtro de mangas, entre outros. As tecnologias *end of pipe* têm como finalidade reduzir as taxas de emissões atmosféricas dos poluentes gerados no processo, enquanto as tecnologias de prevenção visam a reduzir a taxa de formação do poluente.

Atualmente, a estratégia ambiental busca privilegiar as práticas de prevenção à poluição, que, para processos de combustão, privilegiam o uso de queimadores do tipo baixa emissão de NO_x (*Low- NO_x burners*), a recirculação de gases e a requieima

(*reburning*), além da substituição do combustível por outro, considerado "mais limpo".

O processo de combustão é tido como um dos maiores geradores de poluentes atmosféricos. Dependendo do tipo de combustível utilizado, do tipo de equipamento e das condições operacionais do equipamento de combustão, podem-se formar poluentes como: material particulado, dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (VOCs), dioxinas e furanos entre outros, que, quando lançados na atmosfera, mesmo sendo diluídos em milhares de vezes, podem causar impactos significativos na qualidade do ar local, regional e global.

Somado a esses poluentes, o processo de combustão também é considerado fonte importantíssima de geração de CO_2 , principal gás causador de efeito estufa.

A utilização de técnicas que controlem as taxas de emissão ou de formação desses poluentes é de fundamental importância para minimizar os possíveis impactos causados pela utilização de processo de combustão.

A magnitude dos impactos resultantes dos poluentes atmosféricos emitidos por um processo de combustão são fortemente dependentes da quantidade, do tipo de combustível utilizado, do tipo de equipamento e das condições operacionais. Assim sendo, uma planta que utiliza o gás natural como combustível gera quantidades desprezíveis de óxidos de enxofre e material particulado, contudo, pode gerar quantidades de NO_x cerca de 60 % maiores que as plantas que utilizam carvão.

Atualmente, técnicas que buscam a redução da taxa de formação de poluentes, denominadas de técnicas de prevenção, devem ser priorizadas em relação às técnicas de fim de tubo que buscam a redução da taxa de emissão.

A utilização de técnicas de controle de emissões de poluentes em processos de combustão, independentemente de ser relativa às taxas de emissão ou de formação de poluentes, pode apresentar impactos importantes na eficiência térmica global e nos custos de operação e de capital. Portanto, a utilização de técnicas que previnam, minimizem ou controlem as emissões de poluentes atmosféricos não só é bem-vinda, como obrigatória para o atendimento dos dispositivos legais que disciplinam a atividade.

Posto isso, é de fundamental importância o conhecimento dos fenômenos que regem a formação dos poluentes atmosféricos em processos de combustão.

4.8.1 Mecanismos de formação de NO_x e tecnologias para redução de emissões

4.8.1.1 Mecanismos de formação

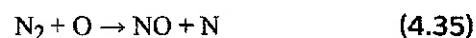
Por causa das altas temperaturas envolvidas no processo de combustão, a formação de óxidos de nitrogênio é inevitável, uma vez que o principal fator que rege a formação de NO_x são os níveis de temperatura.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são resultantes da reação do nitrogênio presente na composição dos combustíveis e do ar de combustão. Sua formação depende não só da composição

do combustível e do comburente como do modo de operação e do projeto dos queimadores e da câmara de combustão. Cada um desses parâmetros tem importância significativa na quantidade total do NO_x formado.

Os óxidos de nitrogênio são formados essencialmente por quatro mecanismos. O primeiro deles, denominado de NO_x térmico, é produto da reação entre o nitrogênio do ar de combustão e o oxigênio, ocorrendo em regiões com temperatura acima de 1.200 °C. Sua formação depende da temperatura da fase gasosa na chama, do excesso de ar empregado e do tempo de residência dos gases na zona de altas temperaturas. Esse mecanismo foi proposto inicialmente por Zeldovich *et al.* (1947).

Segundo Zeldovich (1947), a formação do NO_x térmico acontece segundo o conjunto de reações 4.35 a 4.38 dessas, e a reação 4.38 sumariza o conjunto das reações envolvidas no processo de formação do NO_x térmico.



No que se refere à energia necessária para que essas reações ocorram, a reação 4.35 é a reação limitante por ser a que necessita de mais energia de ativação para que venha a ocorrer. Por outro lado, nas regiões de combustão estequiométrica e rica em combustível, a reação 4.37 é a principal.

Desse modo, as técnicas para controlar ou minimizar a formação de NO_x por meio do mecanismo térmico incluem: a redução da concentração do oxigênio em locais da chama em que há pico de temperatura; a redução do tempo de residência das espécies na região na qual há temperatura de pico na chama; e a manutenção de temperaturas de pico na chama em valores abaixo de 1.500 °C.

O segundo mecanismo de formação, denominado NO_x combustível, que corresponde ao NO_x , é formado a partir da reação do nitrogênio do combustível com o oxigênio do ar. Esse mecanismo ocorre predominantemente em níveis de temperaturas entre 900 e 1.200 °C e depende do teor de nitrogênio presente no combustível e dos teores de oxigênio disponíveis na região da chama (excesso de ar local).

A Fig. 4.5 mostra a dependência da concentração mássica de nitrogênio no combustível e da concentração mássica de oxigênio com a formação de NO_x .

A análise da Fig. 4.5 indica que a formação de NO_x é mais fortemente dependente da concentração de oxigênio local presente na chama e da mistura do combustível com o ar do que da concentração de nitrogênio no combustível.

Igualmente, no NO_x térmico, a formação do NO_x combustível é regida pelas condições locais de combustão na chama. Por causa das diferenças espaciais de temperatura, oxigênio e outros fatores, as condições locais são referidas às condições de uma área específica da zona de combustão.

No que pese ambos os NO_x , o do combustível e o térmico, dependerem das condições locais para se formar, o NO_x combustível é formado em temperaturas relativamente baixas em comparação com o NO_x térmico. Enquanto a formação do NO_x térmico ocorre a temperaturas superiores a 1.500°C , a do NO_x do combustível acontece em níveis de temperatura ao redor de 900 e 1.200°C .

Além disso, apesar de o NO_x formado pela via térmica representar a maior parcela das emissões de NO_x , o NO_x formado pela via do nitrogênio do combustível, em certos casos, pode representar mais de 40 % ou 50 % do total das emissões. Desse modo a redução dos níveis de nitrogênio no combustível é um fator importante para a redução dos níveis de emissões de NO_x que se formam a partir do mecanismo de formação do NO_x combustível.

Destaca-se que, se por um lado o aumento na concentração de oxigênio pode acarretar aumento da concentração de NO_x , a redução significativa na disponibilidade de oxigênio pode ocasionar a formação significativa de monóxido de carbono, ou seja, há uma relação inversa entre as taxas de formação de NO_x e CO, conforme mostra a Fig. 4.6.

A Fig. 4.6 mostra que a faixa adequada de operação situa-se, portanto, mais próxima da região em que os teores de O_2 nos gases de combustão indicam que ainda existe ar de combustão em excesso e em quantidade suficiente, abaixo da qual as alterações nos valores de teores de CO serão significativos. Por conseguinte, o aumento das emissões de CO sinaliza o agravamento das condições de combustão na direção da perda de rendimento térmico pela queima incompleta do combustível.

O terceiro mecanismo de formação de NO_x , o NO_x *prompt*, é formado na região de frente de chama, cujo mecanismos de reação foi proposto por Fenimore (1971).

Segundo Fenimore, o NO_x *prompt* se forma em função da presença de espécies orgânicas parcialmente oxidadas que se apresentam na chama. Por esse mecanismo, o nitrogênio do combustível reage rapidamente na presença de radicais livres, como HCN, NH e N, formando um composto intermediário,

o HCN, o qual se constitui do N elementar e é rapidamente oxidado para formar NO_2 .

Dos três mecanismos de formação de NO_x descritos, o *prompt* NO_x é considerado o mecanismo de menor significância. O mecanismo *prompt* tem maior importância em processo de combustão a baixa temperatura e em zonas ricas em combustíveis, como as encontradas em turbinas a gás.

A Tabela 4.7 apresenta fatores de emissão de NO_x para a queima de diferentes combustíveis e equipamentos de combustão.

Tabela 4.7 Fatores de emissão de NO_x para diferentes processos e combustíveis

Combustível e tecnologia	Fator de emissão de NO_x	Unidades
Óleo combustível n. 5 (queima frontal em centrais termoeletricas)	8,04	kg/10 ³ L
Óleo combustível n. 5 (queima tangencial em centrais termoeletricas)	5,04	kg/10 ³ L
Diesel (caldeiras industriais)	2,4	kg/10 ³ L
Gás natural (caldeiras de grande porte com queima frontal)	4.480	kg/10 ⁶ m ³
Gás natural (caldeiras de grande porte com queima tangencial)	2.270	kg/10 ⁶ m ³
Carvão betuminoso (caldeiras de grande porte com queima frontal)	6	kg/t
Carvão betuminoso (caldeiras de grande porte com queima tangencial)	5	kg/t
Resíduos de madeira (combustor de leito fluidizado)	1	kg/t
Bagaço de cana	1,2	kg/t

Fonte: adaptado de USEPA (2000).

4.8.1.2 Controle da taxa de formação de NO_x : técnicas de prevenção

A análise dos mecanismos de formação de NO_x mostra que os principais fatores que contribuem para a formação de NO_x são: temperatura, excesso de ar, tempo de residência dos gases a temperaturas elevadas, taxas de mistura e teores de nitrogênio no combustível. Entre esses fatores, o que mais contribui para a formação de NO_x é a existência de temperatura elevada em determinadas regiões da chama. Sendo assim, técnicas que diminuam os níveis de temperatura da chama sem afetar a eficiência global do processo impactam positivamente a taxa de formação de NO_x .

As técnicas de prevenção à poluição para emissões de NO_x envolvem desde ações de custo zero, como um simples ajuste do excesso de ar, até ações de custo muito elevado, como a instalação de queimadores de última geração do tipo *Low-NO_x* ou *Ultra Low-NO_x*, cuja concepção proporciona a redução das taxas de formação de poluente.

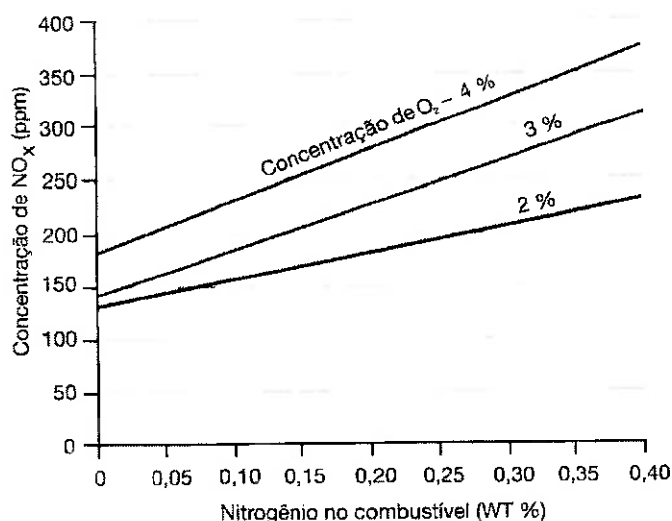


Figura 4.5 Formação de NO_x em função do teor de nitrogênio no combustível.

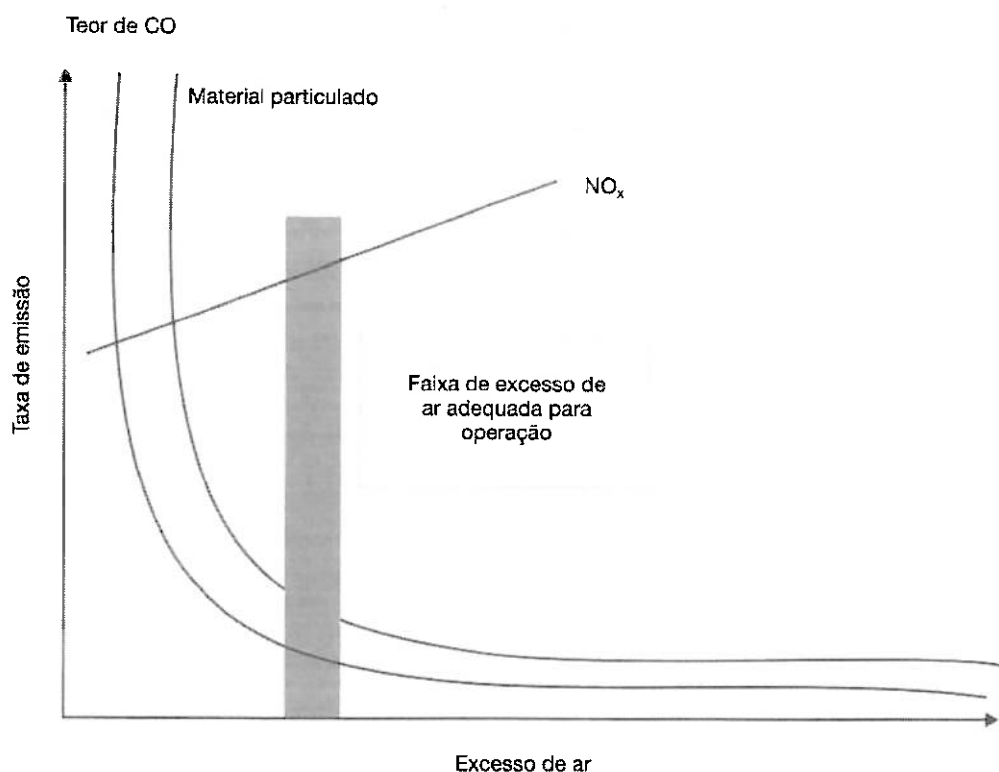


Figura 4.6 Influência do excesso de ar de combustão nas emissões atmosféricas.

a) Redução do excesso de ar

O controle da formação de NO_x por meio da redução do excesso de ar é um procedimento relativamente simples de ser operacionalizado. Essa técnica reduz a quantidade de oxigênio disponível na região da chama, em que as temperaturas são elevadas, e reduz igualmente o pico de temperatura e a disponibilidade de nitrogênio na chama, que são fatores determinantes na formação do NO_x térmico.

Ressalta-se que a redução do excesso de ar, além de reduzir a formação do NO_x , também impacta positivamente a eficiência térmica, desde que a relação estequiométrica seja mantida em um nível que proporcione a combustão completa, de modo a evitar a formação de CO e de carbono não queimado, cujas consequências podem ser percebidas tanto nas emissões atmosféricas como na redução da eficiência de combustão (Santos; Messias, 2009).

Os custos de implantação de medidas que proporcionam a redução do excesso de ar são quase inexistentes, por requerem apenas ajuste dos parâmetros de combustão.

b) Redução do tempo de residência

A redução do tempo de residência dos gases em temperaturas elevadas auxilia na redução das taxas de formação de NO_x , uma vez que o mecanismo proposto por Zeldovich (1947) evidencia que a velocidade das reações envolvidas na formação de NO_x são lentas e, portanto, quanto maior o tempo de residência dos gases de combustão em regiões de altas temperaturas, maior será a taxa de formação de NO_x . Para tanto, técnicas de estagiamento de ar e ou de combustível proporcionam a condição desejada.

c) Homogeneidade da mistura

Segundo Carvalho Júnior (2003), o estudo de Lyons (1982) é que mostrou a importância do grau de homogeneidade da mistura dos gases e da razão de equivalência média da combustão na redução das taxas de formação de NO_x .

Segundo os autores, quanto mais homogênea for a mistura das chamas extremamente pobres em combustível e com razão de equivalência em torno de 0,6, menor será a taxa de formação de NO_x . Essa condição operacional leva à diminuição das regiões com altas temperaturas na zona em que ocorrem as reações. Por outro lado, quando o processo de combustão ocorre no entorno da condição estequiométrica, a homogeneidade dos reagentes é prejudicial por gerar uma distribuição também homogênea da temperatura que, em geral, é elevada, favorecendo assim a formação de NO_x .

d) Chama estagiada

A utilização da técnica de chamas estagiadas (*reburning* ou *requeima*) que envolve o estagiamento da injeção dos reagentes no processo de combustão e a recirculação dos gases de combustão para região da chama são ações que reduzem a temperatura e a concentração de oxigênio no núcleo da chama, contribuindo dessa forma para a diminuição da taxa de formação de NO_x .

A técnica de requeima envolve a realização de combustão em três zonas distintas:

- Zona de combustão primária, na qual 80 % a 85 % do combustível é queimado em atmosfera oxidante ou ligeiramente redutora;

- Zona de combustão secundária, ou zona de requeima, em que uma parcela do combustível total necessário é injetada para gerar uma atmosfera redutora. Nessa região são formados radicais livres de hidrocarbonetos que reagem com o NO_x formado na zona primária. Outros compostos, como amônia, são também gerados nessa zona;
- Zona de queima do combustível de requeima, na qual é concluído o processo de combustão mediante a adição de ar complementar.

Na técnica de requeima, combustíveis diferentes do combustível principal são utilizados como combustível de requeima (carvão pulverizado, óleo combustível, gás natural etc.). Observa-se que o combustível mais utilizado é o gás natural, pelo fato de o nitrogênio presente em sua composição estar na forma de N_2 .

A despeito da possibilidade da implementação da técnica de requeima para todos os tipos de combustíveis, e em combinação com outras técnicas de redução de NO_x , a necessidade de grandes volumes de câmara de combustão para implementação da requeima pode significar uma restrição forte, em especial quando há limitações de espaço.

e) Queimadores Low-NO_x

Queimadores tipo Low-NO_x proporcionam chamas com duas zonas distintas. Na zona primária, localizada na raiz de chama, as temperaturas são elevadas e a atmosfera é redutora. Na zona secundária, localizada no final da chama, as temperaturas são baixas e a atmosfera é oxidante. Na zona primária é gerada a maior parte do NO , que aumenta exponencialmente com a temperatura. Contudo a contribuição da zona secundária é muito reduzida.

A criação das duas zonas nos queimadores do tipo Low-NO_x são obtidas principalmente pela modificação da forma pela qual o ar e o combustível são introduzidos de modo a atrasar a mistura, reduzindo assim a disponibilidade de oxigênio e a temperatura de pico da chama.

Os queimadores do tipo Low-NO_x retardam a conversão do nitrogênio do combustível a NO_x e formação de NO_x térmico, sem causar prejuízos na eficiência de combustão. Atualmente, há diversos tipos de queimadores Low-NO_x , os quais incorporam em seus projetos as diferentes estratégias de controle: o estagiamento de ar, a recirculação de gases de combustão e o estagiamento do combustível.

A Tabela 4.8 compara as principais técnicas de redução das taxas de formação de NO_x utilizadas principalmente em equipamentos do tipo caldeiras. Evidencia-se que as reduções percentuais apresentadas são estimativas, visto que cada planta tem comportamento operacional diferenciado.

4.8.1.3 Técnicas de abatimento de emissões de NO_x (end of pipe) aplicadas para caldeiras e fornos

Tecnologias *end of pipe* para redução das taxas de emissão de NO_x envolvem a injeção de amônia, ureia e outros compostos

que reagem com NO_x e o reduzem a nitrogênio molecular. Essas técnicas são:

- Redução catalítica seletiva (*Selective Catalytic Reduction - SCR*).
- Redução não catalítica seletiva (*Selective Non-Catalytic Reduction - SNCR*).

O sistema de abatimento de emissões de NO_x por redução catalítica seletiva (SCR) é amplamente utilizado em instalações de grande porte, como centrais termoeletricas. O processo é baseado na redução seletiva dos óxidos de nitrogênio com amônia ou ureia na presença de um catalisador. O agente redutor, no caso amônia ou ureia, é injetado a montante do catalisador.

No que pese o processo apresentar eficiência de abatimento da ordem de 95 %, o processo apresenta a desvantagem de possíveis emissões de amônia em razão da reação incompleta da amônia com óxidos de nitrogênio, tanto pela perda de eficiência de conversão do catalisador, como por excesso de amônia.

A reação incompleta da amônia com o NO_x é denominada de NH_3 slip. Quando ocorre o NH_3 slip, além da possibilidade de emissões de amônia, pode ocorrer também a formação de sulfato de amônio que se incrusta nas paredes dos preaquecedores de ar ou na superfície do catalisador. O NH_3 slip pode ainda acarretar a presença de amônia nos efluentes líquidos gerados nos sistemas de dessulfurização e de limpeza dos trocadores de calor. No caso do combustível utilizado ser o gás natural, a formação de sulfato de amônio é desprezível pelo fato de as concentrações de enxofre presentes no gás natural serem irrisórias.

No que tange aos custos de investimento envolvidos, para o caso de caldeiras e fornos, são variáveis por depender do volume de gás a ser tratado e da taxa de conversão de NO_x esperada. Já os custos operacionais são fortemente dependentes da vida útil do catalisador, do consumo do agente redutor e do consumo de energia das máquinas de fluxo e reaquecimento do gás.

Os sistemas de redução não catalítica seletiva (SNCR) foram desenvolvidos visando a complementar as técnicas de prevenção de formação de NO_x .

As eficiências típicas de redução de NO_x obtidas, como o emprego da tecnologia SNCR, são da ordem de 20 % a 50 % quando os níveis de injeção de amônia e ureia são o estequiométrico. Contudo, quando ocorre desuniformidade da temperatura no sistema de combustão, a eficiência global de redução de NO_x pode ser limitada a valores inferiores a 50 %.

A Fig. 4.7 resume as principais rotas para controle de emissões de NO_x .

Especificamente para turbinas, as técnicas de prevenção contemplam técnicas úmidas e técnicas secas para redução da taxa de formação de NO_x .

As técnicas de controle úmido contemplam a injeção de vapor ou de água na região de altas temperaturas, condição essa que reduz a temperatura local e, conseqüentemente, reduz a

Tabela 4.8 Técnicas para redução da taxa de formação de NO_x : vantagens e desvantagens

Técnica	Vantagem	Desvantagem	% de redução		Aplicabilidade
			Gás		
Redução do excesso de ar	Melhora a eficiência térmica sem investimentos	Baixa eficiência para redução de NO_x	Gás	16 – 20	Todos os tipos de combustíveis
			Óleo	16 – 20	
			Carvão	20	
Combustão estagiada	Baixo custo e compatível com outras técnicas	Custo médio de instalação	Gás	30 – 40	Todos os tipos de combustíveis
			Óleo	30 – 40	
			Carvão	30 – 50	
Recirculação de gases a 30 %	Reduções significativas	Instabilidade da chama e alto custo	Gás	40 – 50	Baixos teores de nitrogênio
			Óleo	40 – 50	
			Carvão	NA	
Redução da vazão de ar preaquecido	Potencial para reduções significativas	Reduz a eficiência térmica	Gás	15 – 25	Baixos teores de nitrogênio
			Óleo	15 – 25	
			Carvão	15 – 25	

Fonte: adaptado de Usepa (2000).

formação de NO_x . Quanto às técnicas secas, as utilizadas consistem na combustão empobrecida, na combustão estagiada e na redução do tempo de residência.

Ressalta-se que o controle de formação de NO_x por injeção de água ou vapor em turbinas a gás proporciona uma redução na taxa de formação de NO_x da ordem de 70 %. A isso se soma a potência de saída do eixo da turbina que é aumentada de 5 a 6 % por causa do aumento do fluxo de massa através da turbina, que é proporcional à injeção de água ou vapor (Usepa, 2000). No que pese as vantagens, a técnica úmida reduz a eficiência do ciclo termodinâmico em 2 % a 3 %.

O estudo Rentz *et al.* (1990) mostra que a injeção de água em turbinas proporciona maior redução da taxa de formação de NO_x em comparação com a injeção de vapor. Esse desempenho é atribuído ao fato de que parte da energia do combustível é destinada à vaporização da água, cuja consequência é a redução da temperatura. O estudo mostra ainda que é necessário quase o dobro da quantidade de água injetada na forma líquida, quando essa é injetada na forma de vapor, para que sejam atingidas as mesmas taxas de redução de NO_x .

Usualmente, a vazão de água injetada é da ordem de 50 % da vazão de combustível e, no caso de injeção de vapor, a vazão é de 100 % a 200 % do fluxo de combustível (Usepa, 2000).

Quanto às técnicas secas para redução da taxa de formação de NO_x , essas buscam a redução da temperatura e do tempo de residência, fatores importantes na redução da taxa de formação de NO_x . Para tanto, a redução da relação combustível-ar com pré-mistura é utilizada para reduzir a taxa de formação de NO_x cuja consequência, além da redução dos picos de

temperatura da chama, também proporciona uma distribuição de temperatura mais uniforme ao longo da chama.

Igualmente, as técnicas empregadas em fornos, caldeiras e turbinas, e as técnicas para redução da taxa de formação de NO_x , são empregadas conjuntamente, de modo a aumentar a eficiência da redução de NO_x .

Com relação às técnicas *end of pipe* para turbinas, a técnica de redução catalítica seletiva (SCR) e o SCONO_x são aplicadas para abatimento das emissões de NO_x .

O processo que ocorre em um sistema SCR para turbina é idêntico ao da aplicação em caldeiras. Usa amônia como reagente, e as reações ocorrem na superfície do catalisador e em temperatura alta, condição que desencadeia a reação do NO_x com a amônia formando nitrogênio e água.

A faixa de trabalho do catalisador utilizado no SCR impõe limites de operação para o sistema de combustão. Como exemplo, temos um arranjo termodinâmico de uma termoeletrica. O uso de SCR para abater emissões de NO_x deve demandar um sistema termodinâmico diferente daquele do ciclo termodinâmico simples.

Ressalta-se que as temperaturas que os gases de escape de um ciclo simples atingem são maiores que o limite imposto pelo catalisador. Assim, um arranjo que contemple a cogeração é adequado ao emprego de um sistema de abatimento de emissões de NO_x de tecnologia SCR.

O processo SCONO_x para abatimento de emissões de NO_x ocorre em duas etapas. Na primeira, o NO é oxidado a NO_2 e o CO a CO_2 . O NO_2 formado é então adsorvido na superfície do catalisador, que é regenerado periodicamente. No processo de regeneração, o NO_2 é convertido em N_2 , e o hidrogênio e

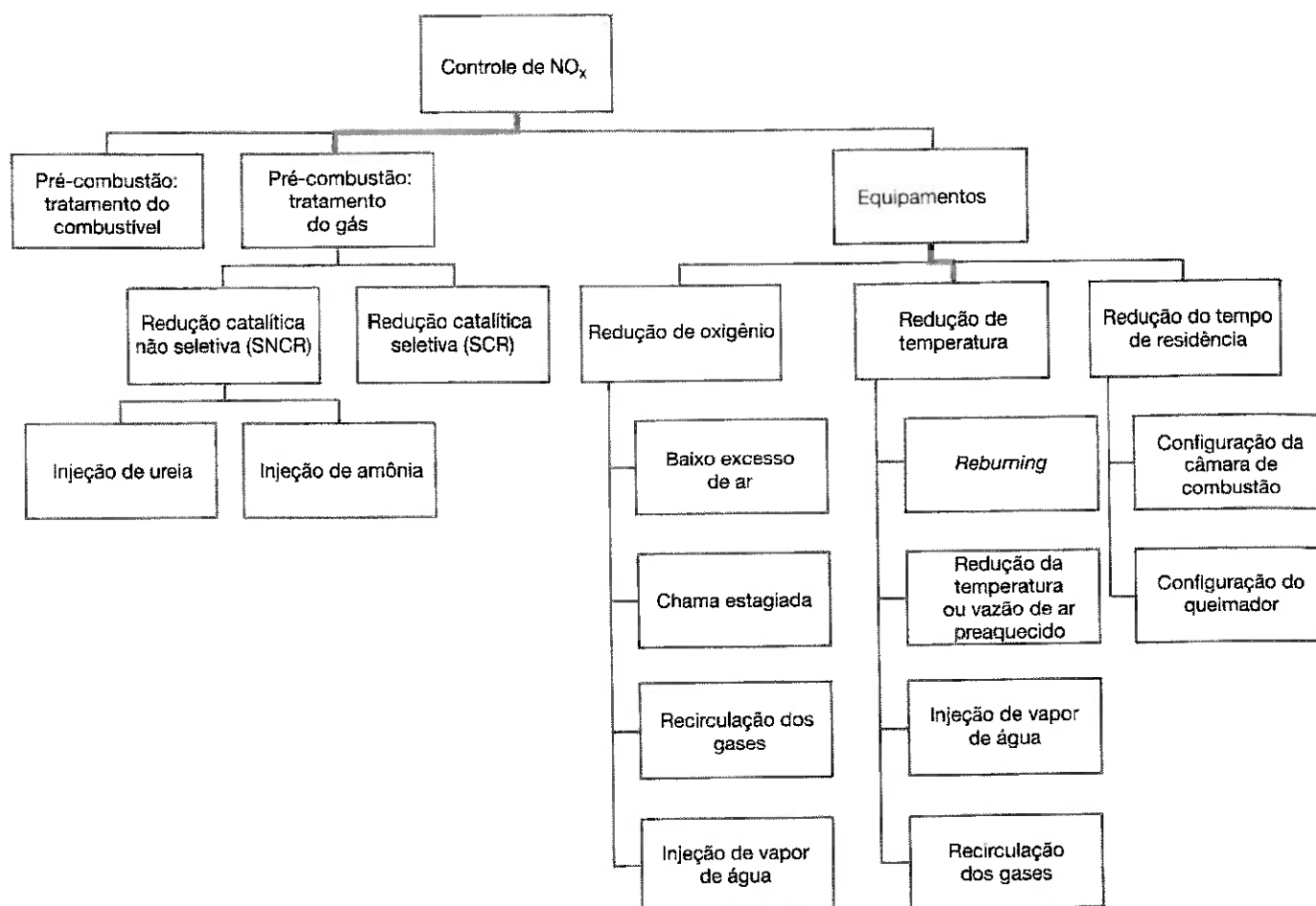


Figura 4.7 Rotas para redução de emissões de NO_x .

o oxigênio são convertidos em água. Essa tecnologia apresenta a vantagem de não utilizar amônia como reagente e, portanto, a emissão de amônia é evitada. Segundo os fabricantes, quando a tecnologia SCONO_x é empregada, a emissão de NO_x durante o emprego da tecnologia é da ordem de dois ppm, e a de CO é de um ppm (Santos e Messias, 2009).

Na Tabela 4.9 é apresentada a comparação do nível de emissões nos gases de escapes de turbinas a gás quando são empregadas tecnologias para redução das emissões de NO_x .

Tabela 4.9 Nível de emissão de NO_x em turbinas a gás em função da técnica de redução de NO_x e do combustível

Técnica de controle de NO_x	Gás natural (ppm)	Óleo leve (ppm)
Emissões não controladas	155	240
Técnicas úmidas	25	42
Técnicas secas	9	42
Redução catalítica seletiva	2 – 5	4 – 10
Combustão catalítica	3	Não aplicável
SCONO_x	1 – 3	Não aplicável

Fonte: adaptado de Usepa (2000).

4.8.2 Mecanismo de formação de material particulado e fuligem e técnicas de abatimento

4.8.2.1 Mecanismos de formação de material particulado

É definido como material particulado formado em processos de combustão o material inorgânico presente na composição do combustível (cinzas) e o carbono sólido não convertido, que, dependendo de suas características físicas, pode ser fuligem ou cenosfera ou ambos. A quantidade e a natureza química e física desse material particulado estão estreitamente relacionadas com o tipo de combustível, em especial dos combustíveis sólidos e líquidos. Do ponto de vista de controle ambiental, é também considerado material particulado na taxa de emissão total de material sólido emitido por vapores condensados.

a) Formação de cinzas

As cinzas são óxidos formados a partir de elementos inorgânicos presentes na composição do combustível e oxidados na chama.

Sua quantidade depende fundamentalmente do teor de inorgânicos presentes no combustível. Combustíveis sólidos, como carvões minerais, carvões vegetais, bagaço de cana, entre outros, apresentam em geral teores de inorgânicos superiores aos demais combustíveis. Por outro lado, os combustíveis líquidos, como óleos combustíveis pesados, apresentam teores de cinzas que podem chegar a 0,1 % em massa (Santos e Messias, 2009).

As taxas de emissão das cinzas com os gases de combustão dependem basicamente do sistema de combustão no qual são geradas as cinzas. Os compostos formados podem estar na fase vapor, sólida ou líquida, e são arrastados juntamente com os gases, podendo se depositar ao longo de seu caminho, antes de serem emitidos para atmosfera.

b) Fuligem

A fuligem gerada em processo de combustão é resultante da combustão incompleta de frações orgânicas do combustível, e se constitui exclusivamente de carbono e hidrogênio. Seu formato é muito próximo do esférico, e possui diâmetros da ordem de 200 a 400 Å.

A fuligem pode ser formada a partir da recombinação dos voláteis ou frações leves presentes no combustível, ou a partir da combustão incompleta dos compostos devolatilizados das gotículas de combustível líquido ou do combustível sólido, os quais não tiveram tempo, temperatura e oxigênio suficientes para uma completa oxidação.

Do ponto de vista ambiental e de conservação de energia, a formação de fuligem no processo de combustão é indesejável. No entanto, as partículas de fuligem são responsáveis primordialmente pela luminosidade das chamas, e sua existência maximiza a transferência de calor por radiação da chama para as paredes da câmara de combustão pelo fato de emitirem e absorverem energia em todo o comprimento de onda da faixa espectral, inclusive na faixa do visível.

Quanto aos mecanismos de formação, vários autores acreditam que inicialmente haja a formação de compostos percussores que, em seguida, são polimerizados, nucleados por colisão e finalmente aglomerados.

Entre as fases de nucleação e de aglomeração ocorre a formação das esferas, entretanto, parte dos compostos percussores da fuligem pode ser oxidada no caminho compreendido entre a formação e a emissão.

c) Formação de coque ou cenosferas

Coque ou cenosferas são partículas resultantes da coqueificação de gotas do combustível, as quais são emitidas para a atmosfera se não oxidadas na câmara de combustão.

As quantidades formadas dependem do tipo de combustível, das características do sistema de combustão e das variáveis operacionais.

Observa-se que a quantidade de coque é fortemente relacionada com os teores de asfaltenos e dos inorgânicos presentes na composição do óleo, bem como do teor de carbono residual, os quais são compostos de alto peso molecular e, portanto, de difícil queima.

4.8.2.2 Técnicas para controle das emissões de material particulado

O controle das emissões de material particulado envolve técnicas que podem ser de prevenção e de *end of pipe*.

As técnicas de “fim de tubo” envolvem a utilização de equipamentos que retêm o material sólido existente nos gases de combustão antes de esses serem lançados na atmosfera. Alguns equipamentos, como coletores ciclônicos, filtros eletrostáticos, filtros de manga, lavadores, entre outros, são mais utilizados, e todos geram resíduos sólidos que, dependendo da natureza química que têm, podem ser reciclados ou devem ser dispostos adequadamente. As técnicas de prevenção, também chamadas de técnicas de pré-combustão, envolvem ações como a substituição do combustível, o uso de aditivos e a operação do equipamento, com os nebulizadores respeitando as melhores práticas de combustão que atendem aos valores adequados de excesso de ar, boa homogeneização da mistura na região de chama, tempo de residência da mistura oxigênio-combustível sob altas temperaturas etc.

Um exemplo de ação de prevenção de formação de emissões de material particulado envolve a substituição de um combustível com alto teor de cinzas por outro com teores menores, como no caso da substituição de carvão por gás natural.

As ações de prevenção têm reflexo importante no custo operacional e de investimentos, uma vez que a redução da taxa de material particulado formado acarreta redução do porte dos sistemas de abatimento, ou, até mesmo, em alguns casos, sua eliminação.

Quanto às técnicas *end of pipe* para redução das taxas de emissão de material particulado gerado, citam-se os filtros eletrostáticos e os filtros de tecidos, cujas eficiências os colocam como as melhores tecnologias disponíveis para abatimento de emissões de material particulado.

A definição por um ou outro tipo de equipamento depende particularmente das características do combustível utilizado, dos sistemas de controle de emissões utilizados para os outros poluentes e, sobretudo, dos limites máximos de emissão desejados e características físicas das partículas geradas.

Em processos nos quais a geração de fuligem é alta, o uso de filtro de tecidos deve ser priorizado por apresentar alta eficiência de coleta com relação às partículas de menores dimensões. Por outro lado, o uso de filtro de tecidos apresenta restrição forte quanto à temperatura dos gases, que não deve superar a temperatura que o tecido das mangas suporta. Somado aos aspectos técnicos, na definição do dispositivo de abatimento, deve ser considerada também a questão dos custos operacional e de capital.

A Fig. 4.8 resume os caminhos que podem ser adotados para a redução das emissões de material particulado oriundo de processo de combustão.

A Tabela 4.10 mostra detalhes das duas tecnologias mais eficientes (*Best Available Technology* - BAT) para controle de emissões de material particulado gerado em centrais termoeletricas e considerações sobre redução da eficiência térmica dos ciclos em função dos sistemas de abatimento de emissões de material particulado.

4.8.3 Mecanismos de formação de óxidos de enxofre e técnicas de redução de emissões

4.8.3.1 Mecanismos de formação de óxidos de enxofre

No processo de combustão, todo o enxofre presente na composição do combustível é convertido em SO_2 e SO_3 . Usualmente, a soma dos dois compostos é denominada óxidos de enxofre, SO_x .

Os óxidos de enxofre, além de serem prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, para os equipamentos são um dos principais

agentes desencadeadores do processo de corrosão em superfícies metálicas, em especial em equipamentos como superaquecedores de vapor, recuperadores de calor e equipamentos de abatimento de particulados, como filtros eletrostáticos e de manga.

Para o processo de combustão, as técnicas de controle de SO_x empregadas são as de redução dos teores de enxofre no combustível e a de remoção do SO_x presente nos gases de exaustão, antes de esses serem lançados à atmosfera.

No que tange às quantidades formadas, as de SO_3 são uma pequena fração percentual do SO_2 que é formado a partir da reação do enxofre com o oxigênio. Em processos de combustão, a proporção de SO_2/SO_3 é tipicamente da ordem de 40-80:1 (Santos e Messias, 2009).

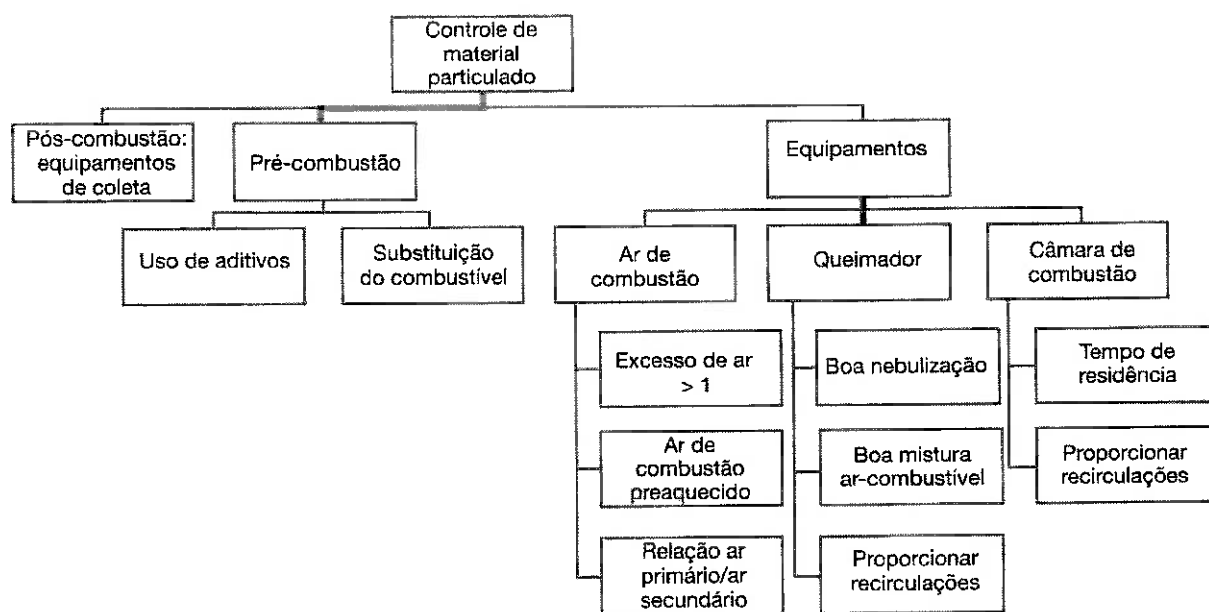
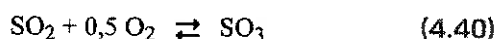


Figura 4.8 Rotas de prevenção e end of pipe empregadas para redução das taxas de emissão de material particulado.

Tabela 4.10 Características de sistemas de controle de emissão de material particulado

Dispositivo de controle	Característica
Filtros eletrostáticos	<ul style="list-style-type: none"> As estimativas de eficiência de remoção para partículas menores de $1\ \mu\text{m}$ são maiores que 96,5 % e, para partículas maiores que $10\ \mu\text{m}$, a eficiência é maior que 99,5 %. Consumo de energia estimado é da ordem de 0,1 % – 1,8 % da eletricidade gerada. Necessita de ajuste da resistividade do gás, pois apresenta restrições para partículas com elevada resistividade elétrica. Apresenta baixa perda de pressão mesmo com altas vazões.
Filtros de tecido	<ul style="list-style-type: none"> As estimativas de eficiência de remoção para partículas menores que $1\ \mu\text{m}$ são maiores que 96,6 % e, para partículas maiores que $10\ \mu\text{m}$, a eficiência é maior que 99,5 %. Consumo de energia estimado é da ordem de 0,2 % a 3 % da eletricidade gerada. A vida útil das mangas de tecido resulta das características químicas do gás. Dessa forma, para gases com elevados teores de enxofre, a vida útil é reduzida em comparação com outro que tenha concentrações de enxofre inferiores. Os custos operacionais são afetados pelas características do gás, por influenciar na vida útil das mangas e pelo tamanho das partículas, pois é o tamanho das partículas a serem retidas que definirá o tipo de trama do tecido, o que constitui fator importante na composição dos custos operacionais e de capital.

Uma das rotas de conversão do SO_2 a SO_3 é a da catálise heterogênea. Nessa rota, SO_2 e O_2 reagem cataliticamente sobre superfícies metálicas nas quais as temperaturas são baixas e em que são depositados os óxidos de vanádio presentes nos combustíveis catalisadores da reação. As reações 4.39 e 4.40 representam as conversões de enxofre a SO_2 e desse a SO_3 .



O equilíbrio da reação da Equação (4.13) é deslocado para a esquerda em situações de altas temperaturas, e as concentrações esperadas de SO_3 nos gases são muito baixas.

4.8.3.2 Técnicas de abatimento de emissões de SO_x

Em virtude de os óxidos de enxofre apresentarem solubilidade em álcalis, os lavadores de gases são os principais sistemas de dessulfurização úmida do tipo *end of pipe*. Entre as configurações possíveis, os mais utilizados são os do tipo Venturi ou de anéis, em função de uma eficiência maior comprovada.

No processo de dessulfurização, os gases de combustão após passarem por um trocador de calor, são introduzidos no sistema de dessulfurização. Ali o SO_x e o H_2S são removidos por meio do contato direto com a solução aquosa de calcário ou cal. Os gases, após passarem pelo lavador, são enviados para um eliminador de gotas (*demister*) e, na sequência, são lançados na atmosfera.

A solução de lavagem dos gases, após saturada, é enviada para uma estação de tratamento, e os resíduos sólidos resultantes são enviados para secagem e outros processamentos para posterior comercialização ou destinação final adequada.

Entre os adsorvedores indicados, o calcário (CaCO_3) é o adsorvente mais utilizado por ser de custo baixo. Além disso, os subprodutos obtidos do tratamento dos efluentes líquidos gerados têm bom valor de mercado e contribuem para a minimização dos custos operacionais. Outro importante adsorvedor é a cal (CaO), por apresentar alta reatividade com o SO_2 . Entretanto, é utilizada somente em situações especiais porque o seu custo de aquisição é maior do que o do calcário.

Os secadores do tipo semiseco utilizam equipamentos do tipo *spray dryers* que são também muito utilizados para a remoção de gases de enxofre, principalmente para equipamentos de médio porte e combustíveis com teores de enxofre inferiores a 1,5 %. A preferência por *spray dryers* em equipamentos de médio porte ou combustíveis com baixo teor de enxofre reside no fato de os custos operacionais serem elevados no que pese o custo do capital ser menor quando comparados com os lavadores úmidos do tipo anéis ou Venturi. A razão de o custo operacional ser mais elevado deve-se à necessidade de os *spray dryers* utilizarem cal em vez de calcário.

O resíduo gerado no *spray dryer* é normalmente uma mistura de sulfito de cálcio, sulfato de cálcio e cinzas que têm menor valor comercial. Alguns sistemas, em particular os de centrais termoeletricas a carvão, instalam os sistemas de despoiramento

antes de o gás entrar no *spray dryer*, o que propicia a obtenção de um subproduto com menor grau de impurezas.

Os sistemas de dessulfurização a seco envolvem a injeção direta de adsorventes a seco na câmara de combustão ou em duto.

Os adsorventes típicos incluem calcário pulverizado (CaCO_3) e dolomita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). No caso de injeção na câmara de combustão, o carbonato de cálcio é calcinado, dando origem a CaO que reage com o SO_2 dos gases de combustão, formando sulfito de cálcio (CaSO_3) e sulfato de cálcio (CaSO_4), ambos coletados juntamente com as cinzas volantes nos dispositivos de abatimento de material particulado, em geral filtro eletrostático ou filtro de tecidos.

Os custos de capital para o processo de dessulfurização a seco com injeção na câmara de combustão são geralmente 25 % mais elevados quando comparados com os custos do capital de sistemas úmidos (IPPC, 2006).

No que se refere à eficiência de absorção de gases de enxofre para injeção na câmara de combustão, a eficiência é da ordem de 30 % a 50 % para arranjo sem reciclagem dos produtos de reação, e de 70 % a 80 % com reciclagem. Quando a injeção do absorvedor ocorre em duto, a eficiência de abatimento de SO_x é da ordem de 50 % a 80 %. Quanto à eficiência térmica, para os sistemas com injeção na câmara de combustão, as perdas são estimadas em 2 % na caldeira e de 0,2 % em média do total da energia elétrica gerada (Santos e Messias, 2009).

A técnica de injeção do adsorvente na câmara de combustão aumenta consideravelmente a deposição de sólidos nas áreas de troca de calor e, também, aumenta as emissões de CO_2 em razão da calcinação do carbonato. Portanto, quando o sistema de dessulfurização é do tipo seco, a injeção do adsorvente deve ser feita após os trocadores de calor, de modo a evitar deposições nos trocadores de calor, o que penaliza a eficiência térmica dos equipamentos.

Uma das formas efetivas de abatimento de emissões de gases de enxofre utilizada em centrais térmicas de grande porte com combustíveis sólidos é a utilização de sistema de combustão do tipo leito fluidizado. Nesse sistema, a dessulfurização é integrada ao processo de combustão. No sistema de combustão a leito fluidizado, são injetadas no leito substâncias como: CaO ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3 , que adsorvem os gases de enxofre formados.

Sobre a prevenção da formação dos SO_x , a substituição do combustível por outro mais limpo é o mais indicado.

4.8.4 Mecanismos de formação de CO e técnica para redução de emissões

4.8.4.1 Mecanismos de formação de CO

A formação de monóxido de carbono em equipamentos de combustão industrial não só causa poluição, como também representa perda da energia disponível no combustível. Sua formação é fortemente dependente dos teores de oxigênio disponíveis nas seções em que ocorrem as reações de combustão, de pré-mistura do combustível com o oxigênio (turbulência) e de temperatura. Desse modo, a adoção de boas práticas de

combustão, as quais contemplam a teoria dos 3Ts (temperatura, tempo de residência e turbulência), minimiza a formação desse composto.

O monóxido de carbono é produto de combustão incompleta. Enquanto o CO se converte facilmente em CO₂, o CO pode ser formado se não houver oxigênio suficiente para a combustão completa, se não houver temperatura suficiente para reagir completamente com o CO, e se o tempo de residência for insuficiente em uma zona de combustão com temperatura adequada e oxigênio suficiente para combustão completa.

Antes do aparecimento de novas tecnologias para redução de NO_x, como a de estagiamento de ar, não havia em geral nenhuma preocupação com as emissões de CO provenientes de processos de combustão industrial, pois havia oxigênio em excesso, temperatura e tempo de residência para queimar CO completamente. Entretanto, os sistemas de combustão industriais têm sido significativamente modificados para o controle de outros poluentes, de modo que alguns sistemas de combustão podem apresentar emissões significativas de CO na corrente de escape.

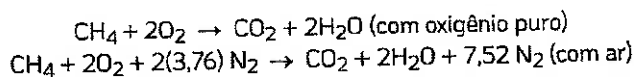
Exemplo 4.1

Apresente as reações de combustão estequiométrica completa na base volumétrica, utilizando ar e oxigênio puro como comburente para os seguintes combustíveis:

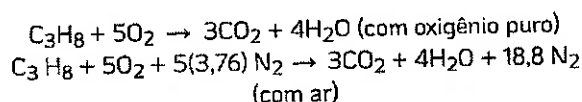
- Metano;
- Propano;
- Etanol.

Resolução:

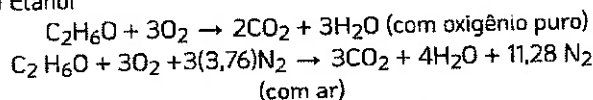
- Metano:



- Propano:



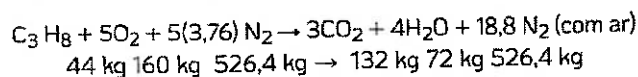
- Etanol



Exemplo 4.2

Determine a relação estequiométrica de ar/combustível para o propano.

Resolução:



Relação estequiométrica: ar/combustível = $(160 + 526,4)/44 = 15,6$ kg de ar/kg de propano.

Então, 15,6 kg de ar/kg de propano

Exemplo 4.3

Uma amostra de óleo combustível hipotética tem como resultado de análise elementar, em base mássica, 86 % de carbono, 14 % de hidrogênio e 0 % de enxofre e nitrogênio. Determine a relação estequiométrica ar/combustível.

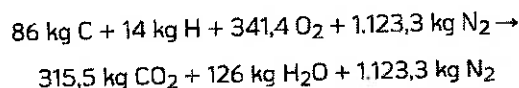
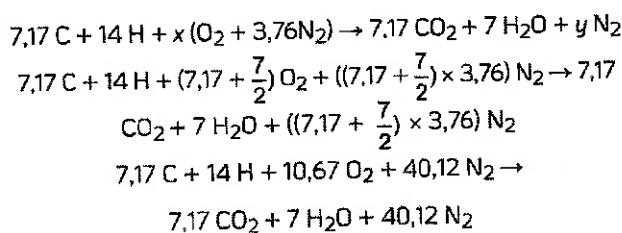
Resolução:

Utilize para base de cálculo 100 kg de óleo e converta as quantidades em massa de cada elemento para kmol. Assim, 100 kg de combustível têm:

$$86\text{ kg de C} = \frac{86}{12} = 7,17\text{ kmol de C}$$

$$14\text{ kg de H} \frac{14}{1} = 14\text{ kmol de H}$$

Ajustando-se a reação estequiométrica, temos:



A massa de ar necessária para a queima de 100 kg de óleo = $341,4 + 1.123,3 = 1.464,7$.

Portanto, a relação kg de ar/kg de combustível para o óleo com a composição fornecida é:

$$14,65\text{ kg de ar/kg de combustível}$$

Exemplo 4.4

Uma amostra de óleo combustível hipotética tem como resultado de análise elementar, em base mássica, 84 % de carbono e 11 % de hidrogênio, 2 % de oxigênio, 3 % de enxofre e 0 % de nitrogênio. Determine a relação estequiométrica ar/combustível.

Resolução:

Utilize para base de cálculo 100 kg de óleo e converta as quantidades em massa de cada elemento para kmol. Assim, 100 kg de combustível têm:

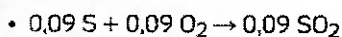
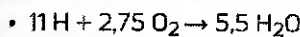
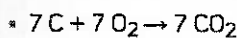
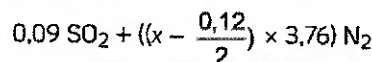
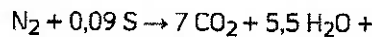
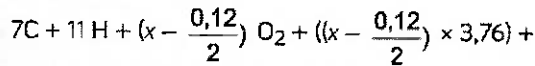
$$84\text{ kg de C} = \frac{84}{12} = 7\text{ kmol de C}$$

$$11 \text{ kg de H} = \frac{11}{1} = 11 \text{ kgmol de H}$$

$$2 \text{ kg de O} = \frac{2}{16} = 0,125 \text{ kgmol}$$

$$3 \text{ kg de S} = \frac{3}{32} = 0,094$$

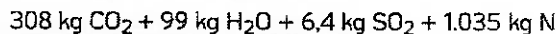
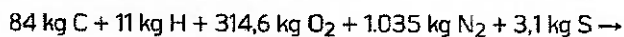
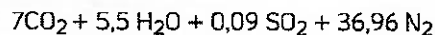
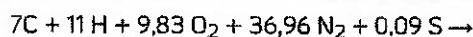
Ajustando-se a reação estequiométrica, temos:



$$O_2: x = 7 + 2,75 + 0,09 - \frac{0,12}{2} = 9,83 = 314 \text{ kg de } O_2$$

$$N_2: x \times 3,76 = 9,83 \times 3,76 = 36,96 = 1.035 \text{ kg de } N_2$$

ar estequiométrico = $O_2 + N_2 = 1349 \text{ kg de ar}$



Portanto, a relação estequiométrica é igual a 13,49 kg de ar/kg de combustível.

Exemplo 4.5

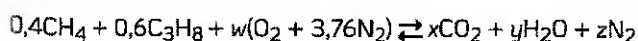
Um quilograma de uma mistura de gás contendo 40 % de metano e 60 % de propano é queimado por completo com ar e em quantidade estequiométrica. Determine a massa de água formada durante a combustão da mistura.

Hipóteses:

1) Combustão completa

2) Produtos de combustão: CO_2 , H_2O e N_2

Os pesos moleculares do C, H_2 , O_2 , H_2O e ar são: 12 kg/kmol, 2 kg/kmol, 32 kg/kmol, 18 kg/kmol e 29 kg/kmol, respectivamente.



$$\text{Balanço molar de carbono } x = 0,4 + (3 \times 0,6) x = 2,2$$

$$\text{Balanço molar de hidrogênio } 2y = (4 \times 0,4) + (0,6 \times 8) y = 6,4$$

$$\text{Balanço molar de oxigênio } 2w = (2x + y) w = 3,8$$

$$\text{Balanço molar de nitrogênio } z = (3,76 \times w) z = 14,29$$

Portanto, a massa total de água formada na combustão é:

$$18 \times 6,4 = 115,2 \text{ kg de água/kg da mistura de gás}$$

Assim,

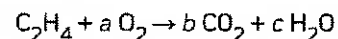
$$115,2 \text{ kg de água/kg da mistura de gás}$$

Exemplo 4.6

Para uma mistura homogênea de etileno, C_2H_4 , com 130 % de excesso de ar: calcule a fração molar e o peso molecular da mistura.

Resolução:

Balanço de massa: estequiometria molar



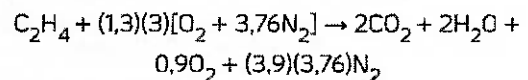
$$\text{Balanço molar de carbono: } b = 2$$

$$\text{Balanço molar de hidrogênio: } c = 2$$

$$\text{Balanço molar de oxigênio: } 2a = 2b + c = 6 \rightarrow a = 3$$

Considerando a composição molar do ar como 21 % de O_2 e 79 % de N_2 , equivale dizer que para um mol de O_2 tem-se 3,76 mols de N_2 , e um excesso de ar de 30 %. A fração molar e o peso molecular da mistura combustível são:

Balanço molar para 130 % de excesso de ar



$$X_i = n_i/n_{\text{total}}$$

em que:

n_i = número de mols do componente i ;

n_{total} = número de mols total da mistura;

$$X_{C_2H_4} = 1,0/(1,0 + [3,9 \times 4,76]) \text{ fração molar do } C_2H_4 = 0,0511;$$

$$X_{O_2} = 1,0/19,564 \text{ fração molar do } O_2 = 0,1994;$$

$$X_{N_2} = 1,0/19,564 \text{ fração molar do } N_2 = 0,7495.$$

$$\text{Peso molecular da mistura } M_{\text{mistura}} = [(0,05 \times 28) + (0,1994 \times 32) + (0,7495 \times 28)] M_{\text{mistura}} = 28,8 \text{ kg/kmol}$$

Exemplo 4.7

Determine, por meio das fórmulas propostas, o poder calorífico superior e inferior de um combustível, sabendo-se que esse apresenta composição química com: C = 52 %, H = 6,5 %, O = 41 %, N = 0,5 %, S = 0 %, estando a um teor de umidade de 0 %.

Resolução:

$$FCS = 8.100c + 34.400 \left[h - \frac{o}{8} \right] + 2.500s \quad (E12)$$

$$PCI = 8.100c + 34.400 \left[h - \frac{o}{8} \right] + 2.500s - h_v(9h + u) \quad (E13)$$

$$PCS = (8.100 \times 0,52) + [34.400 \times (0,065 - (0,41/8))] + 2.500 \times 0,0$$

$$PCS = 4.685,0 \text{ kcal/kg}$$

$$PCI = ((8.100 \times 0,52) + [34.400 \times (0,065 - (0,41/8))]) + (2.500 \times 0,0) - [571 \times ((9 \times 0,065) + 0)]$$

$$PCI = 4.351,0 \text{ kcal/kg}$$

$$PCI = 4.351,0 \text{ kcal/kg}$$

Exemplo 4.8

O que é poder calorífico de um combustível? Para um dado combustível, aponte as principais diferenças existentes entre o poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). Na prática industrial, qual é o poder calorífico de interesse? Por quê?

Resolução:

Poder calorífico é a quantidade de calor liberada na combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de um dado combustível. A diferença entre o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) é o estado físico da água resultante na combustão, respectivamente água líquida e água no estado de vapor. Na prática, o poder calorífico de interesse é o PCI, porque se trabalha à pressão constante e os sistemas são abertos.

Exemplo 4.9

Em situações práticas, a combustão é feita com um excesso de ar que depende do estado físico dos combustíveis. Quais são as razões física e química para se empregar excesso de ar na combustão?

Resolução:

A razão física é aumentar a superfície de contato entre o ar e os gases combustíveis ou partículas finamente divididas de combustível. Do ponto de vista químico, as reações de combustão ocorrem em fase gasosa, o que faz com que sejam portanto, reações de equilíbrio químico. Dessa forma, reações, tais como $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ em aproximadamente 1.500 °C, ocorrem tanto no sentido direto quanto inverso. O mesmo ocorre para a reação de equilíbrio $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ em cerca de 1.700 °C.

As dissociações do CO_2 e H_2O representam perdas da energia útil do combustível visto que haverá CO e H_2 nos produtos de combustão. Para evitar essa dissociação, ou seja, o deslocamento

para a esquerda (no sentido inverso) das reações, ao se aumentar a quantidade de O_2 , o deslocamento tende a ser para a direita, dificultando a dissociação. A quantidade de ar em excesso é expressa em termos de porcentagem e deve ser escolhida em função do estado físico do combustível.

Exemplo 4.10

Nos cálculos de combustão, a quantidade teórica de oxigênio necessária para que a combustão ocorra deve ser calculada. Oxigênio teórico (ou estequiométrico) é a quantidade de oxigênio necessária para que a combustão completa ocorra. Desconta-se a quantidade de oxigênio que já está presente no combustível. A quantidade de oxigênio teórico para a combustão completa corresponde ao oxigênio necessário para que todo o carbono produza CO_2 , o hidrogênio produza H_2O e todo o enxofre se transforme em SO_2 . Calcule o número de mols de oxigênio teórico para a queima de etanol. Faça uma comparação com o etano (C_2H_6).

Resolução:

O_2 (teórico) = O_2 (para a combustão completa) – O_2 (presente no combustível).

A reação de combustão do etanol é: $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$. Três mols de O_2 são utilizados para cada mol de etanol.

Na combustão do etano, $C_2H_6 + 3,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$, são necessários 3,5 mols de O_2 . Verifica-se que houve um aumento de 0,5 mol de O_2 , que corresponde à quantidade de oxigênio já presente na molécula do etanol.

Exemplo 4.11

Um material considerado combustível apresenta, comumente, em sua composição carbono e hidrogênio como elementos principais, podendo conter também os elementos enxofre, oxigênio e nitrogênio. A presença desses três últimos elementos é considerada indesejável. Por quê?

Resolução:

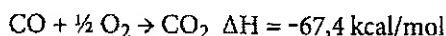
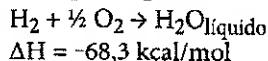
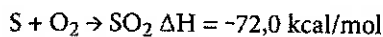
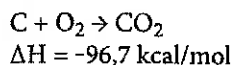
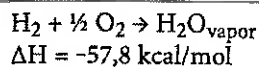
Ao sofrer combustão, o enxofre produz SO_2 e SO_3 , nocivos ao meio ambiente, visto que, em contato com a água, formam, respectivamente, ácido sulfuroso e ácido sulfúrico, que são tóxicos e corrosivos.

O oxigênio é considerado como já ligado ao hidrogênio, o que implica uma queda na quantidade de calor liberada uma vez que essa ligação (hidrogênio-oxigênio) promove uma queda na quantidade liberada de calor. A referida ligação produz água ligada (ou combinada) e expressa a quantidade de hidrogênio que não está disponível para liberar energia na combustão.

Nas reações de combustão, o nitrogênio não apresenta reação com o oxigênio e liberação de calor.

Exercícios propostos

Na resolução dos exercícios propostos a seguir, utilize as informações sobre: entalpias das reações de combustão, fórmulas para o cálculo do PCS e do PCI e composição do ar atmosférico.



Fórmula para o cálculo do PCS: $\text{PCS} = -\sum n_i \Delta H_i$

Fórmula para o cálculo do PCI: $\text{PCI} = \text{PCS} - n_{\text{H}_2\text{O}} \times L$
em que L = calor latente de evaporação da água = $-57,8 - (-68,3) = +10,5 \text{ kcal/mol}$.

Composição mássica do ar atmosférico: 21 % de O_2 e 79 % de N_2

- 4.1 Considere o etanol cuja fórmula é $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Calcule o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior para o etanol anidro. Adote uma base de cálculo de 1.000 g.

Nota: para efeito de simplificação, não considere a energia gasta na quebra das ligações químicas.

Dados: massa molar = 46 g/mol; C = 12; H = 1; O = 16.

Número de mols = massa/mol.

- 4.2 Quatro combustíveis sólidos (A, B, C e D) apresentam as composições percentuais por peso apresentadas no quadro a seguir:

- Quando queimados, os quatro combustíveis produzem os mesmos teores de água ligada (ou combinada)?
- Quais combustíveis apresentam o maior e o menor teor de hidrogênio "livre", ou seja, hidrogênio disponível para reagir com o oxigênio comburente formando água e gerando calor?

- Considerando a presença do elemento enxofre, a queima dos quatro combustíveis é igualmente prejudicial ao meio ambiente?
- A presença do elemento nitrogênio influencia o poder calorífico dos combustíveis em questão?
- Qual é o papel do elemento carbono presente nos combustíveis A, B, C e D?

Bibliografia

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). *Atlas de energia elétrica*. 3. ed. Anel, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS (ABIQUM). *Anuário estatístico da associação brasileira das indústrias químicas 2011, ano base 2010*. São Paulo: Abiquim, 2010.
- BAUKAL, Charles E. *Industrial combustion pollution and control*. Boca Raton: CRC, 2003. (Environmental Science and Pollution Control Series)
- _____. *Simulator for teaching process heater operating principles*. Tulsa, John Zink Institute, 2009.
- BELL, D. A.; TOWLER B. F.; FAN, M. *Coal gasification and its applications*. Holanda: Elsevier, 2011.
- BRIDWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. *An overview of fast pyrolysis of biomass*. Holanda: Elsevier, 1999.
- BRITISH PETROLEUM (BP). *Energy outlook 2030: long-term projections*. Disponível em: <http://www.bp.com/sectiongenericarticle800.do?categoryId=9037134&contentId=7068677>. Acesso em: 12 mar. 2010.
- _____. *Statistical Review of World Energy 2031*. Disponível em: <http://www.bp.com/sectionbodycopy.do?categoryId=7500&contentId=7068481>. Acesso em: 10 fev. 2015.
- CALLE, F. R.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. *Uso da biomassa para a produção de energia na indústria brasileira*. Campinas: Editora da Unicamp, 2005.
- CARVALHO, João Andrade de; LACAVA JÚNIOR, Pedro Teixeira. *Emissões em processos de combustão*. São Paulo: Editora Unesp, 2003.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. (org.). *Biomassa para energia*. Campinas: Editora da Unicamp, 2009.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Perfil analítico do carvão* (Boletim 6). 2. ed. Porto Alegre: DNPM, 1987.
- _____. *Informativo anual da indústria carbonífera*. Brasília: DNPM, 2005.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Balanço energético nacional, 2012, ano base 2013*. EPE, 2014.

	% carbono	% hidrogênio	% oxigênio	% nitrogênio	% enxofre	umidade	cinzas
A	64,0	5,4	0	5,2	1,6	12,0	11,8
B	64,0	5,4	1,6	1,4	4,0	13,0	10,6
C	67,0	5,4	3,2	0	0	6,4	18,0
D	67,0	5,4	6,4	4,1	0	6,4	10,7

- FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- FENIMORE, C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *13th. Symposium International on Combustion*, University of Utah, Salt Lake City, Utah, 23-29 Aug. 1970.
- FIEDLER, E. et al. Methanol: introduction. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- _____; GROSSMANN, G.; KERSEBOHM, D. B.; WEISS, G.; WITTE, C. Methanol: production, process technology and uses. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- FLEISCH, T. H.; SILLS, R. A.; BRISCOE, M. D. GTL-FT in the emerging gas economy. *Petroleum Economist*, p. 39-41, jan. 2003. (Fundamentals of gas to liquids – special edition.)
- GEROSA, T. M. Desenvolvimento e aplicação de ferramenta metodológica aplicável à identificação de rotas insumo-processo-produto para a produção de combustíveis e derivados sintéticos. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Energia. São Paulo: EP/FEA/IEE/IF da USP, 2012.
- _____. O estudo do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: modelagem de uma planta gás-química. Dissertação de Mestrado do Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia. São Paulo: EP/FEA/IEE/IF da USP, 2007.
- INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA. Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica. Minas Gerais: Itajubá, mar. 2005, p. 147. Disponível em: <http://saturno.unifei.edu.br/bim/0030982.pdf>.
- INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL REFERENCE (IPCC). Document on best available techniques for large combustion plants. European Commission, Jul. 2006.
- KLASS, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels and chemicals*. New York: Elsevier, 1998.
- KREUTZ, T. G. et al. *Fischer-Tropsch fuels from coal and biomass*. Princeton: Environmental Institute - Princeton University, 2008.
- LACAVA, P. T. *Elementos de combustão*. São José dos Campos: Departamento de Propulsão do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2014, p. 137.
- LYONS, V. J. Fuel/air nonuniformity: effect on nitric oxide emissions. *AIAA Journal*, v. 20, n. 5, p. 660-665, 1982.
- MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de termodinâmica para engenharia*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- QUIRINO, W. F. Tratamentos da biomassa para utilização energética. In: *Escola da combustão: curso de gaseificação de biomassa*. Brasília: Serviço Florestal Brasileiro, 2009. v. 2.
- SANTOS, M. M.; MESSIAS, L. S. Tópicos de combustíveis e combustão. Apostila da disciplina Combustão Industrial do Curso Supervisão de UTES dos Professores Laiete Soto Messias e Marilin Mariano dos Santos. São Paulo: Instituto de Energia e Eletrotécnica da USP, jul. 2009.
- SICK SENSOR INTELLIGENCE. *Optimizing combustion*: Alemanha: Application Notes, n. 8 010 041, 2002.
- SPEIGHT, J. G.; *Synthetic fuels handbook: properties, process and performance*. New York: McGraw-Hill, 2008.
- STEYNBERG, A.; DRY, M. *Fischer-Tropsch technology*. Amsterdam: Elsevier, 2004. v. 152.
- SZKLO, A. S. *Fundamentos do refino do petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.
- TEIXEIRA, Flavio Neves. Caracterização e controle das emissões de óxidos de nitrogênio e material particulado em caldeiras para bagaço. Tese de Doutorado do Departamento de Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Itajubá, 2005.
- TURNER, Stephen R. *An introduction to combustion: concepts and applications*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2000.
- U.S. EPA Air Pollution Training Institute. *APTI 427: combustion source evaluation*, EPA contrato n. 68D99022 2003. Disponível em: <http://nepis.epa.gov>. Acesso em: 10 nov. 2014.
- WORLD COAL INSTITUTE. *Coal resource report*, 2006. Disponível em: www.worldcoal.org. Acesso em: 17 ago. 2007.
- ZELDOVICH, Ya. B.; SADOVNIKOV, P. Ya.; FRANK-KAMENETSKII, D. A. Oxidation of nitrogen in combustion. Academy of Sciences of USSR, Institute of Chemical Physics, 1947.