



PQI 3221:  
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 10

---

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO COM  
LIBERAÇÃO DE ENERGIA: COMBUSTÃO

---

## REAÇÕES DE COMBUSTÃO

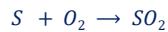
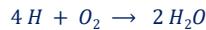
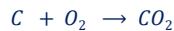
A combustão é um processo industrial em que combustíveis são queimados em presença de  $O_2$ , muitas vezes retirado do ar, denominado neste caso de comburente

Não quase totalidade dos casos, a quantidade de ar empregada na combustão aparece em excesso, com relação àquela definida em termos estequiométricos. Os produtos desta reação química correspondem a

- uma mistura gasosa conhecida como gases de combustão, ou gás de chaminé, pelo fato de os mesmos seres escoado para o ambiente por essa via; e
- energia, que corresponde ao produto de interesse dessa transformação

O combustível industrial é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, ou seja, de compostos formados por Carbono ( $C$ ) e Hidrogênio ( $H$ ). Por conta disso, a fórmula geral dos hidrocarbonetos é  $C_xH_y$ . Além desses, o combustível pode conter também contaminações de Enxofre ( $S$ ).

Em termos estequiométricos, são exemplos de reações elementares de combustão:



---

3

---

## REAÇÕES DE COMBUSTÃO

Os gases de combustão são formados por Dióxido de carbono ( $CO_2$ ), Água ( $H_2O$ ), Oxigênio ( $O_2$ ) em excesso, e Nitrogênio ( $N_2$ ) do ar que, em condições normais de reação, não irá se transformar em produtos (ou, se o fizer, gerará quantidades desprezíveis destes, para efeito de balanço)

Monóxido de carbono ( $CO$ ) poderá ser gerado de forma energeticamente indesejável, nos casos em que o excesso de  $O_2$  for pequeno ( $O_{2exc} \leq 3,0\%_{vv}$ )

Se o combustível estiver contaminado por derivados sulfurados, os gases de combustão também conterão Dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) quando houver combustão completa, ou permanecerão na forma reduzida ( $H_2S, CH_3SH, (CH_3)_2S, (CH_3)_2S_2$ ) quando isso não ocorrer

Os gases de combustão são objeto de controle em muitos equipamentos de uso industrial como fornos e caldeiras. A análise de sua composição pode ser feita usando um Aparelho de Orsat

De início a temperatura do gás é reduzida até níveis suficientes para que a água presente no meio se condense (uma parcela de  $H_2O$  estará presente de qualquer forma, dado seu equilíbrio químico com outros compostos presentes na mistura, sem no entanto comprometer a precisão das determinações). Portanto, a Análise de Orsat se restringe a gases secos

---

4

---

## APARELHO DE ORSAT

Neste aparelho, exatos 100mL de gás serão borbulhados em solução alcalina antes de serem dosadas em soluções absorventes (ou células eletroquímicas) colocadas na seguinte ordem:

$CO_2$ : solução de KOH

$O_2$ : solução de pirogalato de potássio

$CO$ : solução de cloreto cuproso

$N_2$ : obtido por diferença do volume total

Os modernos Aparelhos de Orsat contam ainda com células eletroquímicas para determinação de  $SO_2$ . Eles são usados em análise de composição de gases provenientes da queima de combustíveis

Essas determinações são feitas continuamente informando as condições de processo com tempo suficiente para que os desvios de processo sejam corrigidos (motores em bancada)



Aparelho de Orsat

---

5

---

## REAÇÕES DE COMBUSTÃO: definições importantes

$O_2$  teórico (=  $O_2$  estequiométrico): quantidade teórica de oxigênio necessária para que ocorra combustão completa

Ar teórico (= ar estequiométrico): quantidade teórica de ar necessária para que ocorra combustão completa

Excesso de  $O_2$ : quantidade excedente de  $O_2$  com relação à quantidade teórica (ou estequiométrica), colocada no sistema para elevar a probabilidade de ocorrência de combustão completa

Excesso de ar: quantidade excedente de ar em relação à teórica (ou estequiométrica) colocada no sistema para elevar a ocorrência de combustão completa.

Em geral, os valores de excesso de  $O_2$  e de ar são expressos de forma relativa (ou seja, em %):

$$\% \text{ excesso Ar} = \% \text{ Ar exc} = \left( \frac{\text{Excesso Ar}}{\text{Ar teórico}} \right) \cdot 100\% = \left( \frac{\text{Excesso } O_2}{O_2 \text{ teórico}} \right) \cdot 100\%$$

---

6

---

## REAÇÕES DE COMBUSTÃO: definições importantes

Nota-se que a relação para determinação da % excesso é válida tanto para o ar como para o  $O_2$  já que

$$O_2 \text{ teórico} = \left(\frac{21}{100}\right) \cdot Ar \text{ teórico}$$

e assim,

$$Excesso O_2 = \left(\frac{21}{100}\right) \cdot Excesso Ar$$

Outras orientações:

- caso ocorra combustão incompleta – gerando  $CO$  no gás de chaminé – o excesso de ar será calculado como se a reação fosse de combustão completa, e
- caso o combustível contenha em  $O_2$ , a % excesso deverá ser baseada na demanda líquida de  $O_2$ :

$$Demanda Líquida O_2 = (O_2 \text{ total combustão completa}) - (O_2 \text{ presente combustível})$$

$O_2 \text{ (real)}$ : quantidade total de  $O_2$  usada na combustão:  $(O_2 \text{ real}) = (O_2 \text{ teórico}) + (O_2 \text{ Excesso})$

$Ar \text{ (real)}$ : quantidade total de Ar usada na combustão:  $(Ar \text{ real}) = (Ar \text{ teórico}) + (Ar \text{ Excesso})$

---

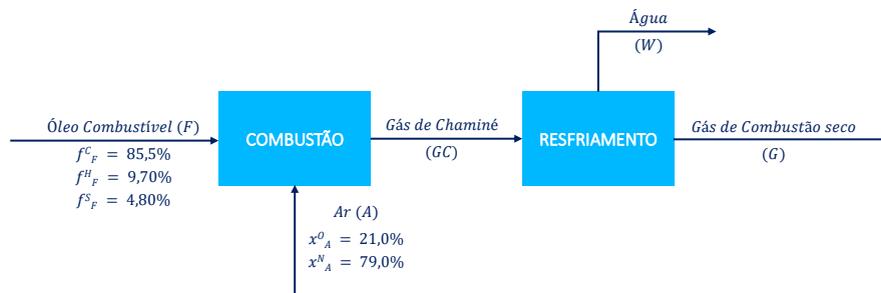
7

---

## BALANÇOS MATERIAIS ENVOLVENDO REAÇÕES DE COMBUSTÃO

Problema

Um óleo combustível obtido a partir de petróleo e contendo elevado teor de  $S$  será queimado em forno industrial usando 30% de excesso de ar. A análise elemental do óleo combustível indicou a seguinte composição mássica:  $C = 85,5\%$ ;  $H = 9,70\%$  e  $S = 4,80\%$ . Um esquema do processo em questão é apresentado a seguir



Pede-se:

Calcular a composição do Gás de Chaminé ( $GC$ ) e do Gás seco ( $G$ ), considerando que há combustão completa

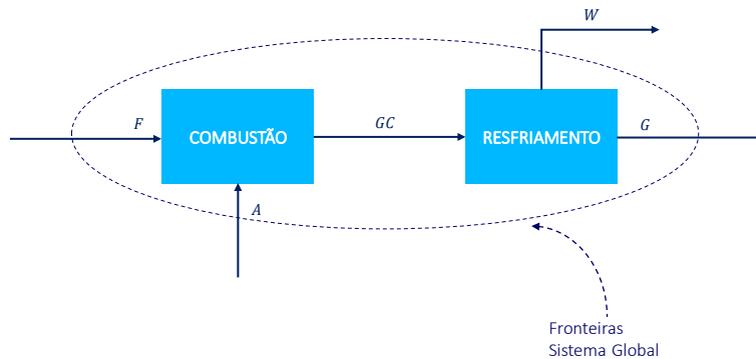
---

8

---

## SOLUÇÃO

Assim como ocorreu nos casos anteriores, vamos antes de mais nada definir os limites do sistema em estudo, colocando uma fronteira que o separe da vizinhança. Uma opção sempre oportuna para realizar esse procedimento é definir uma fronteira que englobe o sistema como um todo



---

9

---

## SOLUÇÃO

Equação Geral de Balanço de Matéria

$$A = E - S + G - C$$

Hipoteses:

a. Não há acúmulo:

Processo em Estado Estacionário

$$A = 0$$

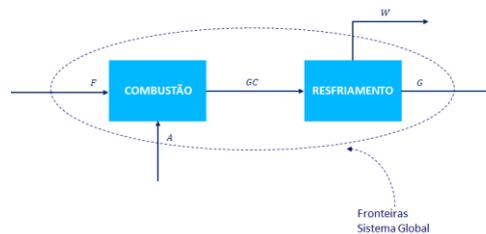
Equação Geral de Balanço de Matéria

$$E + G = S + C$$

Ou seja, para o problema em questão:

$$F + A = W + G$$

(Equação 1)



---

10

---

## SOLUÇÃO

Outro aspecto importante a ser considerado é que as composições apresentadas no enunciado estão em bases diferentes. Enquanto a análise elementar do combustível foi indicada em base mássica, a composição do ar aparece em base molar, que assumindo comportamento ideal para esse fluido corresponderia, também, à base volumétrica

Assim, além de definir uma base de cálculo, é conveniente adotar uma unidade comum para realizar o balanço material do sistema. Por se tratar de um processo com reação, a opção que deve ser primeiro explorada é a base molar.

Para que isso ocorra devemos, então, uniformizar as unidades, da seguinte forma:

Base de Cálculo: **F = 100 kg**

<i>Elemento</i>	<i>F (kg)</i>	<i>MM (<math>\frac{kg}{kmol}</math>)</i>	<i>F<sub>M</sub> (kmol)</i>
<i>C</i>	85,5	12,01	7,12
<i>H</i>	9,70	1,01	9,60
<i>S</i>	4,80	32,06	0,15
<b>Total</b>	<b>100,0</b>	–	<b>16,87</b>

---

11

---

## SOLUÇÃO

Portanto, substituindo o valor de  $F_M$  na Equação 1 teremos,

$$W + G - A = 16,87$$

É sempre importante ter em conta que, a partir de agora, todas as demais parcelas devem também ser expressas em base molar

Bem, a Equação de Balanço Global esgotou suas possibilidades de ajudar na solução do problema. Passemos agora a realizar balanços componentes

De início, vamos selecionar o carbono, para essa atividade. Em se tratando de um sistema com reação química, teremos então que

$$E_C + G_C = S_C + C_C$$

No entanto, ao que tudo indica, todo carbono alimentado ao sistema com óleo combustível é consumido durante a combustão. Da mesma forma, não há sinal de que ocorra produção de *C* por meio reações paralelas. Assim,

$$G_C = S_C = 0$$

Logo,

$$E_C = C_C = 7,12 \text{ kmol} \quad (\text{Equação 2})$$

---

12

---

## SOLUÇÃO

Na prática, o balanço em  $C$  (Equação 2) ajudou pouco, já que a partir dele não foi possível calcular qualquer das correntes que circulam através da fronteira, nem correntes internas ao sistema. Assim, tentemos agora o enxofre. Mesmo sendo uma 'impureza', ele participa do processo de combustão!

Também nesse caso, admitindo que o sistema opera em estado estacionário, a Equação de Balanço Material para  $S$  será

$$E_S + G_S = S_S + C_S$$

Assim como no caso de  $C$ , há indícios no enunciado de que todo enxofre alimentado ao sistema via óleo combustível seja consumido na combustão. Além disso, não temos qualquer evidência da produção de  $S$ . Portanto,

$$G_S = S_S = 0$$

e,

$$E_S = C_S = \mathbf{0,15 \text{ kmol}} \quad (\text{Equação 3})$$

Se insistirmos nessa lógica e fizemos um balanço em  $H$  os resultados serão semelhantes aos dos obtidos para os demais elementos. Admitindo que as premissas adotadas nos casos anteriores sejam válidas para este,

$$E_H + G_H = S_H + C_H$$

Mas,

$$G_H = S_H = 0 \rightarrow E_H = C_H = \mathbf{9,60 \text{ kmol}} \quad (\text{Equação 4})$$

---

13

---

## SOLUÇÃO

Os balanços em  $S$  e  $H$  (Equações 3 e 4) também não trouxeram os resultados esperados e as correntes  $GC$  e  $G$  seguem sem serem determinadas! Resta portanto a opção de realizar um balanço componente para oxigênio

Também aqui, deve necessariamente seguir válida a premissa (adotada nos casos anteriores!) de que o sistema opera em estado estacionário. Além disso, não há geração de  $O$  no processo (trata-se de uma combustão!).

No entanto, diferentemente do que ocorre com as demais espécies químicas, uma parcela de  $A_O$  não reage, pelo fato do comburente ter sido adicionado ao forno industrial em quantidades superiores à estequiométrica. Logo, essa quantidade sai do forno com suas características originais preservadas

Ou seja,

$$E_O + G_O = S_O + C_O$$

Mas,

$$G_O = 0 \rightarrow E_O = C_O + S_O \quad (\text{Equação 5})$$

Outra forma de descrever essa mesma expressão é

$$O_{2 \text{ real}} = O_{2 \text{ teórico}} + O_{2 \text{ excesso}}$$

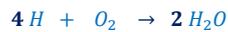
---

14

---

### SOLUÇÃO

Olhando agora com mais cuidado as equações elementares que descrevem o fenômeno da combustão temos que,



Ou seja,

1 *kmol C* forma, por combustão, 1 *kmol CO<sub>2</sub>*

4 *kmol H* formam, por combustão, 2 *kmol H<sub>2</sub>O*

1 *kmol S* forma, por combustão, 1 *kmol SO<sub>2</sub>*

Logo, e de fato, as quantidades dos componentes da mistura gasosa obtida da combustão do óleo que compõe *GC* serão, respectivamente, de:

$$CO_2 = 7,12 \text{ kmol}$$

$$H_2O = 4,80 \text{ kmol}$$

$$SO_2 = 0,15 \text{ kmol}$$

Observe que também poderíamos ter feito balanços componentes para *CO<sub>2</sub>*, *H<sub>2</sub>O* e *SO<sub>2</sub>*, mas, fatalmente, essas equações seriam todas do tipo

$$G_j = S_j$$

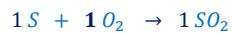
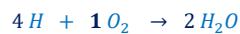
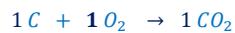
---

15

---

### SOLUÇÃO

Além disso, se avaliarmos as mesmas equações químicas sob a perspectiva do consumo de *O<sub>2</sub>* será possível notar que



Ou seja,

1 *kmol C* reage com 1 *kmol de O<sub>2</sub>* para formar (por combustão) 1 *kmol CO<sub>2</sub>*

4 *kmol H* reage com 1 *kmol de O<sub>2</sub>* para formar (por combustão) 2 *kmol H<sub>2</sub>O*

1 *kmol S* reage com 1 *kmol de O<sub>2</sub>* para formar (por combustão) 1 *kmol SO<sub>2</sub>*

Logo, o consumo total de *O<sub>2</sub>* teórico pelo processo será de:

$$O_{2 \text{ teórico}} = 7,12 \text{ kmol (que se associam a C)} + 2,40 \text{ kmol (que se associam a H)} + 0,15 \text{ kmol (que se associam a S)}$$

$$O_{2 \text{ teórico}} = 9,67 \text{ kmol}$$

---

16

---

## SOLUÇÃO

Por conta disso, e como a quantidade relativa de excesso de  $O_2$  é de 30%, seu valor absoluto pode ser calculado da seguinte forma

$$O_{2 \text{ excesso}} = 9,67 \cdot \left(\frac{30}{100}\right) = \mathbf{2,90 \text{ kmol}}$$

Portanto, a partir disso será possível concluir que

$$O_{2 \text{ real}} = O_{2 \text{ teórico}} + O_{2 \text{ excesso}}$$

$$O_{2 \text{ real}} = 9,67 + 2,90$$

$$\mathbf{O_{2 \text{ real}} = 12,57 \text{ kmol}}$$

Com esse resultado obtém-se o valor de  $N_{2 \text{ real}}$ , estimado pela proporção molar (pela Lei Geral dos Gases coincide com a proporção volumétrica para gases ideais quando  $P$  e  $T$  são constantes):

$$PV = nRT \rightarrow V = n \cdot \left(\frac{RT}{P}\right) \rightarrow V = n \cdot \alpha$$

(sendo  $\alpha$  uma constante de proporcionalidade)

Logo,

$$N_{2 \text{ real}} = 12,57 \cdot \left(\frac{79 \text{ kmol } N_2}{21 \text{ kmol } O_2}\right) = \mathbf{47,29 \text{ kmol}}$$

---

17

---

## SOLUÇÃO

Assim, as composições de Gás de Chaminé ( $GC$ ) base úmida e do Gás Seco ( $G$ ) serão:

Elemento	$GC$ (kmol)	$GC$ (% mol)	$G$ (kmol)	$G$ (% mol)
$CO_2$	7,12	11,4	7,12	12,4
$SO_2$	0,15	0,24	0,15	0,26
$O_2$	2,90	4,66	2,90	5,05
$N_2$	47,3	75,9	47,3	82,3
$H_2O$	4,80	7,71	—	—
<b>Total</b>	<b>62,3</b>	<b>100</b>	<b>57,5</b>	<b>100</b>

Observe-se que mesmo para combustíveis com elevado teor de enxofre, a composição de  $SO_2$  no gás de combustão seco (= 0,26%) é bastante discreta se comparada à de  $CO_2$  no mesmo meio (= 12,39%). No entanto, deve-se argumentar que o  $SO_2$  é gás de Chuva Ácida e, portanto, causador de severos impactos ambientais de âmbito local

---

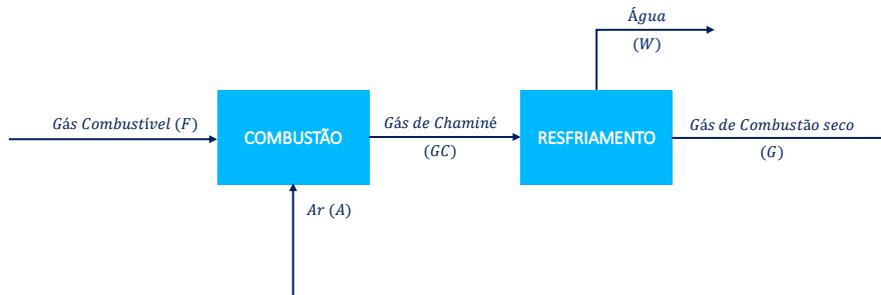
18

---

## BALANÇO MATERIAL NA COMBUSTÃO GÁS COMBUSTÍVEL

### Problema

De um forno queimando gás combustível isento de  $O_2$  resultou a seguinte composição de gás de combustão medida pela Análise de Orsat:  $CO_2 = 7,53\%$ ;  $O_2 = 7,53\%$  e  $CO = 0,00\%$ .



### Pede-se

- A. Calcular a % de excesso de ar
- B. Calcular a composição do gás de chaminé

---

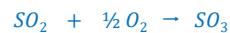
19

---

## BALANÇO MATERIAL ENVOLVENDO REAÇÃO QUÍMICA

### Problema

Dióxido de enxofre reage com  $O_2$  puro para formar  $SO_3$ . Usa-se 100% de excesso de  $O_2$  e a reação é 60% completa em termos do  $SO_2$ . A reação estequiométrica que descreve esta transformação está indicada a seguir:



Nesses termos calcule:

- A. (%) de volume de  $SO_2$ ,  $O_2$  e  $SO_3$  no produto
- B. A pressão parcial dos componentes no produto, se a pressão total for 300 kPa

---

20