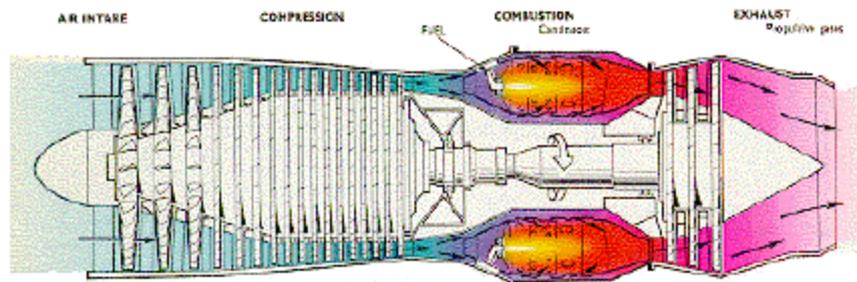
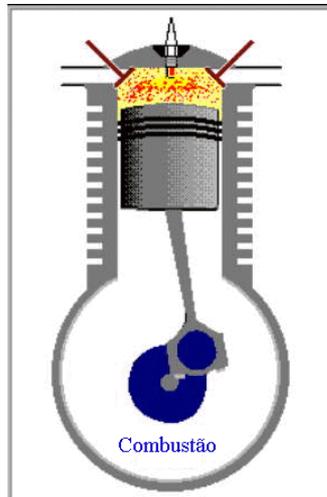
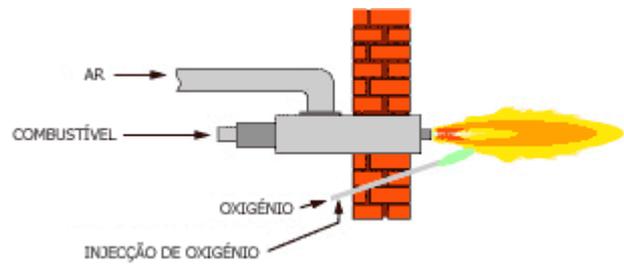
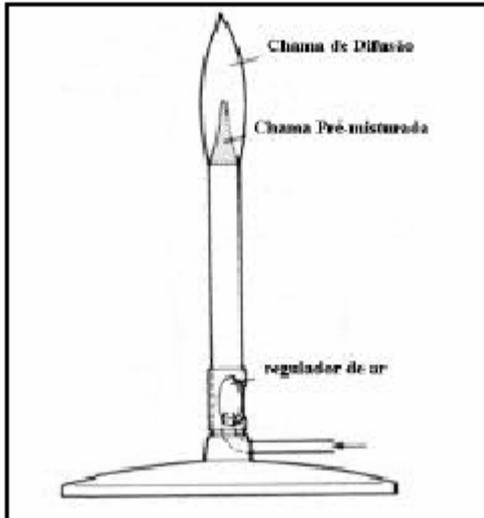
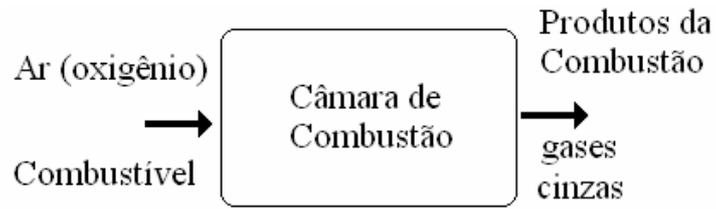


Combustão

Reação química rápida entre um oxidante (oxigênio) e um combustível



Processo de combustão:

Neste processo a energia química armazenada no combustível é transformada em energia térmica contida nos gases da combustão (gases em altas temperaturas). Outras formas de energia em pequenas quantidades são também liberadas durante a combustão;

- Energia eletromagnética: luz
- Energia elétrica: íons e elétrons livres
- Energia mecânica: barulho

A composição química de combustíveis convencionais é basicamente formada por carbono e hidrogênio, e outros componentes como enxofre, nitrogênio, monóxido de carbono, oxigênio, etc.

Composição elementar do bagaço de cana (% de massa): diversos autores.

elemento	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	média
Carbono	47,0	46,5	44,0	47,0	47,5	47,9	46,7
Hidrogênio	6,5	6,5	6,0	6,05	6,1	6,7	6,3
Oxigênio	45,0	46,0	48,0	44,0	44,4	45,4	45,5
Cinzas	1,5	1,0	2,0	2,5	2,0	---	1,8

Fonte: Combustíveis e combustão industrial, R. Garcia, Ed. Interciência

Lenha seca: composição em massa (%)

Composição	Cedro	Cipreste	Pinho	Carvalho	Eucalipto
Carbono	48,8	54,98	52,55	49,49	49,7
Hidrogênio	6,37	6,54	6,08	6,62	42,3
Oxigênio	44,46	38,08	41,25	43,74	5,8
Enxofre	----	----	----	----	1,4
Nitrogênio	----	----	----	----	0,1
Cinzas	0,37	0,40	0,12	0,15	0,8

Fonte: Combustíveis e combustão industrial, R. Garcia, Ed. Interciência

Gás Pobre (obtido por gaseificação):

Composição volumétrica dos gases secos (%)	Gás de carvão vegetal (a)	Gás de madeira (b)
Dióxido de Carbono (CO ₂)	7,9	8,5
Oxigênio (O ₂)	0,3	0,3
Monóxido de Carbono (CO)	29,7	28,1
Metano (CH ₄)	0,5	0,8
Hidrogênio (H ₂)	13,8	13,6
Nitrogênio (N ₂)	47,8	48,6
PCS [kJ/kg]	5690	5610
PCI [kJ/kg]	5400	5320

(a) Valores médios obtidos em ensaios realizados em gaseificador instalado no IPT. O gaseificador é do tipo leito fixo descendente com fluxo em contracorrente, tendo ar e vapor d'água como agente gaseificantes.

(b) Valores médios obtidos em ensaios realizados pelo IPT, em gaseificador instalado em indústria particular. O gaseificador é do tipo leito fixo descendente, com fluxos em contracorrentes, tendo ar e vapor d'água como agentes gaseificantes.

Fonte: Apostila: Máquinas Térmicas I, Princípios da Combustão, Luiz Carlos Martinelli Jr. -Unijui

Composição elementar de combustíveis líquidos:

Composição %	Óleo A (BPF)	Óleo C (OC-4)	Óleo D (BTE)	Óleo E	Óleo Diesel	Querosene
Carbono	84,8	85,4	87,4	85,6	86,0	85,6
Hidrogênio	11,1	12,3	11,8	10,4	13,1	14,3
Enxofre	4,0	2,3	0,7	4,0	0,9	0,1
H ₂ O	traços	traços	Traços	-----	-----	-----
Cinzas	traços	-----	traços	-----	-----	-----

Fonte: Máquinas Térmicas I, Princípios da Combustão, Luiz Carlos Martinelli Jr. -Unijui

Produtos da Combustão: Os produtos da combustão são formados principalmente por;

- Dióxido de carbono - CO₂
- Água no estado de vapor - H₂O
- Monóxido de carbono - CO
- Dióxido de enxofre - SO₂
- Cinzas
- Traços de combustível não queimado
- Nitrogênio (combustão com ar ou nitrogênio presente no combustível)
- Etc.

Combustão completa:

Na combustão completa todo o carbono e hidrogênio presente no combustível são transformados em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) respectivamente.

- Para que isto ocorra o oxigênio (ar) deve ser fornecido em excesso
- O excesso de ar (oxigênio) é expresso como uma porcentagem do ar (oxigênio) requerido para oxidar (queimar) completamente o combustível.
- Para maximizar a eficiência da combustão, um baixo excesso de ar é necessário.

Combustão Estequiométrica:

Na combustão estequiométrica o combustível reage exatamente com a quantidade de Ar (oxigênio) necessária para queimar todo o combustível (condições ideais)

- Verifica-se ausência de CO nos produtos de combustão
- Verifica-se ausência de oxigênio ou ar nos produtos de combustão
- A porcentagem de CO₂ contido nos produtos é a máxima possível e é conhecida como; CO₂ estequiométrico; CO₂ máximo ou máxima porcentagem teórica de CO₂.
- Combustão estequiométrica é difícil de ocorrer na prática devido a misturas ar-combustível imperfeitas e taxas de reação finita.
- Por ordem econômica, a maioria dos equipamentos opera com excesso de ar para garantir a combustão completa. Isto assegura que não há desperdício de combustível e que a combustão será completa.

Combustão Incompleta

A combustão incompleta ocorre quando o elemento combustível não é completamente oxidado no processo de combustão. Quando isto ocorre verifica-se a presença de monóxido de carbono nos produtos da combustão. Combustão incompleta usa o combustível de forma ineficiente, pode ser perigoso por causa da produção de monóxido de carbono e contribui para a poluição ambiental.

As condições que favorecem combustão incompleta são;

- Insuficiente mistura ar-combustível (causando localmente zonas de misturas ricas e misturas pobres)
- Fornecimento insuficiente de ar à chama (fornecimento de menor quantidade de oxigênio do que requerido).
- Tempo insuficiente de permanência dos reactantes na chama (impedindo completar a reação de combustão)
- Chama entrando em contato com uma superfície fria (extinção da reação de combustão)
- Temperatura de chama muito baixa (reação de combustão lenta)

Reação de combustão

A reação de oxigênio com o combustível ocorre de acordo com princípios físicos básicos;

Conservação da massa: a massa de cada elemento nos produtos da combustão deve ser igual à massa dos elementos antes da reação.

Lei da combinação de massas: componentes químicos são formados por combinação de elementos em relacionamento estável de massas.

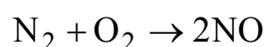
Conservação de energia: um balanço de energia permite conhecer a energia liberada pela reação.

Oxidante

O oxigênio para a reação de combustão é obtido normalmente do ar. O Ar é basicamente uma mistura de oxigênio, nitrogênio, pequenas quantidades de vapor de água, dióxido de carbono e outros gases inertes (argônio, etc). Para efeitos práticos de análise de uma reação de combustão é adotado que o ar seco possui a seguinte composição

Composição do ar atmosférico		
	Volume [%]	Massa [%]
Oxigênio	20,95	23,15
Nitrogênio e outros gases inertes	79,05	76,85

Para efeito de cálculo considera-se que o nitrogênio é inerte durante a combustão embora se saiba que pequenas quantidades de óxido de nitrogênio podem ser formados.



Limites de inflamabilidade (limite de explosividade)

A combustão auto-sustentada só é possível quando a porcentagem em volume de combustível e ar na mistura, em condições de temperatura e pressão padrão, está dentro de certos limites;

- Limite inferior de inflamabilidade: mínima concentração de gás ou de vapor combustível em ar ou oxigênio.
- Limite superior de inflamabilidade: máxima concentração de gás ou de vapor combustível em ar ou oxigênio.
- A combustão não ocorrerá se a mistura ar-combustível estiver muito pobre, abaixo do limite inferior de inflamabilidade, ou muito rica, acima do limite superior.
- De um modo geral, os limites de inflamabilidade são determinados a 20 °C e 100 kPa.

Limites de Inflamabilidade (concentração de gás em ar ou oxigênio)				
	Em ar		Em oxigênio	
	Inferior (%)	Superior (%)	Inferior (%)	Superior (%)
Metano	5,0	15,0	5,0	60,0
Etano	3,0	12,4	3,0	66,0
Eteno (etileno)	2,7	36,0	2,9	80,0
Propano	2,8	9,5	2,3	45,0
Butano	1,8	8,4	1,8	40,0
Propeno (propileno)	2,0	11,1	2,1	52,8
Monóxido de carbono	12,0	75,0	-----	-----
Hidrogênio	4,0	75,0	4,0	94,0
Acetileno	2,2	80 / 85	2,8	93,0
Gás natural	3,1	19,6	-----	-----

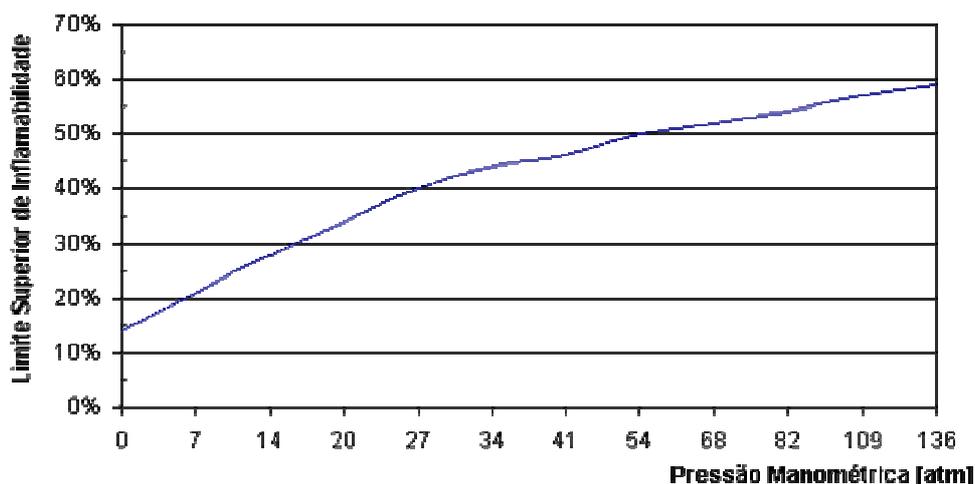
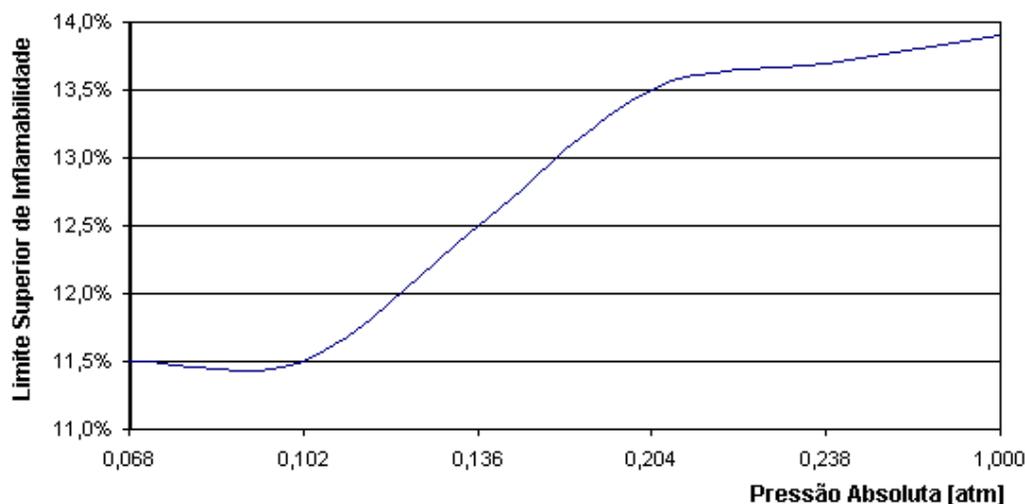
Efeito da pressão e temperatura da mistura:

- O aumento da temperatura da mistura ar-combustível amplia os limites de inflamabilidade; o limite inferior decresce e o limite superior aumenta.

Temperatura Inicial do Gás [°C]	Limites de Inflamabilidade da Mistura Ar Gás [%]			
	Metano	Hidrogênio	Monóxido de Carbono	Etileno
17	6,3 - 12,9	9,4 - 71,5	16,3 - 70,0	3,45 - 13,7
100	5,95 - 13,7	8,8 - 73,5	14,8 - 71,5	3,20 - 14,1
200	5,50 - 14,6	7,9 - 76,0	13,5 - 73,0	2,95 - 14,9
300	5,10 - 15,5	7,1 - 79,0	12,4 - 75,0	2,75 - 17,9
400	4,80 - 16,6	6,3 - 81,5	11,4 - 77,5	2,50 - ...

- Quando a temperatura é aumentada em níveis altos, é atingida a temperatura de auto-ignição, ocorrendo a combustão espontânea.

- Em pressões inferiores a atmosférica a tendência geral é de contração da faixa de inflamabilidade, com elevação do limite inferior e redução do limite superior.
- Em pressões superiores à atmosférica o limite inferior tende a permanecer estável enquanto o limite superior apresenta um crescimento



Temperatura de Ignição ou de Inflamação

É a menor temperatura na qual o calor é gerado pela combustão em velocidade superior ao calor dissipado para a vizinhança, dando à mistura condições de se auto-propagar.

- Abaixo desta temperatura a combustão da mistura ar gás só ocorrerá continuamente mediante o fornecimento ininterrupto de calor externo.

A temperatura de ignição não é uma propriedade fixa de um gás pois varia de forma significativa com parâmetros como;

- composição do gás combustível
- taxa de diluição do gás na mistura
- concentração de oxigênio no ar de combustão
- excesso de ar
- velocidade da mistura ar gás
- pressão da mistura

A temperatura de ignição é um importante parâmetro de medida da tendência de um objeto quente provocar a ignição de uma mistura e, portanto, base técnica para considerações de segurança.

A temperatura de ignição de muitas substâncias combustíveis se reduz com o aumento da pressão, o que representa um importante fator para a operação dos motores alternativos e turbinas a gás;

Temperatura de Ignição de Vários Gases em Ar e em Oxigênio

Substância	em Ar, °C	em Oxigênio, °C
Monóxido de Carbono	644 a 658	637 a 658
Metano	705	
Etano	520 a 630	520 a 630
Propano	466	490 a 570
iso-Butano	462	
n-Butano	405	
n-Pentano	309	
iso-Pentano	420	
Eteno	542 a 548	500 a 519
Acetileno	406 a 440	416 a 440

Temperatura de Ignição do Metano para Várias Concentrações da Mistura Ar-Gás e concentração de Oxigênio do Ar

Proporção do Ar Teórico [%]	Proporção de O ₂ no Ar de Combustão [%]	m ³ _{ar} /m ³ _{combustível}	Composição da Mistura		Temperatura de Ignição [°C]
			[%] CH ₄	[%] Ar	
80	15	10,67	8,5	91,5	740
	18	8,9	10	90	728
	21	7,62	11,6	88,4	717
	25	6,4	13,5	86,5	708
	35	4,57	18	82	690
100	15	13,34	7	93	720
	18	11,12	8,4	91,6	712
	21	9,52	9,5	90,5	705
	25	8	11,1	88,9	698
	35	5,71	15	85	682
110	21	10,47	9	91	703
	25	8	11,1	88,9	698
	35	6,28	13,7	86,3	674
120	21	11,4	8	92	698
	25	9,6	9,5	90,5	689
	35	6,85	12,8	87,2	666

Temperatura de Ignição com Relação à Proporção de Etano no Gás Natural¹

Proporção de C ₂ H ₆ na Mistura CH ₄ -C ₂ H ₆	20%	40%	60%	80%
Temperatura de Ignição [°C]	1.130	1.055	1.000	970

Temperatura de Ignição com Relação à Proporção do Gás Combustível na Mistura Ar Gás

Proporção Gas/Ar [%]	4	6	8	10	12	14
Metano [°C]	1.179	1.175	1.188	1.198	1.218	1.238
Gás Natural* [°C]	1.152	1.134	1.132	1.134	1.135	1.143

* Gás Natural - 88,7% de Metano, 7,4% de Etano, 1,4% de Propano e 1% de Butano

Cálculo de reações de combustão

- A determinação da quantidade de oxigênio (ar) necessário para a combustão e a quantidade de gases de escape são dados importantes e freqüentemente necessários para dimensionamento de sistemas de combustão e cálculo da eficiência.
- Outras informações como excesso de ar, CO₂ teórico (máximo) também são informações importantes para estimar a eficiência dos sistemas de combustão (queimadores, câmaras de combustão, etc.)
- Freqüentemente os cálculos de combustão são simplificados usando a massa molecular [kg/kmol]; [g/g mol]; [lbm/lbm mol].
- A massa relativa molecular de um composto é igual à soma das massas atômicas dos elementos do composto.

Substância	Massa molecular [kg/kmol]
Nitrogênio (N ₂)	28,016
Carbono (C)	12,01
Hidrogênio (H ₂)	2,016
Oxigênio (O ₂)	32,0
Enxofre (S)	32,06
Monóxido de carbono (CO)	28,01
Dióxido de carbono (CO ₂)	44,01
Metano (CH ₄)	16,04
Vapor de água (H ₂ O)	18,016

Definição: A relação de massa de um componente i de uma mistura é a razão em kg de massa do componente e a massa total da mistura

$$\phi_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}}$$

Definição: A composição ou análise gravimétrica de um combustível é dada em função da relação de massas (ϕ).

Definição: denomina-se relação molar ou fração molar à relação entre o número de kmol do componente i (n_i) e o número de kmol total da mistura (n_{total})

$$\psi_i = \frac{n_i}{n_{total}}$$

Para gases a proporção molar coincide com a proporção volumétrica:

Mistura gasosa a P, T num recipiente de volume V

$$PV = nRT$$

proporção volumétrica: $\frac{V_i}{V_{total}}$

$$\frac{V_i}{V_{total}} = \frac{n_i RT_i}{P_i} \frac{P}{n_{total} RT} = \frac{n_i}{n_{total}}$$

Exemplo: Um gás possui a seguinte composição molar:

10% CO	45% H ₂	35% CH ₄	4% C ₂ H ₄
2% O ₂	2% N ₂	2% CO ₂	

Determinar a composição gravimétrica do gás.

Fração molar:

$\psi_{CO} = 0,1$	$\psi_{H_2} = 0,45$	$\psi_{CH_4} = 0,35$	$\psi_{C_2H_4} = 0,04$
$\psi_{O_2} = 0,02$	$\psi_{N_2} = 0,02$	$\psi_{CO_2} = 0,02$	

Massas moleculares [kg/kmol]:

$M_{CO} = 28,01$	$M_{H_2} = 2,016$	$M_{CH_4} = 16,04$	$M_{C_2H_4} = 28,052$
$M_{O_2} = 32,0$	$M_{N_2} = 28,016$	$M_{CO_2} = 44,01$	

$$M_{total} = \sum M_i \psi_i = 12,52 \text{ (kg/kmol)}$$

A massa de um elemento i da mistura pode ser obtido da relação, $m_i = n_i M_i$

$$\phi_i = \frac{m_i}{m_{total}} = \frac{n_i M_i}{n_{total} M_{total}} = \psi_i \frac{M_i}{M_{total}}$$

Composição gravimétrica [%]:

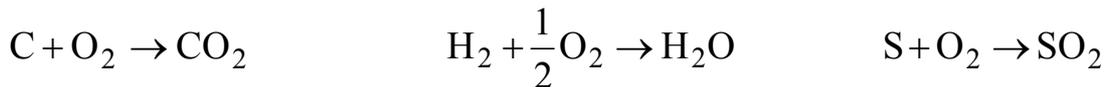
$\phi_{CO} = 0,224$	$\phi_{H_2} = 0,072$	$\phi_{CH_4} = 0,448$	$\phi_{C_2H_4} = 0,0896$
$\phi_{O_2} = 0,0511$	$\phi_{N_2} = 0,0447$	$\phi_{CO_2} = 0,0703$	

Equação química da combustão

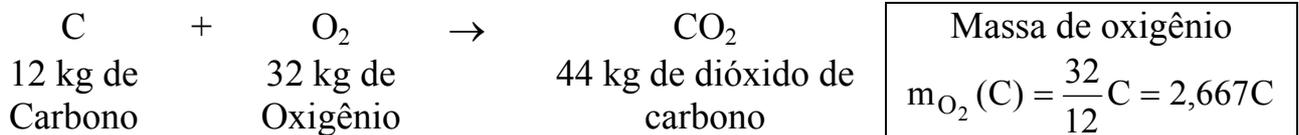
O processo de combustão envolve a oxidação dos constituintes de um combustível e pode ser representado por uma equação química. Esta equação química deve satisfazer a lei de conservação de massa, e portanto a massa de cada elemento deve permanecer constante durante a reação.

Os três principais elementos presentes na composição de um combustível são: o carbono (C); o Hidrogênio (H₂) e o enxofre (S).

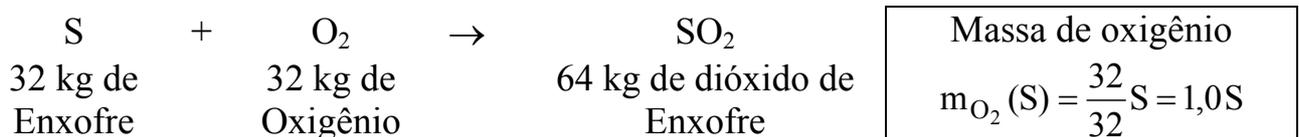
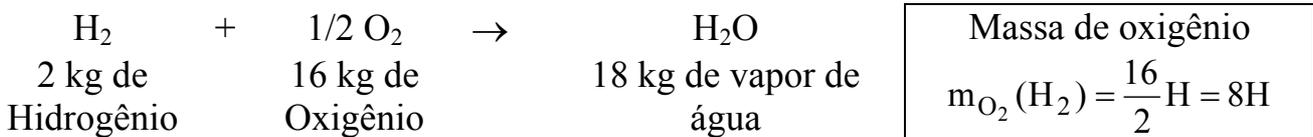
As equações de reação para cada um destes elementos considerando queima completa, pode ser escrita como segue:



para cada uma dessas reações, que representa a oxidação completa do elemento, podemos calcular o oxigênio necessário para isso.



Identicamente;



A massa total de oxigênio necessário admitindo que o combustível possua certa quantidade de oxigênio na sua composição;

$$m_{O_2} = \frac{32}{12}C + \frac{16}{2}H + \frac{32}{32}S - O = 32 \left[\frac{C}{12} + \frac{1}{4} \left(H - \frac{O}{8} \right) + \frac{S}{32} \right]$$

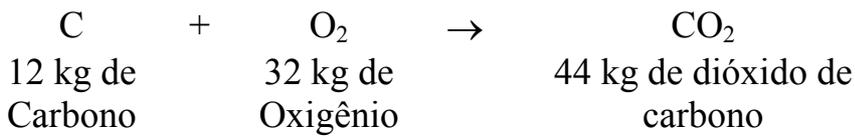
Da composição de Oxigênio no ar: 23,15% em massa $\Rightarrow m_{ar} = \frac{100}{23,15} m_{O_2}$

$$m_{ar} = 138,23 \left[\frac{C}{12} + \frac{1}{4} \left(H - \frac{O}{8} \right) + \frac{S}{32} \right]$$

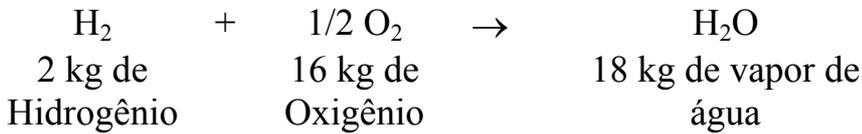
A quantidade de ar em volume; (Densidade do ar: $\rho = 1,29 \text{ kg/m}^3$)

$$V_{ar} = 106,9 \left[\frac{C}{12} + \frac{1}{4} \left(H - \frac{O}{8} \right) + \frac{S}{32} \right]$$

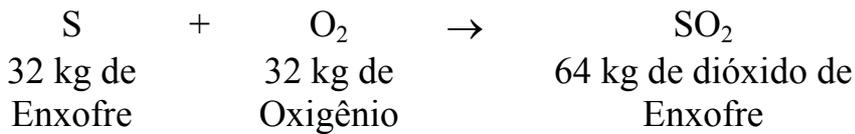
A quantidade em massa dos produtos da combustão pode ser obtida de maneira semelhante;



Massa de CO ₂ $m_{\text{CO}_2}(\text{C}) = \frac{44}{12} \text{C} = 3,67\text{C}$



Massa de vapor de água $m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2) = \frac{18}{2} \text{H} = 9\text{H}$
--



Massa de SO ₂ $m_{\text{SO}_2}(\text{S}) = \frac{64}{32} \text{S} = 2\text{S}$
--

Massa total de gases:

$m_g = 3,67\text{C} + 9\text{H} + 2\text{S} \quad \text{kg de gás} / \text{kg de combustível}$
<i>C(teor de carbono); H(teor de Hidrogênio) e S(teor de enxofre) em kg/kg combustível.</i>

Massa dos produtos para combustão com ar:

Se o processo de combustão for realizado com ar haverá presença de nitrogênio nos produtos da combustão:

- Admitindo que o nitrogênio se comporte como um gás inerte
- Para uma composição em massa de ar de 23,15% de oxigênio e 76,85% de nitrogênio.

A massa de nitrogênio nos produtos da combustão será $m_{\text{N}_2} = 0,769m_{\text{ar}}$

A massa de gás, acrescido o nitrogênio será, $m_g = 3,76\text{C} + 9\text{H} + 2\text{S} + 0,769m_{\text{ar}}$

ou

$$m_g = 3,67\text{C} + 9\text{H} + 2\text{S} + 0,769 \left[138,23 \left[\frac{\text{C}}{12} + \frac{1}{4} \left(\text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + \frac{\text{S}}{32} \right] \right]$$

Simplificando;

$m_g = 12,52\text{C} + 35,58\text{H} + 5,32\text{S} - 3,32\text{O} \quad \text{kg de gás} / \text{kg de combustível}$

Se for incluído a presença de outros gases inertes eventualmente presentes na composição do combustível (por exemplo o nitrogênio), a umidade contida no combustível ($w \rightarrow$ umidade absoluta) e a umidade contida no ar de combustão ($\phi \rightarrow$ umidade relativa);

$m_g = 12,52\text{C} + 35,58\text{H} + 5,32\text{S} - 3,32\text{O} + \text{N} + w + m_{\text{ar}}\phi \quad \text{kg de gás} / \text{kg de combustível}$
--

admitindo um volume molar médio para os gases de 22,4 Nm³.

$$\nabla_g = 22,4 \left[\frac{C}{12} + \frac{H}{2} + \frac{S}{32} \right] + 0,79 \nabla_{ar} \text{ Nm}^3 \text{ de gás} / \text{kg de combustível}$$

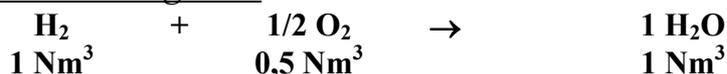
O procedimento adotado aqui para deduzir algumas relações simples e diretas para determinar a quantidade de ar e produtos da combustão, é bastante usual para **combustíveis sólidos e líquidos**. No caso de **combustíveis gasosos** pode ser realizada uma análise semelhante, apenas considerando a composição molar do gás, constituído basicamente por CO, H₂, e hidrocarbonetos do tipo C_mH_n.

Para o monóxido de carbono:



volume de oxigênio	Volume de CO ₂
$V_{\text{O}_2} = \frac{0,5}{1,0} \text{CO} = 0,5 \text{CO} \quad \frac{\text{Nm}^3 \text{ O}_2}{\text{Nm}^3 \text{ comb.}}$	$V_{\text{CO}_2} = \frac{1,0}{1,0} \text{C} = 1,0 \text{CO} \quad \frac{\text{Nm}^3 \text{ CO}_2}{\text{Nm}^3 \text{ comb.}}$

Para o hidrogênio:



volume de oxigênio	volume de vapor de água
$V_{\text{O}_2}(\text{H}_2) = \frac{0,5}{1,0} \text{H}_2 = 0,5 \text{H}_2$	$V_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2) = \frac{1}{1} \text{H}_2 = 1,0 \text{H}_2$

Para o Metano:



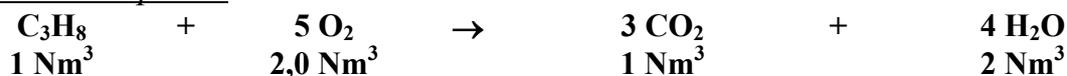
volume de oxigênio	Volume de CO ₂	Volume de H ₂ O
$V_{\text{O}_2} = \frac{2,0}{1,0} \text{CH}_4 = 2,0 \text{CH}_4$	$V_{\text{CO}_2} = \frac{1,0}{1,0} \text{CH}_4 = 1,0 \text{CH}_4$	$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,0}{1,0} \text{CH}_4 = 2,0 \text{CH}_4$

Para o Eteno (Etileno):



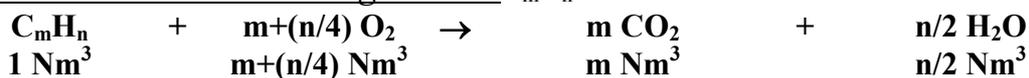
volume de oxigênio	Volume de CO ₂	Volume de H ₂ O
$V_{\text{O}_2} = \frac{3,0}{1,0} \text{C}_2\text{H}_4 = 3,0 \text{C}_2\text{H}_4$	$V_{\text{CO}_2} = \frac{2,0}{1,0} \text{C}_2\text{H}_4 = 2,0 \text{C}_2\text{H}_4$	$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,0}{1,0} \text{C}_2\text{H}_4 = 2,0 \text{C}_2\text{H}_4$

Para o Propano:



volume de oxigênio	Volume de CO ₂	Volume de H ₂ O
$V_{\text{O}_2} = \frac{5,0}{1,0} \text{C}_3\text{H}_8 = 5,0 \text{C}_3\text{H}_8$	$V_{\text{CO}_2} = \frac{3,0}{1,0} \text{C}_3\text{H}_8 = 3,0 \text{C}_3\text{H}_8$	$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4,0}{1,0} \text{C}_3\text{H}_8 = 4,0 \text{C}_3\text{H}_8$

Para um Hidrocarboneto genérico C_mH_n :



volume de oxigênio	Volume de CO ₂	Volume de H ₂ O
$V_{O_2} = (m + \frac{n}{4}) C_mH_n$	$V_{CO_2} = m C_mH_n$	$V_{H_2O} = \frac{n}{2} C_mH_n$

O volume total de oxigênio necessário para uma combustão estequiométrica de um gás constituído basicamente por CO, H₂, e hidrocarbonetos do tipo C_mH_n, pode ser escrita como segue;

$$V_{O_2} = 0,5 CO + 0,5 H_2 + 2 CH_4 + 3 C_2H_4 + 5 C_3H_8 + \left(m + \frac{n}{4}\right) C_mH_n + \dots; \frac{Nm^3 O_2}{Nm^3 comb.}$$

ou

$$V_{O_2} = 0,5 (CO + H_2) + \sum_i \left(m_i + \frac{n_i}{4}\right) C_{m_i} H_{n_i}, \frac{Nm^3 O_2}{Nm^3 comb.}$$

Similarmente, o volume total dos gases da combustão será;

$$V_g = \underbrace{1CO + 1CH_4 + 2C_2H_4 + 3C_3H_8 + mC_mH_n}_{CO_2 \text{ dióxido de carbono formado}} + \underbrace{1H_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 4C_3H_8 + \frac{n}{2} C_mH_n}_{H_2O \text{ vapor de água formado}}$$

ou

$$V_g = \underbrace{1CO + \sum_i m_i C_{m_i} H_{n_i}}_{CO_2 \text{ dióxido de carbono formado}} + \underbrace{1H_2 + \sum_i \frac{n_i}{2} C_{m_i} H_{n_i}}_{H_2O \text{ vapor de água formado}} \frac{Nm^3 \text{ gases}}{Nm^3 \text{ comb.}}$$

Se a reação for realizada com ar (20,95% de O₂ e 79,05% de N₂); $V_{ar} = \frac{100}{20,95} V_{O_2}$

$$V_{ar} = 2,39 (CO + H_2) + 4,77 \sum_i \left(m_i + \frac{n_i}{4}\right) C_{m_i} H_{n_i}, \frac{Nm^3 \text{ ar}}{Nm^3 \text{ comb.}}$$

Incluindo nos gases a parcela de nitrogênio contido no ar e que será igual a $0,79V_{ar}$;

$$V_g = \underbrace{1CO + \sum_i m_i C_{m_i} H_{n_i}}_{CO_2 \text{ dióxido de carbono formado}} + \underbrace{1H_2 + \sum_i \frac{n_i}{2} C_{m_i} H_{n_i}}_{H_2O \text{ vapor de água formado}} + \underbrace{0,79V_{ar}}_{\text{nitrogênio do ar}} \frac{Nm^3 \text{ ar}}{Nm^3 \text{ comb.}}$$

incluindo a presença de outros gases inertes que eventualmente possam fazer parte da composição do combustível ou do ar de combustão (teor de CO₂, teor de umidade no combustível – H₂O, teor de nitrogênio no combustível, etc).

$$V_g = \underbrace{1CO + \sum_i m_i C_{m_i} H_{n_i}}_{CO_2 \text{ (dióxido de carbono formado)}} + \underbrace{1H_2 + \sum_i \frac{n_i}{2} C_{m_i} H_{n_i}}_{\text{vapor de água formado}} + \underbrace{H_2O}_{\text{vapor de água}} + \underbrace{N_2}_{\text{nitrog. no comb.}} + CO_2 + \dots$$

Relações simplificadas para determinar a quantidade de ar necessário e quantidade de gases dos produtos da combustão:

Valores aproximados para a quantidade de ar de combustão e quantidade de gases nos produtos da combustão podem ser obtidos a partir de relações empíricas ou equações deduzidas para determinados tipos de combustíveis como foi realizado acima.

Este procedimento pode ser justificado se a composição do combustível for desconhecida ou simplesmente queremos conhecer estes valores de forma aproximada e rápida sem necessidade de realizar o equacionamento químico para a reação de combustão

Combustíveis sólidos e líquidos:

Formulas práticas de Rosin e Fehling são baseadas no poder calorífico inferior do combustível; Poder calorífico dado em (kcal/kg)

Combustíveis sólidos:

$V_{\text{ar}} = \frac{1,01\text{PCI}}{1000} + 0,5 \frac{\text{Nm}^3 \text{ de ar}}{\text{kg de comb.}}$	$V_{\text{gu}} = \frac{0,89\text{PCI}}{1000} + 1,65 \frac{\text{Nm}^3 \text{ de gás}}{\text{kg de comb.}}$
--	--

Combustíveis líquidos:

$V_{\text{ar}} = \frac{0,85\text{PCI}}{1000} + 2 \frac{\text{Nm}^3 \text{ de ar}}{\text{kg de comb.}}$	$V_{\text{gu}} = \frac{1,11\text{PCI}}{1000} \frac{\text{Nm}^3 \text{ de gás}}{\text{kg de comb.}}$
--	---

Combustíveis gasosos:

$V_{\text{ar}} = 2,38(\text{CO} + \text{H}_2) + 9,52\text{CH}_4 + 11,89\text{C}_2\text{H}_2 + 14,28\text{C}_2\text{H}_4 + 3,57\text{C}_6\text{H}_6 - 4,76\text{O}_2 \frac{\text{Nm}^3 \text{ de ar}}{\text{Nm}^3 \text{ de comb.}}$

Formulas práticas de Rosin e Fehling em função do poder calorífico inferior do combustível (kcal/Nm³)

PCI > 3000 kcal/Nm³

$V_{\text{ar}} = \frac{1,09\text{PCI}}{1000} - 0,25 \frac{\text{Nm}^3 \text{ de ar}}{\text{Nm}^3 \text{ de comb.}}$	$V_{\text{gu}} = \frac{1,14\text{PCI}}{1000} + 0,25 \frac{\text{Nm}^3 \text{ de gás}}{\text{Nm}^3 \text{ de comb.}}$
---	--

PCI < 3000 kcal/Nm³

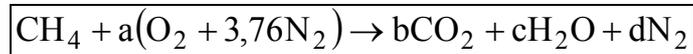
$V_{\text{ar}} = \frac{0,895\text{PCI}}{1000} \frac{\text{Nm}^3 \text{ de ar}}{\text{Nm}^3 \text{ de comb.}}$	$V_{\text{gu}} = \frac{0,725\text{PCI}}{1000} + 1 \frac{\text{Nm}^3 \text{ de gás}}{\text{Nm}^3 \text{ de comb.}}$
---	--

Reação de combustão estequiométrica:

Representa uma reação de combustão com a quantidade de oxigênio (Ar) estritamente necessário para queimar completamente o combustível.

Exemplo: Queima de metano com ar

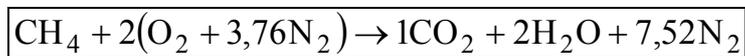
Vamos realizar a reação de combustão considerando a queima de um mol de metano



Os coeficientes a,b,c,d devem ser determinados do balanço de massa da equação da combustão;

Fazendo um balanço de massa de cada elemento;

$$\left. \begin{array}{l} \text{Carbono: } b = 1 \\ \text{Oxigênio: } 2a = 2b + c \\ \text{Hidrogênio: } 2c = 4 \\ \text{Nitrogênio: } 3,76a = d \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2 \\ b = 1 \\ c = 2 \\ d = 7,52 \end{array}$$



Relação ar combustível (AC):

Base molar:

$$AC_{\text{molar}} = \frac{n_{\text{ar}}}{n_{\text{comb.}}} = \frac{2(1 + 3,76)}{1} \frac{\text{mol de ar}}{\text{mol de comb}} \Rightarrow AC_{\text{molar}} = 9,52 \frac{\text{mol de ar}}{\text{mol de comb}}$$

Base em massa:

$$AC_{\text{massa}} = \frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{comb.}}} = \frac{n_{\text{ar}} M_{\text{ar}}}{n_{\text{comb.}} M_{\text{comb}}} = 9,52 \frac{28,84}{16} \frac{\text{kg de ar}}{\text{kg de comb}} \Rightarrow AC_{\text{massa}} = 17,16 \frac{\text{kg de ar}}{\text{kg de comb}}$$

ou

$$AC_{\text{massa}} = \frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{comb.}}} = \frac{2(32 + 3,76 \times 28)}{16} \frac{\text{kg de ar}}{\text{kg de comb}} \Rightarrow AC_{\text{massa}} = 17,16 \frac{\text{kg de ar}}{\text{kg de comb}}$$

Ponto de orvalho dos produtos da combustão:

Para determinar o ponto de orvalho devemos conhecer;

- A pressão parcial do vapor de água (P_v)
- A fração molar (ψ) do vapor de água nos produtos da combustão
- A pressão dos gases

Admitindo que a pressão dos gases é 1 atm. (1 bar; 10^5 Pa)

$$\psi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{gases}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{N}_2}} = \frac{2}{10,52} \Rightarrow \psi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,19 \frac{\text{mol de H}_2\text{O}}{\text{mol de gás}}$$

$$P_v = P\psi_{\text{H}_2\text{O}} = 10^5 \times 0,19 \Rightarrow P_v = 19 \text{ kPa}$$

De uma tabela de vapor saturado (água saturada)

T (°C)	P(kPa)
55	15,758
60	19,941

$$T_{\text{orvalho}} = 58,9 \text{ °C}$$

Exemplo: Análise com os produtos da combustão

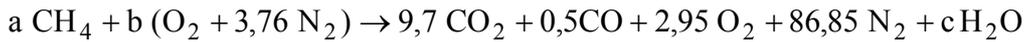
Considere que após a queima de metano com ar, uma análise molar em base seca dos produtos de combustão fornece as seguintes informações;

9,7% CO₂; 0,5% CO; 2,95% O₂; 68,85% N₂.

Determinar:

(a) a relação ar combustível; (b) o coeficiente de excesso de ar; (c) a temperatura de orvalho para uma pressão dos gases igual a 1 atm.

Inicialmente vamos escrever a equação da combustão;



$$\text{Carbono: } a = 9,7 + 0,5$$

$$\text{Oxigênio: } 2b = 2 \times 9,7 + 0,5 + 2 \times 2,95 + c$$

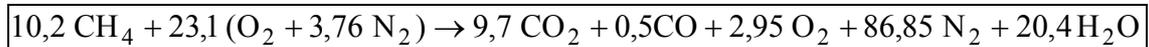
$$\text{Hidrogênio: } 4a = 2c$$

$$\text{Nitrogênio: } 3,76b = 86,85$$

$$a = 10,2$$

$$b = 23,1$$

$$c = 20,4$$

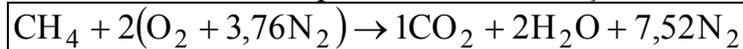


(a) Relação ar combustível (AC):

$$AC_{\text{molar}} = \frac{23,1(1 + 3,76)}{10,2} = 10,78 \frac{\text{kmol de ar}}{\text{kmol de comb}};$$

$$AC_{\text{massa}} = \frac{23,1(32 + 3,76 \times 28)}{10,2 \times 16} = 19,43 \frac{\text{kg de ar}}{\text{kg de comb}}$$

De uma análise estequiométrica da reação;



$$AC_{\text{molar}} = 9,52 \frac{\text{kmol de ar}}{\text{kmol de comb}}; \quad AC_{\text{massa}} = 17,16 \frac{\text{kg de ar}}{\text{kg de comb}}$$

(b) Coeficiente de excesso de ar:

$$\% \text{ ar} = \frac{AC_{\text{real}}}{AC_{\text{teórico}}} = \frac{19,43}{17,16} = 1,132 \quad \Rightarrow \quad 13,2 \text{ de excesso de ar.}$$

(c) Temperatura de orvalho:

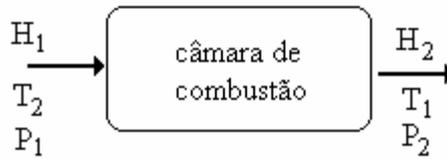
$$\boxed{\Psi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{gases}}} = \frac{20,4}{100 + 20,4} \Rightarrow \Psi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,169 \frac{\text{mol de H}_2\text{O}}{\text{mol de gás}}}$$

$$\boxed{P_v = P \Psi_{\text{H}_2\text{O}} = 10^5 \times 0,169 \Rightarrow P_v = 16,9 \text{ kPa}}$$

da tabela de vapor saturado \Rightarrow $\boxed{T_{\text{orvalho}} = 56,4^\circ \text{C}}$.

Primeira lei da termodinâmica aplicada a reações de Combustão

Um balanço de energia num processo de combustão permite determinar a quantidade de energia liberada pela reação de combustão



Aplicando a primeira lei da termodinâmica ao sistema formado pela câmara de combustão e desprezando as variações de energia cinética e potencial,

$$U_2 - U_1 = Q_{1-2} - W_{1-2}$$

Sabemos que o processo de combustão pode ser realizado a volume ou pressão constante.

Processo a volume constante:

Admitindo que o volume permaneça constante durante a reação de combustão, não realizando o sistema trabalho, então o calor produzido na reação ($Q_v = -Q_{1-2}$) será ;

Q_v → calor de combustão ou reação a V e T constantes

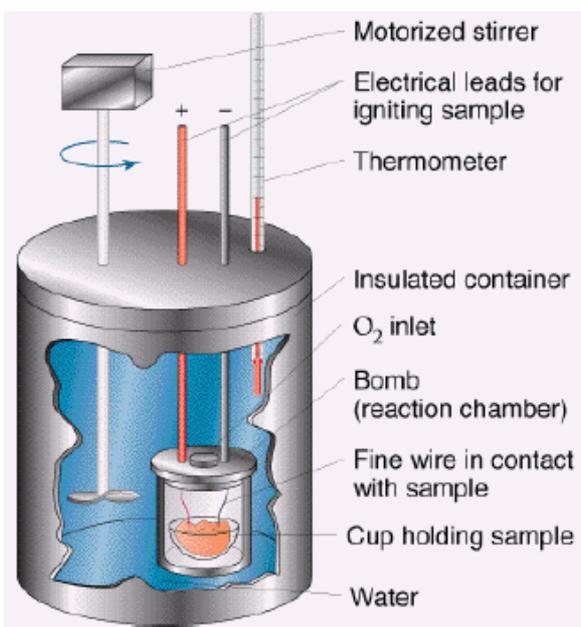
U_1 → energia interna dos reagentes a V e T constantes

U_2 → energia interna dos produtos a V e T constantes

$$Q_v = U_1 - U_2$$

O calor de combustão a volume constante pode ser determinado numa bomba calorimétrica.

Neste equipamento é realizada a combustão e medido o calor desprendido pelos produtos da combustão para retornarem as condições iniciais.



A bomba calorimétrica é constituída basicamente de três partes:

1) uma bomba, contendo o oxigênio e o combustível e onde a reação é realizada.

2) um recipiente contendo uma quantidade bem determinada de água e onde são imersos a bomba, o termômetro e um dispositivo agitador

3) uma camisa isolante que evita a perda de energia para o meio ambiente

Referindo o calor de combustão à massa do combustível, temos o poder calorífico do mesmo

$$PC_v = \frac{U_1 - U_2}{m_{\text{comb}}} = u_1 - u_2$$

Processo a pressão constante:

Do balanço de energia na câmara de combustão, identicamente ao caso de combustão a volume constante, temos;

$$U_2 - U_1 = Q_{1-2} - W_{1-2}$$

Caso a pressão seja mantida constante durante a reação de combustão, o trabalho realizado é;

$$W_{1-2} = \int_1^2 PdV = P(V_2 - V_1) = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

e o calor de combustão ($Q_p = -Q_{1-2}$) pode ser escrito

$$Q_p = (U_1 + P_1 V_1) - (U_2 + P_2 V_2) = H_1 - H_2$$

Q_p → calor de combustão ou reação a P e T constantes

H_1 → Entalpia dos reagentes a P e T constantes

H_2 → Entalpia dos produtos a P e T constantes

Referindo o calor de combustão à massa do combustível, temos o poder calorífico do mesmo a pressão constante.

$$PC_p = \frac{H_1 - H_2}{m_{\text{comb}}} = h_1 - h_2$$

- Pela condição de que os produtos da combustão são resfriados até as condições iniciais e sendo a entalpia e a energia interna funções de estado, conclui-se que o calor de combustão ou poder calorífico é uma propriedade do combustível.
- Na chamada condição normal a água presente nos gases da combustão encontra-se na fase líquida (o vapor de água condensa nesse processo)
- Em situações práticas, entretanto, os gases deixam a câmara de combustão acima da temperatura de saturação e, portanto, a água se apresenta na forma gasosa.

Em função destas condições pode-se definir um poder calorífico superior e outro inferior.

Poder calorífico superior (PCS):

É obtido na condição em que a água encontra-se totalmente na fase líquida. Corresponde ao valor obtido na bomba calorimétrica.

Poder calorífico inferior (PCI):

Representa o valor medido com a água na condição de vapor. Corresponde ao valor usado nos cálculos para análise de sistemas de combustão.

Quando a composição elementar do combustível é conhecida, o poder calorífico pode ser determinado de modo aproximado pelas seguintes relações.

Combustíveis sólidos e líquidos: (sendo conhecida a composição gravimétrica)

$$PCI = 8100C + 28700\left(H_2 - \frac{O_2}{8}\right) + 2210S - 600H_2O$$

Esta relação fornece bons resultados para combustíveis sólidos.
O erro é de 2%
PCI em kcal/kg comb.

$$PCI = 8100C + 30000H_2 - 2600(S + O_2)$$

Vale para combustíveis líquidos
O erro é da ordem de 4%
PCI em kcal/kg comb.

$$PCS = 7278 + \frac{3111}{d}$$

Usada para óleos combustíveis; o erro é de 2%
d é a densidade do combustível a 15 °C
PCS em kcal/kg comb.

Combustíveis gasosos: (sendo conhecida a composição volumétrica)

$$PCS = 3050CO + 3070H_2 + 9500CH_4 + 13950C_2H_2 + 15000C_2H_4$$

PCS em kcal/Nm³ comb

$$PCI = 3050CO + 2850H_2 + 8530CH_4 + 13500C_2H_2 + 14050C_2H_4$$

PCI em kcal/Nm³ comb

Substância	Proporção em Volume [m ³ produto/m ³ combustível]				Ponto de Orvalho [°C]	Proporção em Massa [kg produto/kg combustível]					Proporção de CO ₂ Volume em Base Seca [%]
	CO ₂	H ₂ O	N ₂	Total		CO ₂	H ₂ O	N ₂		Total	
Carbono						3,66		8,66		12,53	29,30
Monóxido de Carbono	1,00		1,88	2,88		1,57		1,90		3,47	34,70
Hidrogênio		1,00	1,88	2,88	72		8,94	26,41		35,34	
Hidrocarbonetos Parafinados											
Metano	1,00	2,00	7,53	10,53	59	2,74	2,25	13,28		18,27	11,73
Etano	2,00	3,00	13,18	18,18	57	2,93	1,80	12,39		17,12	13,18
Propano	3,00	4,00	18,82	25,82	55	2,99	1,63	12,07		16,70	13,75
Butano	4,00	5,00	24,47	33,47	54	3,03	1,55	11,91		16,49	14,05
Pentano	5,00	6,00	30,11	41,11	53	3,05	1,50	11,81		16,35	14,24
Hexano	6,00	7,00	35,76	48,76	53	3,06	1,46	11,74		16,27	14,37
Heptano	7,00	8,00	41,40	56,40	53	3,07	1,44	11,69		16,20	14,46
Octano	8,00	9,00	47,05	63,05	53	3,08	1,42	11,65		16,15	14,60
Séries Olefinas											
Eteno	2,00	2,00	11,29	15,29	52	3,14	1,29	11,39		15,81	15,05
Propeno	3,00	3,00	16,94	22,94	52	3,14	1,29	11,39		15,81	15,05
Buteno	4,00	4,00	22,59	30,59	52	3,14	1,29	11,39		15,81	15,05
n-Penteno	5,00	5,00	28,23	38,23	52	3,14	1,29	11,39		15,81	15,05
Séries Aromáticas											
Benzeno	6,00	3,00	28,23	37,23	42	3,38	0,69	10,22		14,30	17,53
Tolueno	7,00	4,00	33,68	44,68	44	3,34	0,78	10,40		14,53	17,12
Xileno	8,00	5,00	39,52	52,52	45	3,32	0,85	19,53		14,70	16,83
Gases Diversos											
Acetileno	2,00	1,00	9,41	12,41	39	3,38	0,69	10,22		14,30	17,53
Naphtaleno	10,00	4,00	45,17	59,17	38	3,43	0,56	9,97		13,96	16,13
Alcool Metílico	1,00	2,00	5,65	8,65	64	1,37	1,13	6,64		9,14	15,05
Alcool etílico	2,00	3,00	11,29	16,29	59	1,91	1,17	8,09		11,17	15,05
Amônia		1,50	3,32	4,82	70	1,76	1,59	7,82		11,16	
Formaldeído	1,00	1,00	3,76	5,76	57	1,47	0,60	3,55		5,61	20,99
Ácido Fórmico	1,00	1,00	1,88	3,88	66	0,96	0,39	1,16		2,50	34,70
Acetaldeído	2,00	2,00	9,41	13,41	54	2,00	0,82	6,05		8,87	17,53
	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	N ₂		CO ₂	H ₂ O	N ₂	SO ₂	Total	
Gases Sulfúricos											
Enxofre			1,00	3,76				1,86	1,50	3,16	
Sulfito de Hidrogênio		1,00	1,00	5,65	52		0,53	4,69	2,82	8,03	
Metil Mercaptan	1,00	2,00	1,00	11,29	52	0,55	0,45	3,99	1,20	6,18	9,55
Etil Mercaptan	2,00	3,00	1,00	16,94	52	0,94	0,57	5,09	1,02	7,62	12,93
Propil Mercaptan	3,00	4,00	1,00	22,58	52	1,22	0,67	5,90	0,89	8,68	14,64
Butil Mercaptan	4,00	5,00	1,00	28,23	52	1,44	0,74	6,53	0,79	9,46	15,71
Amil Mercaptan	5,00	6,00	1,00	33,88	52	1,62	0,79	7,03	0,71	10,25	16,42

