

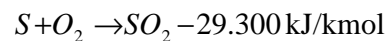
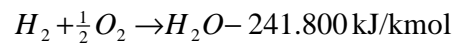
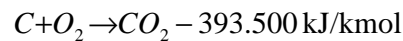
# ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES DE COMBUSTÃO

Waldir A. Bizzo

Caio G. Sánchez

Reações de combustão são reações químicas que envolvem a oxidação completa de um combustível. Materiais ou compostos são considerados combustíveis industriais quando sua oxidação pode ser feita com liberação de energia suficiente para aproveitamento industrial.

Os principais elementos químicos que constituem um combustível são: Carbono, Hidrogênio e em alguns casos, Enxofre. Estes elementos reagem com oxigênio, e na sua forma pura apresentam a seguinte liberação de calor:



Apesar de não ser comum a disponibilidade destas substâncias em sua forma mais elementar, a grande liberação de energia apresentada, explica a presença predominante de C e H na composição dos combustíveis conhecidos.

## 1 Composição típica dos combustíveis

A maior parte dos combustíveis fósseis são hidrocarbonetos, e as composições típicas são de: carbono, hidrogênio e oxigênio. Biomassa, produtos de madeira e refugos vegetais (bagaço, serragem, cascas, etc.) são carboidratos que contém 1/2 átomo de oxigênio para cada átomo de hidrogênio. Seus produtos de combustão são os mesmos dos hidrocarbonetos ( $CO_2$  e  $H_2O$ ), mas a energia liberada durante a combustão é comparativamente menor.

Tabela 1 – Composição típica de alguns combustíveis

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N, S, etc.</b>
<b>Gás Natural</b>	~ 75	~ 25	-	-
<b>Petróleo</b>	84 ~ 86	11 ~ 14	0 ~ 3	0 ~ 5
<b>Carvão Mineral</b>	78 ~ 95	~ 7	1 ~ 15	1 ~ 5
<b>Biomassa</b>	49	6	43	~ 1

Os combustíveis gasosos são usualmente misturas de gases que podem ser identificados individualmente. Combustíveis líquidos destilados tais como a gasolina ou o querosene também são misturas de hidrocarbonetos simples que podem ser separados e identificados, embora possam conter da ordem de 1 ou 2 centenas de compostos diferentes. Carvões, óleos combustíveis residuais e biomassa têm estruturas complexas, difíceis de se identificar os componentes individuais. No entanto, para a maior parte de nossos propósitos a análise ELEMENTAR do combustível é tudo o que é preciso. Dada a análise elementar de um combustível em termos de C, H, O, S, etc., é possível calcular-se o requisito teórico de ar e a quantidade e composição dos produtos de combustão.

## 2 Estequiometria da combustão

O conhecimento da estequiometria é básico e necessário para entender-se o processo de combustão.

A maioria dos processos industriais de combustão utiliza o ar ambiente como fonte de fornecimento de oxigênio para a combustão. O conhecimento das necessidades de ar para combustão, bem como da composição e volume dos produtos de combustão é fundamental para o projeto e controle de equipamentos de combustão. A estequiometria química nos fornece os principais dados necessários aos cálculos de combustão.

Os pesos atômicos dos principais elementos envolvidos em combustão, bem como a composição do ar ambiente encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 2 – Ar atmosférico

<b>Elemento</b>	<b>Em massa</b>	<b>Em volume</b>
Oxigênio	23,2 %	21 %
Nitrogênio	76,8 %	79 %

Tabela 3 – Elementos

<b>Elemento</b>	<b>Peso Atômico</b>
Carbono	12
Hidrogênio	1
Oxigênio	16
Nitrogênio	14
Enxofre	32

Sabe-se que alguns dos números acima requerem correção decimal, bem como a determinação rigorosa do ar atmosférico deve incluir pequena parcela de dióxido de carbono, umidade e gases nobres. Os erros são pequenos e podem ser ignorados em grande parte se tomados no contexto da precisão das medições industriais comuns.

O peso molecular de um material é a soma dos pesos atômicos que o constituem. Por exemplo, o peso molecular do monóxido de carbono, CO, é:

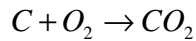
$$12 + 16 = 28$$

da água, H<sub>2</sub>O, é:

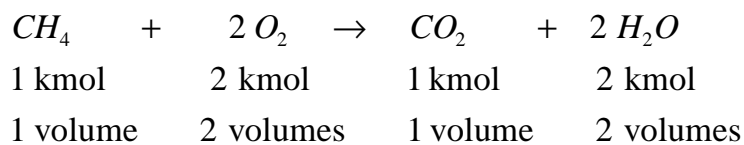
$$2 + 16 = 18, \text{ e assim por diante.}$$

Não existem unidades comuns, mas uma unidade prática é a molécula-grama, ou grama-mol, escrita normalmente como mol, que é em efeito, o peso molecular expresso em gramas. Assim a molécula grama, ou o mol do monóxido de carbono pesa 28 gramas. Analogamente pode ser utilizado o molécula-quilograma, o kmol, ou a molécula-libra, o lbmol, o equivalente no sistema inglês.

Se uma reação for escrita em forma molecular, ela pode ser tomada para representar as quantidades relativas de reagentes em termos destas unidades práticas, por exemplo:



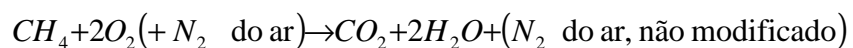
é uma equação que indica o que acontece quando um átomo de carbono e uma molécula de oxigênio reagem completamente. Em termos práticos ela estabelece que 1 kmol de carbono reage com 1 kmol de oxigênio para formar, no final, 1 kmol de dióxido de carbono. A utilização de pesos atômicos ou moleculares para os elementos vai se tornar evidente quando os cálculos acima forem estudados. Os pesos atômicos podem ser usados para elementos que são gasosos na CNTP (Condições Normais de Temperatura de Pressão). A teoria de Avogadro estabelece, na verdade, que volumes iguais de gases diferentes sob as mesmas condições contém um número igual de moléculas de gás. Por exemplo, 1 metro cúbico de nitrogênio em CNTP contém tantas moléculas de nitrogênio quanto 1 metro cúbico de dióxido de carbono contém de moléculas de dióxido de carbono a CNTP. Segue-se que a reação molecular, quando escrita para combustíveis gasosos, não só indica a reação e os produtos em termos de moléculas-kg mas também em termos de volumes. Por exemplo, se o metano queima com oxigênio e reage completamente com oxigênio permanecendo em estado gasoso e sendo medido sob as mesmas condições de pressão e de temperatura, temos:



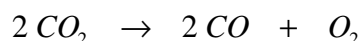
Os requisitos de energia da grande maioria dos processos industriais são obtidos originalmente de combustíveis convencionais através de uma complexa cadeia de reações denominada combustão. Felizmente para a maioria das aplicações, esta situação de combustão potencialmente complicada pode ser reduzida a uma consideração sobre os materiais de partida - combustível mais oxigênio, normalmente como um componente do ar - e os produtos finais. Tal simplificação facilita, por exemplo, o cálculo do ar ou do oxigênio necessário para um combustível, o desprendimento potencial de calor e a composição ideal dos produtos gasosos de combustão produzido. Este último ponto é útil ao inverso, em que uma comparação da composição real de gás de combustão com a composição ideal proporciona informações importantes sobre a operação do processo de combustão.

### 3 Cálculo da proporção teórica de Ar/Combustível

Qualquer combustível convencional requer, de acordo com sua composição, uma quantidade específica e calculável de oxigênio (e portanto de ar, uma vez que este é o agente comum de fornecimento) para atingir teoricamente uma reação completa. Menos do que essa quantidade vai produzir combustão incompleta e, portanto perda de calor potencial. Mais do que essa quantidade, gera perdas excessivas de gás de combustão e da temperatura. Na prática, um pouco mais do que a quantidade teórica é usada a fim de se favorecer a ocorrência de combustão completa. Para um material simples tal como o metano, constituinte principal do gás natural, pode ser escrita a equação de combustão:



A rigor, o fenômeno da dissociação ou a combustão incompleta vai alterar um pouco esta reação. Isto, de fato, significa a separação de parte dos produtos da combustão em outros compostos que não sejam  $CO_2$  e  $H_2O$ , e conseqüentemente a perda de calor, de acordo com as condições exatas de equilíbrio relacionadas às temperaturas, pressões e concentrações. A dissociação típica do dióxido de carbono é representada por:



Na maioria das condições industriais, a dissociação não está muito em evidência, e, apesar de sua importância ser reconhecida, ela não é levada em conta para os propósitos deste capítulo introdutório. As técnicas de cálculo estabelecidas estão disponíveis na literatura especializada.

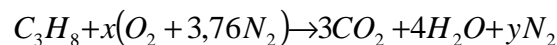
Segue-se da equação que 1 kmol de metano requer 2 kmol de oxigênio para a reação teórica completa. Portanto, convertendo para uma base de massa, 16 kg de metano requerem 64 kg de oxigênio o que, uma vez que o ar contém 23,2% de oxigênio por peso, dá uma proporção teórica de ar/combustível de 17,25 : 1. É visto que, em base de volume, 1 volume de metano requer 2 volumes de oxigênio de forma que a

proporção volumétrica correspondente de ar/combustível é 9,53 : 1. Tal mistura quimicamente correta é uma mistura estequiométrica. As situações em que uma equação exata pode ser escrita são poucas e são quase exclusivamente para combustíveis gasosos de composição conhecida ou determinada. Exatamente o mesmo procedimento pode ser seguido em qualquer caso onde equações exatas possam ser formuladas para os constituintes reativos, tomando-se os inertes como não alterados e qualquer oxigênio livre na mistura original como disponível para a combustão.

### Exemplo 1: hidrocarboneto simples

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

O balanceamento das equações é feito levando-se em conta a conservação da massa dos elementos químicos, ou seja, para um determinado elemento, carbono, por exemplo, o número de átomos que existirá nos produtos de combustão é o mesmo número de átomos dos reagentes.



A quantidade "x" é o número de moléculas de O<sub>2</sub> necessários a combustão completa do propano. Como a combustão é feita, no caso, com ar atmosférico, para cada molécula de oxigênio do ar, são consideradas obrigatoriamente 3,76 moléculas de nitrogênio (a relação de volumes entre os dois gases no ar atmosférico). A necessidade de oxigênio "x" é calculada fazendo-se o balanceamento dos átomos de oxigênio:

$$\begin{aligned} 2x &= (3 \times 2) + 4 \\ x &= 5 \\ y &= 3,76x = 18,8 \end{aligned}$$

Isto significa que para cada mol de propano, ou cada volume de propano são necessários 5 volumes de oxigênio e conseqüentemente:

$$5 \times (1 + 3,76) = 23,8 \quad \text{Volumes de ar atmosférico.}$$

A proporção estequiométrica de ar/combustível para esta mistura gasosa em uma base de volume é, então, 23,8 : 1. Uma vez que a relação entre volumes, moléculas e moléculas-kg estejam bem estabelecidas é um problema fácil converter em base de massa. Todos os volumes relativos precisam ser medidos sob condições semelhantes. No exemplo acima, a relação ar/combustível em massa pode ser calculada com base nos pesos moleculares:

1 mol de propano pesa 44 kg e necessita 23,8 kmol de ar, que pesa 686,4 kg, ou seja, a relação A/C em massa é 15,6 : 1.

A massa de ar necessária foi calculada multiplicando-se diretamente o índice "x" pelos pesos moleculares do oxigênio e nitrogênio, levando-se em conta a sua devida proporção:

$$(5 \times 32) + (5 \times 3,76 \times 28) = 686,4$$

$$O_2 \qquad N_2$$

Para a maioria dos combustíveis sólidos e líquidos, tais equações exatas não são possíveis devido à complexidade delas e em alguns casos, devido à sua composição molecular indeterminada. No entanto, uma simplificação pode ser aplicada de tal forma que a análise química básica (quantidade de elementos constituintes) possa ser avaliada, não fazendo nenhuma referência, qualquer que seja ao modo pelo qual esses elementos são combinados no combustível. Para combustão completa, as exigências de peso líquido de oxigênio são obviamente as mesmas e assume-se que qualquer oxigênio no combustível está disponível para reação. A posição provável para tal oxigênio é que ele esteja combinado com a estrutura do combustível, tendo assim o mesmo resultado final. A análise básica é comumente determinada em base gravimétrica ou de peso e usada com referência a kmol. O modo de aplicação é ilustrado melhor pelo exemplo a seguir.

### **Exemplo 2: combustível líquido derivado de petróleo**

Uma amostra de querosene tem uma análise básica de 86% de carbono e 14% de hidrogênio por peso. Determine a proporção estequiométrica de ar/combustível.

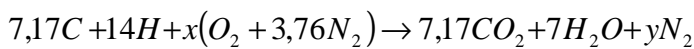
Tome uma base arbitrária de 100 kg de querosene e converta a quantidade em massa de cada elemento em quantidade de kmol:

cada 100 kg de combustível possui:

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

$$14 \text{ kg de H, que corresponde a } \frac{14}{1} = 14 \text{ kmol de H}$$

a reação estequiométrica pode ser escrita, fazendo-se o devido balanceamento:



$$2x = 7,17 \times 2 + 7$$

$$x = 10,67$$

massa de ar necessária :

$$10,67 \times 32 + 10,67 \times 3,76 \times 28 = 1464,8 \text{ kg}$$

relação A/C em massa :

$$\frac{1464,8}{100} = 14,6$$

Assim a proporção estequiométrica de ar/combustível, kg/kg é 14,6 : 1. Observe que nenhuma referência, qualquer que seja, é feita à maneira em que o carbono e o hidrogênio são ou podem estar combinados no querosene. Um exemplo a mais ilustra o tratamento dos materiais inertes e do oxigênio composto.

### **Exemplo 3: combustível com umidade e cinzas**

Bagaço de cana tem composição em peso de 48% de carbono, 6% de hidrogênio, 44% de oxigênio, 0,5% de nitrogênio e 1,5% de cinzas, e possui umidade de 50% na base úmida.

Nos cálculos estequiométricos para determinação da necessidade de ar de combustão considera-se que a água presente como umidade não participa das reações. A água (umidade) pode ser incluída na composição inicial do combustível e também



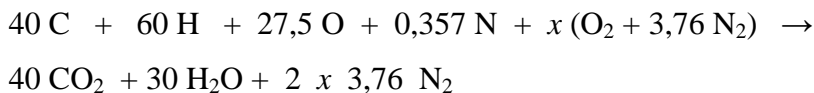
considerada como produto da combustão, ou pode ser excluída da composição inicial e adicionada posteriormente para o cálculo da relação A/C na base úmida. No entanto, não se exclui a água formada devido à combustão do H presente no combustível. Qualquer dos métodos é útil, contanto que seja corretamente aplicado.

O teor de umidade de biomassa e combustíveis sólidos em geral é um parâmetro que apresenta maior variabilidade que a composição elementar. Assim é interessante calcular-se a relação A/C estequiométrica na base seca e corrigi-la conforme a umidade presente para se obtê-la na base úmida.

1 kg de bagaço sem umidade tem:

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>cinzas</b>
Massa do constituinte, g/kg de combustível	480	60	440	5	15
gmol de cada	40	60	27,5	0,357	-

A equação estequiométrica fica:



balanço de O:

$$27,5 + 2 x = 2 \times 40 + 30$$

$$x = 41,25$$

massa de ar necessária (para 1 kg de bagaço seco)

$$\text{O}_2 : 41,25 \times 32 = 1320$$

$$\text{N}_2 : 41,25 \times 3,76 \times 28 = 4342,8$$

---


$$5662,8$$

relação A/C: 5,66

Calculando a relação A/C na base úmida:

1 kg de bagaço úmido 50% (b.u.) tem:

0,5 kg de bagaço seco

0,5 kg de água

ar necessário :  $0,5 \times 5,66 = 2,83$  kg ar / kg de bagaço úmido (50% b.u.)

## 4 Coeficiente de excesso de ar e análise dos gases

Define-se o coeficiente de excesso de ar  $\varphi$  como a relação entre o número de moles realmente utilizado na combustão e o número de moles estequiometricamente necessário:

$$\varphi = \frac{n_{mol-realO_2}}{n_{mol-esteqO_2}} = \frac{m_{realO_2}}{m_{esteqO_2}}$$

Por exemplo, se este combustível fosse queimado com 20% de excesso de ar, então a proporção de trabalho de ar/combustível seria 1,20 vezes a proporção estequiométrica. A proporção ar/combustível com 20% de excesso de ar =  $12,8 \times 1,20 = 15,36 : 1$ .

Se a composição do combustível e a composição dos produtos de sua combustão são medidas, o excesso de ar pode ser calculado. A quantidade teórica de ar (ou oxigênio) para combustão completa e a composição estequiométrica dos produtos combustíveis são calculados e comparados com a composição real obtida pela análise dos gases de combustão; isto pode mostrar:

- a) que quantidade de calor está sendo desperdiçada em aquecer quantidades excessivas de gases de combustão; isto quer dizer que está sendo usado mais ar que o necessário. (na prática um pequeno excesso sobre o ar estequiométrico é necessário para assegurar uma completa combustão).

- b) se parte do combustível está escapando da região de combustão sem estar completamente queimado. Isto é demonstrado pela presença de CO, fuligem e combustível não queimado nos produtos combustíveis.

A análise dos gases de combustão ou de gases perdidos dos processos de combustão é comumente relatada em base seca de volume, isto é, sem referência à água no gás. Uma grande variedade de equipamentos para análise do gás é usada, desde os tipos simples de aparelhos como o Orsat aos mais sofisticados aparelhos contínuos. O valor da análise do gás de combustão reside na informação que tal análise é capaz de proporcionar e na interpretação posta em tal informação. Como foi observado previamente, um combustível específico requer uma quantidade específica de ar para a combustão completa teórica, com alguma quantidade adicional para atingir praticamente a combustão completa. Abaixo desta quantidade prática, que é uma função do tipo de combustível, do queimador e das condições de combustão, é desperdiçado combustível e esta condição pode ser reconhecida pelo aparecimento de quantidades excessivas de monóxido de carbono no gás de combustão, um pouco antes da produção da fumaça preta (fuligem). Acima desta quantidade, o calor é perdido junto com quantidades excessivas de gás de combustão e é reconhecido pela grande quantidade de oxigênio no gás de combustão. A aplicação do bom senso ao interpretar a análise do gás de combustão pode levar, por exemplo, à descoberta de deficiências no processo de combustão, vazamento no forno ou no sistema condutor e inconsistências na análise e especificação do combustível.

A medida do teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão seco (uma medição simples e comum) dá uma medida útil do excesso de ar empregado na combustão de um determinado combustível. A proporção máxima de CO<sub>2</sub> nos produtos de combustão será encontrada quando a relação ar/combustível for estequiométrica, Figura 1. Observemos que em relações abaixo da estequiométrica, o teor de CO<sub>2</sub> também cai, porém há o aparecimento de monóxido de carbono.

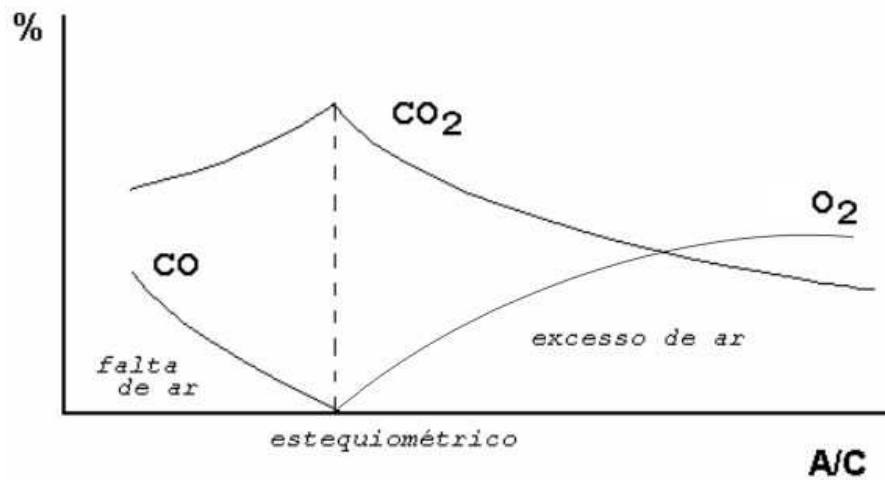


Figura 1 - Teor de  $\text{CO}_2$  no gás de exaustão

Na prática as concentrações de  $\text{CO}_2$  devem ser mais baixas que a estequiométrica pela necessidade de se usar ar em excesso a fim de se atingir a combustão completa. A quantidade de excesso de ar necessária decresce com o aumento da capacidade e com o rendimento maior no equipamento de combustão. Valores típicos são:

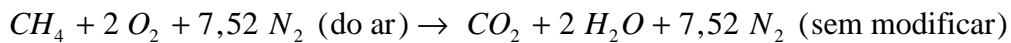
Gases:	0 a 10%
Líquidos:	2 a 30%
Sólidos:	> 30%

O teor de  $\text{CO}_2$  nos gases de exaustão depende diretamente do teor de C no combustível, que deve ser conhecido previamente a fim de se interpretar objetivamente os resultados da análise dos produtos.

Por outro lado, a análise do teor de  $\text{O}_2$  nos gases de combustão proporciona um resultado quase direto da determinação do excesso de ar, já que, o valor deste teor é muito pouco dependente da composição do combustível, e pode ser relacionado diretamente ao excesso de ar utilizado.

## 5 Determinação da Análise Teórica do Gás de Combustão

Uma vez que, segundo a Lei de Avogadro, o kmol e o volume são numericamente parâmetros permutáveis sob condições adequadas, a determinação das proporções de ar/combustível está encaminhada a partir dos produtos da análise teórica do gás de combustão. A qualificação teórica está assinalada aqui porque, devido a pontos práticos observados anteriormente, algumas diferenças podem ser encontradas entre a análise real do gás e a proposta nas mesmas condições iniciais. Então, a análise teórica indica a situação ideal, e quando mais perto a análise prática estiver desta tanto melhor. Para qualquer instalação que utiliza combustível, a experiência vai ditar o limite desta aproximação. Para combustíveis gasosos, a estimativa da análise do gás de combustão é um cálculo feito diretamente em base volumétrica. Suponha que o metano seja queimado completamente com sua quantidade estequiométrica de ar:



Nos gases de combustão secos, portanto, existe 1 volume de  $CO_2$  para 7,52 volumes de  $N_2$ . Isto dá um conteúdo de dióxido de carbono (talvez o item mais utilizado em tais análises) de 11,73%. Um gráfico com o conteúdo de  $CO_2$  no gás de combustão e com a relação ar/combustível vai mostrar um pico teórico na condição estequiométrica, daí a importância deste item para o rendimento total e como uma indicação das condições de operação. Quando é fornecido ar em excesso, o ar excedente passa através do sistema, inalterado. Isto é uma extensão do cálculo acima para uma mistura gasosa e será apreciado através de um exame do seguinte exemplo de análise de gás.

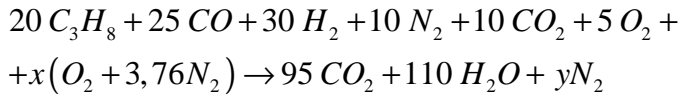
#### **Exemplo 4: combustível gasoso com excesso de ar**

Um gás de composição:

$C_3H_8$	CO	$H_2$	$N_2$	$CO_2$	$O_2$
20	25	30	10	10	5 %

em volume, é queimado com 20% de excesso de ar. Determine a análise do gás de combustão em base seca e em base úmida.

Balanço estequiométrico:



balanço de oxigênio:

$$25 + 2 \times 10 + 2 \times 5 + 2x = 2 \times 95 + 110$$

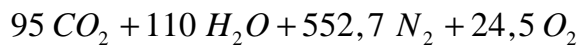
$$x = 122,5$$

$$\text{volume de ar necessário: } 122,5 + 122,5 \times 3,76 = 583,1$$

relação ar/combustível estequiométrica, em volume:

$$\frac{583,1}{100} = 5,83$$

Foi mostrado que 100 volumes deste gás requer 122,5 volumes de oxigênio, ou 583 volumes de ar atmosférico. Dessa forma, 20% de excesso significa que 24,5 volumes extra de oxigênio são fornecidos, para ir através do sistema sem se alterar. Associado a este total de 147 volumes de oxigênio, haverá 553 volumes de nitrogênio para se acrescentar aos 100 de combustível. A composição em volumes dos produtos de combustão, incluídos o excesso de ar fica:



$$\text{volume total dos gases secos } 95 + 552,7 + 24,5 = 672,2$$

composição dos gases secos

$$CO_2: \frac{95}{672,2} = 0,141$$

$$O_2: \frac{24,5}{672,2} = 0,036$$

$$N_2: \frac{552,7}{672,2} = 0,823$$

$$\text{volume total dos gases úmidos } 95 + 110 + 552,7 + 24,5 = 782,2$$

composição dos gases úmidos

$$CO_2: \frac{95}{782,2} = 0,121$$

$$H_2O: \frac{110}{782,2} = 0,140$$

$$O_2: \frac{24,5}{782,2} = 0,031$$

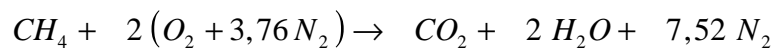
$$N_2: \frac{552,7}{782,2} = 0,706$$

**Exemplo 5: combustão com falta de ar**

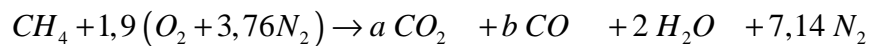
Metano é queimado com uma deficiência de 5% de ar estequiométrico. Calcule a análise do gás de combustão.

Não é possível determinar-se teoricamente os produtos de combustão com falta de ar sem que se assuma uma hipótese a respeito dos possíveis compostos que serão formados. Uma hipótese razoável para valores de falta de ar próximos à relação A/C é estequiométrica é assumir que todo hidrogênio é oxidado à  $H_2O$ , e que parte do carbono forma monóxido de carbono.

Estequiometricamente, a combustão completa de metano com ar pode ser representada como antes:



e com uma deficiência de ar de 5%:



Neste caso foi assumido que a oxidação do hidrogênio do combustível é inicialmente completada, resultando na correspondente produção de  $H_2O$ .

A solução teórica pode ser feita a partir dos balanços de massa dos elementos:

balanço de C :

$$1 = a + b$$

balanço de O :

$$1,9 \times 2 = 2a + b + 2$$

O que resultou no seguinte conjunto de equações lineares

$$1 = a + b$$

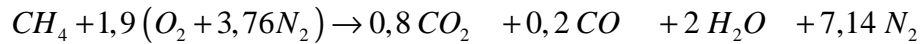
$$3,8 = 2a + b + 2$$

o qual , resolvido, resulta em:

$$a = 0,8$$

$$b = 0,2$$

de forma que toda a equação estequiométrica fica:



Um processo semelhante pode ser aplicado a combustíveis mais complexos mas deve ser destacado que esta simples aproximação tem limitações específicas.

## 6 Determinação da Quantidade do Excesso de Ar através Análise do Gás de Combustão

O uso da análise de gás de combustão para determinar a quantidade de ar excedente, se intencionalmente fornecido para a integridade da combustão ou se involuntariamente fornecido através de vazamento, consiste essencialmente em fazer os cálculos anteriores ao inverso e balancear os elementos que entram no processo com aqueles que saem. Balanço dos elementos é necessário, uma vez que as análises são usualmente apresentadas em percentagens, e não em quantidades absolutas. Alguns exemplos vão demonstrar a aproximação utilizada.

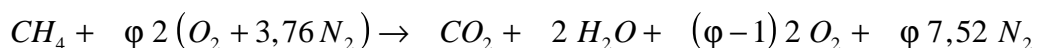
### Exemplo 6: determinação do excesso de ar na combustão de um gás

O metano é queimado com excesso de ar e dá uma análise de gás de combustão seco de:

$$=CO_2 \ 9,15\%, \quad O_2 \ 4,58\%, \quad N_2 \ 86,27 \quad \% \text{ por volume (ou kmol/100 kmol).}$$

Calcule a quantidade de ar excedente utilizada.

Reescrevemos agora a equação da combustão do metano incluído o coeficiente de excesso de ar:





Observe que o oxigênio estequiometricamente excedente, bem como o nitrogênio associado sai junto com os produtos da combustão, compondo assim a massa total dos gases na saída. Para cada kmol de metano queimado nestas condições, é produzido um total de:

$$1 + 2 + (\varphi - 1) 2 + 7,52 \varphi = 1 + 9,52 \varphi \text{ kmol de produtos de combustão úmido, ou}$$

$$1 + (\varphi - 1) 2 + 7,52 \varphi = 9,52 \varphi - 1 \text{ kmol de produtos de combustão secos}$$

Se a concentração de  $\text{CO}_2$  é de 9,15% nos gases secos, é possível determinar o coeficiente de excesso de ar:

$$0,0915 = \frac{n^\circ \text{ moles } \text{CO}_2}{n^\circ \text{ total moles seco}}$$

$$0,0915 = \frac{1}{9,52\varphi - 1} \Rightarrow \varphi = 1,25$$

Quando a combustão foi incompleta e algum monóxido de carbono foi produzido, o cálculo de ar excedente precisa levar isto em conta e fazer consideração ao oxigênio presente no gás de combustão, que pertence ao monóxido de carbono. O aparecimento de monóxido de carbono, devido à combustão incompleta, num gás de combustão em que ar excedente é utilizado, não é prontamente previsível mas o efeito de sua presença é visto na análise do gás.

### Exemplo 7: determinação do excesso de ar quando ocorre combustão incompleta

Um combustível de composição

C	H	O	N	S	Cinzas
72,0	8,4	8,0	2,8	3,2	5,6

(porcentagem em massa)

produz uma análise de gás de combustão seco de:

$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{N}_2$
12,0	5,0	1,2	por diferença

(porcentagem em volume)

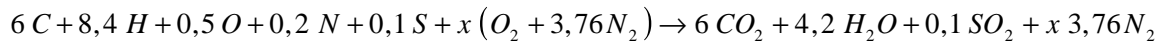
e o resíduo sólido da combustão contém 25% de carbono. Determine a quantidade de ar excedente que é fornecida.

Existem três etapas para resolver neste cálculo:

- (1) Calcular as exigências teóricas de ar;
- (2) Fazer o balanceamento do carbono, determinando assim a parcela de carbono que queimou e saiu com os produtos de combustão, por unidade de combustível queimado.
- (3) Fazer o balanço de oxigênio, considerando a devida proporção entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  e  $\text{O}_2$ .

### 1ª Etapa:

Partindo de 100 kg de combustível, incluso as cinzas, já calculamos diretamente o número de kmol de cada elemento:



$$0,5 + 2x = 6 \times 2 + 4,2 + 0,1 \times 2 \quad \Rightarrow \quad x = 7,95$$

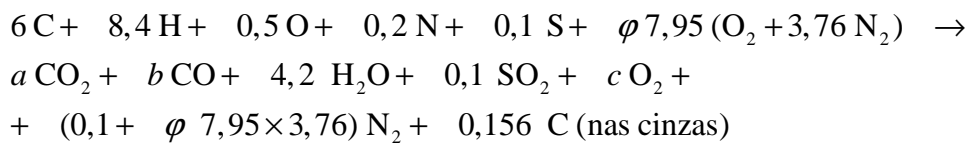
exigência de oxigênio = 7,95 kmol/100 kg de combustível

### 2ª Etapa:

O resíduo da combustão é a soma das cinzas (5,6 kg) mais o carbono não queimado, sendo que este corresponde a 25% do resíduo total. Assim:

$$0,25 = \frac{C_{nq}}{C_{nq} + \text{cinzas}} = \frac{C_{nq}}{C_{nq} + 5,6}$$

resultando que  $C_{nq} = 1,87 \text{ kg}$  (0,156 kmol)

**3º Etapa:**

Balço de C:

$$6 = a + b + 0,156$$

Balço de O:

$$0,5 + \varphi \times 2 \times 7,95 = 2a + b + 4,2 + 0,2 + 2c$$

da análise dos gases temos:

$$\frac{\%CO_2}{\%CO} \Rightarrow \frac{12}{1,2} = \frac{a}{b}$$

$$\frac{\%O_2}{\%CO_2} \Rightarrow \frac{5}{12} = \frac{c}{a}$$

Resultando nos coeficientes

$$a = 5,31$$

$$b = 0,53$$

$$c = 2,21$$

$$\varphi = 1,225$$

Observe que foi descontada a parcela de carbono que não queimou, e foi mantida a relação  $CO_2/CO$ , possibilitando o balanceamento correto da equação e o cálculo do coeficiente  $z$ , relativo ao  $O_2$ , pela relação  $O_2/CO_2$ .

A avaliação do excesso de ar assume combustão completa, e, portanto o excesso precisa ser relatado nesta base. A determinação de  $\varphi$  acusou um excesso de 22,5%.

O oxigênio em excesso é devido a somatória das parcelas de oxigênio oriundos do próprio ar em excesso fornecido, de oxigênio não consumido devido ao carbono que não queimou e apareceu nos resíduos de cinzas, e de oxigênio devido a formação de monóxido de carbono, que não foi oxidado completamente a  $CO_2$ .

A importância dos cálculos de combustão em circunstâncias industriais usuais foi mostrada e os exemplos escolhidos aqui não pretendiam somente mostrar o processo

de cálculo, mas salientar alguns pontos assinalados. Não está implícito que o método de cálculo demonstrado aqui seja o único método ou mesmo o melhor, mas é um enfoque dos princípios básicos, e como tal, é flexível e amplamente aplicável. Existem situações aqui ignoradas para maior clareza, nas quais os cálculos necessários são muitos, e muito mais sofisticados, como por exemplo, os processos de altas temperaturas onde os efeitos da dissociação são mais importantes. Um enfoque de tais situações pode ser feito, fundamentado no método de cálculo anterior.

## BALANÇO DE ENERGIA NA COMBUSTÃO

### 7 Energia liberada na combustão

Para se calcular o aproveitamento de calor útil de um sistema de combustão é necessário conhecer-se o calor disponível na reação de combustão. Em se tratando de reações químicas, é possível conhecer-se a liberação de energia na combustão através de análise termodinâmica envolvendo os reagentes e produtos de combustão, e seus respectivos valores de entalpias, segundo a Equação 1:

$$Q = H_{prod} - H_{reg}$$

onde :

Q : Energia liberada na combustão (kJ)

$H_{prod}$  : Entalpia total dos produtos de combustão (kJ)

$H_{reg}$  : Entalpia total dos reagentes (kJ)

No caso especial desta equação em que produtos e reagentes encontram-se no mesmo estado termodinâmico, a diferença de entalpia entre os produtos e reagentes (calor liberado) é a *entalpia de reação*. Esta energia refere-se à alteração da composição química dos componentes do sistema. Quando esta reação química é uma reação de combustão completa, o calor liberado é denominado *entalpia de combustão*.

O conhecimento da entalpia de combustão não é suficiente para se analisar casos onde não ocorre a combustão completa, como nos casos de gaseificação de combustível. Para casos gerais, é utilizado uma propriedade denominada *entalpia de formação* que é a entalpia de uma substância em um estado termodinâmico especificado e devido a sua composição química.

Assim, a energia liberada em um processo de combustão, completa ou não, onde os produtos e reagentes se encontram em um mesmo estado termodinâmico, pode ser escrita como:

$$h_c = \sum N_p h_{f,p}^0 - \sum N_r h_{f,r}^0$$

onde:

$h_c$  : entalpia de reação (kJ/kmol de combustível)

$N_p$  : número de moles do produto  $i$

$h_{f,p}^0$  : entalpia de formação do produto  $i$  (kJ/kmol)

$N_r$  : número de moles do reagente  $i$

$h_{f,r}^0$  : entalpia de formação do reagente  $i$  (kJ/kmol)

Por convenção, os valores das entalpias de formação de todas os compostos são especificadas na condição de 25 °C e 1 atm.

Combustíveis sólidos e combustíveis industriais líquidos, em sua maioria, não podem ser definidos a partir de sua composição molecular, já que usualmente tais combustíveis são mistura de inúmeros compostos ou possuem estruturas químicas muito complexas, impossibilitando a aplicação de valores padrão de entalpia de formação.

Para aplicações práticas em combustão, define-se o Poder Calorífico de um combustível como a quantidade de calor despreendido pela combustão completa do combustível, entendida como a completa oxidação dos elementos constituintes em compostos de mínima energia química. Considerando que a grande maioria dos combustíveis são formados por carbono e hidrogênio, entre outros eventualmente, combustão completa significa completa transformação para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

As medições de Poder Calorífico em laboratório são realizadas em bomba calorimétrica, a volume constante, com temperatura do meio controlada próxima à temperatura ambiente, e o valor obtido é denominado Poder Calorífico Superior (PCS).

Assim, o calor liberado é medido, obtendo-se os produtos e reagentes no mesmo estado termodinâmico. Rigorosamente, pode haver alguma variação da pressão entre o estado inicial (reagentes) e o estado final (produtos) devido à variação do número de moles inicial e final. Mesmo assim, com uma boa aproximação, pode ser escrito que o PCS é a diferença entre a soma das entalpias de formação dos produtos e as entalpias de formação dos reagentes:

$$PCS = \sum M_p h_{f,p}^0 - \sum M_r h_{f,r}^0$$

onde:

PCS : entalpia de reação (kJ/kg de combustível)

$M_p$  : massa do produto  $i$  (kg)

$h_{f,p}^0$  : entalpia de formação do produto  $i$  (kJ/kg)

$M_r$  : massa do reagente  $i$  (kg)

$h_{f,r}^0$  : entalpia de formação do reagente  $i$  (kJ/kg)

Neste caso, os valores de entalpia de formação e do PCS são dados em base de massa, pois conforme a complexidade da estrutura do combustível pode não ser possível expressar sua quantidade em base molar.

Na grande maioria dos processos industriais, os produtos de combustão são exauridos em temperaturas onde a água, produto da combustão ou não, está na fase gasosa. Nestes casos, a entalpia de condensação da água componente dos gases de combustão não se encontra disponível para aproveitamento de calor. A energia disponível com os produtos de combustão saindo completamente na fase gasosa é denominada Poder Calorífico Inferior. A diferença entre os dois valores (PCS e PCI) é exatamente a entalpia de vaporização da água formada na combustão do hidrogênio constituinte e da água presente no combustível na forma de umidade:

$$PCI = (1-u)(PCS - 9 h 2440) - (u 2440)$$

onde:

$PCI$  : Poder Calorífico Inferior (kJ/kg) (base úmida)

$PCS$  : Poder Calorífico Superior (kJ/kg) (base seca)

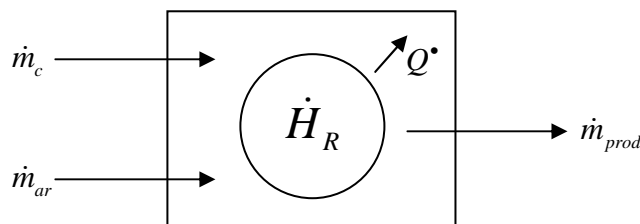
$h$  : teor de hidrogênio constituinte do combustível seco (kg/kg)

$u$  : teor de umidade no combustível (kg H<sub>2</sub>O / kg de combustível úmido)

2440 : entalpia de condensação da água a 298 K e 1 atmosfera (kJ/kg)

A avaliação do PCI é feita através da equação acima, e, portanto deve ser conhecido o teor de hidrogênio do combustível, ou pelo menos, estimado com alguma margem de segurança. A maioria dos processos industriais tem seus produtos de combustão exauridos a temperaturas onde a água está na forma de vapor, e por esta razão o conhecimento do Poder Calorífico Inferior é útil e facilita os cálculos de aproveitamento de calor.

A maior parte dos processos de combustão industrial transforma a energia gerada nas reações químicas de combustão em calor, não envolvendo a produção de trabalho mecânico. Assim, de acordo com a primeira lei da termodinâmica, a energia gerada em um processo de combustão sem a produção de trabalho será transferida como calor ao envoltório da câmara de combustão e como entalpia dos gases produtos da combustão saindo do volume de controle considerado (no caso, a câmara de combustão).



**Figura 1.** Esquema de um balanço de massa e energia em uma câmara de combustão.

onde :

$\dot{m}_c$  = Descarga de combustível;

$\dot{m}_{ar}$  = Descarga de ar;

$\dot{m}_{prod}$  = Produtos de combustão;

$\dot{H}_R$  = Calor de reação;

$\dot{Q}$  = Calor transferido

O balanço de energia para uma câmara de combustão em regime permanente fornece a equação:

$$\dot{m}_c PCI + \dot{m}_{ar} \dot{h}_{ar} + \dot{m}_c \dot{h}_c = \dot{Q} + \dot{m}_{prod} \dot{h}_{prod}$$

onde:

$\dot{m}_c$ : descarga de combustível (kg/s);

$PCI$ : Poder calorífico inferior (kJ/kg);

$\dot{m}_{ar}$ : descarga de ar (kg/s);

$\dot{m}_{prod}$ : descarga de produtos de combustão (kg/s);

$\dot{h}_{ar}, \dot{h}_c$ : entalpia específica do ar e combustão na entrada (kJ/kg);

$\dot{h}_{prod}$ : entalpia específica dos produtos na saída (kJ/kg).

Se ar e combustível entram na câmara de combustão à temperatura ambiente, a Equação 2 pode ser simplificada, fornecendo:

$$\dot{m}_c PCI = \dot{Q} + \dot{m}_{prod} Cp_{prod} (T_{prod} - T_{ar})$$

onde:

$Cp_{prod}$  = calor específico dos produtos (kJ/kg);

$T_{prod}$  = temperatura de saída dos produtos (°C);

$T_{ar}$  = temperatura de entrada do ar (°C).

## 8 Temperatura Adiabática de Chama

O desprendimento de calor proveniente da reação de combustão pode ser calculado, conhecidos o Poder Calorífico do combustível e a taxa de consumo de combustível na fornalha. Se for assumido que todo o calor gerado é transformado em entalpia dos produtos de combustão, sem nenhuma perda de calor ao envoltório da câmara ou ao ambiente externo (uma situação, na prática, impossível), é possível calcular a Temperatura Adiabática de Chama:



$$T_g = \frac{\dot{m}_c PC_i}{\dot{m}_g C_{p_g}} + T_{ar}$$

onde :

$\dot{m}_c$  : taxa de consumo de combustível (kg/s);

$PC_i$  : Poder Calorífico Inferior (kJ/kg);

$\dot{m}_g$  : descarga dos gases de combustão (kg/s);

$C_{p_g}$  : calor Específico dos gases de combustão (kJ/kg K);

$T_g$  : temperatura de saída dos gases de combustão (Temperatura Adiabática de Chama)(K);

$T_{ar}$  : temperatura de entrada do ar de combustão (K);

A Temperatura Adiabática de Chama é uma abstração, pois nenhum processo real pode ser adiabático, e tanto mais difícil nas altas temperaturas geralmente produzidas em condições de chama. Além disso, o efeito da dissociação começa a se fazer sentir em temperaturas acima de 2000 K, e o calor despreendido tende a ser menor que o calculado. De qualquer maneira, o cálculo pode ser útil para efeito de comparação de potenciais de combustíveis para uma dada necessidade de calor e temperatura. Observe que no cálculo da massa de gases produzidos está implícito a relação ar/combustível, pois os produtos de combustão é a soma das massas do ar de combustão e do combustível consumido no processo. A temperatura adiabática de chama pode ser então calculada para uma massa unitária de combustível desde que se estabeleça a relação ar/combustível.

De modo inverso, conhecido a temperatura de saída dos gases de combustão, é possível calcular o calor recebido pela fornalha, o qual será a diferença entre o calor fornecido pelo PCI do combustível e a entalpia de saída dos produtos de combustão:

$$\dot{Q} = \dot{m}_c PC_i - \dot{m}_g C_{p_g} (T_{s_g} - T_{ar})$$

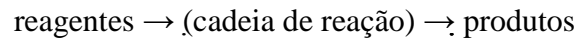
onde :

$\dot{Q}$  : calor recebido pela fornalha (kJ/s)

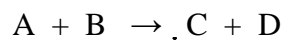
$T_{s_g}$  : temperatura de saída dos gases de combustão na fornalha (K)

## 9 Temperatura real de chama

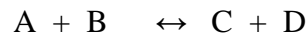
Qualquer reação de combustão, na verdade qualquer reação química, pode ser geralmente representada pelo esquema:



Vamos apresentar isto simbolicamente como:



Na verdade, não vai haver nunca uma transformação completa de A e B para C e D. Antes, é atingida uma situação de equilíbrio, a qual deveria ser representada como:



Naturalmente, são estabelecidas reações para se atingir os produtos, de forma que na maioria das circunstâncias usuais o equilíbrio é muito mais para a direita, com C e D predominando. No entanto, se os instrumentos analíticos são bons o bastante, traços de A e B serão detectados qualquer que sejam as circunstâncias. Também, como a reação é uma cadeia de reações, podemos esperar encontrar traços dos compostos produzidos na cadeia de reações.

Os fatores que controlam o grau de dissociação para qualquer reação dada (isto é, a posição de equilíbrio) são: temperatura, pressão e concentração. O princípio de Le Chatelier diz que se uma variável que afeta o equilíbrio de um sistema é modificada, então a posição de equilíbrio é deslocada para se opor à mudança.

Para efeito de cálculos de combustão industrial, onde os níveis de temperatura são usuais até um máximo de 1500 ~1600 K, a dissociação assume pouca ou nenhuma importância. A dissociação do CO<sub>2</sub> para CO começa a ser detectada por volta de 2000 K, e apresenta-se como um caso particular dos processos gerais de combustão. Os princípios gerais da dissociação são encontrados na literatura de cinética química e sua aplicação específica em combustão é necessária quando a combustão é uma parte de um

processo e determina sua eficiência, tais como nos processos de incineração térmica, na gaseificação de carvão e lenha, ou na fabricação de combustíveis sintéticos.