



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - TÉRMICAS E FLUIDOS**

Hendrick Maxil Zárate Rocha

**Combustão de Óleos Lubrificantes Usados em Motores Diesel**

Belém  
2009

Hendrick Maxil Zárate Rocha

## **Combustão de Óleos Lubrificantes Usados em Motores Diesel**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará.

Área de concentração: Térmicas e Fluidos.

Orientador: Prof. Manoel Fernandes Martins Nogueira.

Belém  
2009

**Dados Internacionais de catalogação-na-publicação (CIP), Biblioteca do Mestrado em Engenharia Mecânica/ UFPA, Belém, PA.**

R672c Rocha, Hendrick Maxil Zárate.

Combustão de óleos lubrificantes usados em motores diesel/ Hendrick Maxil Zárate Rocha; orientador Manoel Fernandes Martins Nogueira. – Belém, 2009.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2009.

1. Combustão – óleos lubrificantes - motor diesel. 2. Motor diesel – óleos lubrificantes. 3. Óleos lubrificantes – motores diesel. I. Manoel Fernandes Martins Nogueira, orientador. II. Título

CDD 19.ed. 629.255

Hendrick Maxil Zárate Rocha

## Combustão de Óleos Lubrificantes Usados em Motores Diesel

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará.

Área de concentração: Térmicas e Fluidos.

Data de aprovação:

Banca examinadora:

---

Prof. Manoel Fernandes Martins Nogueira, Ph. D.  
PPGEM/FEM/ITEC/UFPA– Orientador

---

Profª. Drª. Danielle Regina da Silva Guerra– Membro  
PPGEM/FEM/ITEC/UFPA– Membro interno

---

Prof. Carlos Alberto Gurgel Veras, Ph. D.  
ENM/UNB– Membro externo

---

Prof. MSc. Gonçalo Rendeiro  
EBMA/FEM/ITEC/UFPA– Membro convidado

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família por todo o amor e compreensão que sempre me deram e continuam me dando, em especial a meus pais, sem os quais eu não teria a oportunidade de me superar cada dia mais.

Agradeço a minha esposa Glauce, pelo amor, carinho e compreensão dedicados todo o tempo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Manoel Fernandes Martins Nogueira, por me dar a grande oportunidade de me superar e pela ajuda e amizade interminável que me foi dedicada.

Agradeço pela amizade, sugestões e contribuições recebidas de todos os membros do Grupo Energia, Biomassa e Meio Ambiente (EBMA), em destaque aos Professores Gonçalo Rendeiro, Daniele Guerra e Augusto Brasil, e a meus amigos, Robson, Elden, Jaime, Manoel Mendes, Geraldo, Sergio Elarrat, Jessé, Yuu, João Silva Neto, Marlus, Ricardo e Thiago.

Agradeço também ao CNPq e CELPA pelo financiamento da bolsa para a realização deste trabalho.

*“A satisfação está no esforço e não apenas na realização final” (Mahatma Gandhi).*

## RESUMO

Levando em consideração apenas seu poder calorífico, o óleo lubrificante usado (OLU) poderia ser considerado um combustível alternativo. No entanto, este potencial não é aproveitado devido ao risco ambiental provocado por uma combustão em condições não adequadas. Estes tipos de combustão geram contaminantes, especialmente os associados com conteúdos de metais como: cádmio, cromo, chumbo, e outros. Quando eles são liberados diretamente na atmosfera durante o processo de combustão, estes compostos químicos produzem efeitos maléficos à saúde humana e vários deles são cancerígenos.

Neste projeto serão apresentados métodos experimentais aplicados para determinar o impacto da adição de óleo lubrificante usado previamente filtrado (OLUL) ao óleo diesel num grupo gerador, com o objetivo de determinar o percentual máximo de OLUL que pode ser adicionado ao diesel. Para este estudo, apresentaram-se curvas comparativas de parâmetros do grupo gerador traçadas para cada uma das variáveis, tais como: desempenho, composição dos gases de exaustão, temperatura, consumo de ar e combustível, quantidade de energia elétrica gerada, entre outras.

Numa segunda etapa, foram utilizados modelos de equilíbrio químico para conformar o programa ComGas v1.0 o qual permite determinar a composição dos gases, seja para pressão ou volume constante para todo tipo de combustíveis que possuam na sua composição C, H, O, N, S e cinzas.

**Palavras chaves:** Combustão, Óleo Lubrificante usado, geradores diesel, equilíbrio químico.

## ABSTRACT

Taking into account just its calorific value, used lubricating oil (OLU) could be considered as an alternative fuel. However, this potential is not taking advantage due to the environmental risk of combustion with inappropriate conditions. These combustion types generate pollutants, especially the associated with contents of metals as: cadmium, chrome, lead, and other. When they are emitted directly in the atmosphere after the combustion process, these chemical compositions produce hazardous effects to the human health and are cancerous.

This project applied experimental to determine the impact of doped used lubricating oil previously filtrate (OLUL) to the diesel oil in a diesel engine, with the objective of determining the maximum percentage of OLUL that can be added to the diesel. For this study, were plot comparative curves of parameters of the engine drawn for each one of the variables, such as: efficiency, composition of exhaust gases, temperature, consumption of air and fuel, quantity of generated electric power, and others.

As a tool to compare with measured data, models of chemical balance were used to create the program ComGas v1.0 which it allows to determine the composition of the gasses at equilibrium, at constant pressure or constant volume for every type of fuels with compositions containing C, H, O, N, S and ashes.

**Keywords:** Combustion, used lubricating oil, diesel engine, chemical equilibrium.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Contaminantes típicos do óleo usado .....	18
Figura 2.2: Sistema de injeção estratificada .....	28
Figura 2.3: Fotos da câmara de combustão.....	29
Figura 2.4: Fotos da cabeça do pistão e do cabeçote .....	30
Figura 3.1: Diagrama esquemático da bancada de ensaio .....	33
Figura 3.2: Filtro, medidor de vazão e indicador MCT .....	33
Figura 3.3: Bomba de infusão, união T e bomba de injeção.....	34
Figura 3.4: Analisador de SAGA 4500 e resistências elétricas .....	35
Figura 3.5: Entrada de ar e saída dos gases .....	35
Figura 3.6: Analisador de gases, aquisitor de dados e computador .....	36
Figura 3.7: Esquema do tratamento de purificação do OLU .....	36
Figura 3.8: Unidade móvel para o tratamento de purificação do OLU .....	37
Figura 3.9: Grupo gerador BRANCO .....	40
Figura 3.10: Circuito de resistências elétricas .....	41
Figura 3.11: SAGA 4500 .....	42
Figura 3.12: Programa de monitoramento do SAGA 4500.....	43
Figura 3.13: Medidor de vazão Flowmate .....	43
Figura 3.14: Indicador MCT .....	45
Figura 3.15: Curva de calibração para a quantificação da vazão de combustível .....	46
Figura 3.16: Medidor CTV-200.....	47
Figura 3.17: Curva de calibração para a quantificação da velocidade do ar.....	47
Figura 3.18: Aquisitor de dados.....	48
Figura 3.19: Software de aquisição de dados.....	49
Figura 3.20: Bomba de infusão.....	49
Figura 3.21: Analisador de gases CMS-7 .....	50
Figura 4.1: Fluxograma de funcionamento do programa ComGas v1.0.....	53
Figura 4.2: Esquema do tratamento de purificação do OLU .....	54
Figura 4.3: Entrada da composição do gás combustível.....	54
Figura 4.4: Combustível: Fórmula química .....	55
Figura 4.5: Combustível: Análise elementar .....	55
Figura 4.6: Composição do oxidante .....	55
Figura 4.7: Menu de propriedades reagentes e produtos .....	56
Figura 4.8: Menu de propriedades reagentes e produtos .....	56

Figura 4.9: Razão de equivalência .....	57
Figura 4.10: Resultados do programa .....	57
Figura 4.11: Emissões simuladas de O <sub>2</sub> com Diesel para 100% da carga .....	58
Figura 4.12: Emissões simuladas de CO <sub>2</sub> com Diesel para 100% da carga .....	59
Figura 4.13: Emissões simuladas de CO com Diesel para 100% da carga.....	59
Figura 5.1: Emissões de CO <sub>2</sub> com OLN para 50% da carga.....	63
Figura 5.2: Emissões de CO com OLN para 50% da carga.....	64
Figura 5.3: Emissões de NO <sub>x</sub> com OLN para 50% da carga.....	64
Figura 5.4: Emissões de O <sub>2</sub> com OLN para 50% da carga .....	65
Figura 5.5: Temperatura dos gases com OLN para 50% da carga.....	65
Figura 5.6: Temperatura do ar com OLN para 50% da carga.....	66
Figura 5.7: Consumo específico de combustível com OLN para 50% da carga .....	66
Figura 5.8: Emissões de CO <sub>2</sub> com OLN para 100% da carga .....	68
Figura 5.9: Emissões de CO com OLN para 100% da carga.....	68
Figura 5.10: Emissões de NO <sub>x</sub> com OLN para 100% da carga.....	69
Figura 5.11: Emissões de O <sub>2</sub> com OLN para 100% da carga .....	69
Figura 5.12: Temperatura dos gases com OLN para 100% da carga.....	70
Figura 5.13: Temperatura do ar com OLN para 100% da carga.....	70
Figura 5.14: Consumo específico de combustível com OLN para 100% da carga .....	71
Figura 5.15: Câmara de combustão após ensaio com diesel puro para 100% da carga.....	72
Figura 5.16: Câmara de combustão após ensaio com 2% OLN para 100% da carga.....	73
Figura 5.17: Câmara de combustão após ensaio com 4% OLN para 100% da carga.....	73
Figura 5.18: Câmara de combustão após ensaio com 10% OLN para 100% da carga.....	74
Figura 5.19: Detalhes da acumulação de depósitos na câmara de combustão após ensaio com 10% de OLN para 100% da carga.....	74
Figura 5.20: Detalhes da câmara de combustão antes do início dos ensaios.....	75
Figura 5.21: Emissões de CO <sub>2</sub> com OLUL para 50% da carga .....	78
Figura 5.22: Emissões de CO com OLUL para 50% da carga .....	79
Figura 5.23: Emissões de NO <sub>x</sub> com OLUL para 50% da carga .....	79
Figura 5.24: Emissões de O <sub>2</sub> com OLUL para 50% da carga .....	80
Figura 5.25: Temperatura dos gases com OLUL para 50% da carga .....	80
Figura 5.26: Temperatura do ar com OLUL para 50% da carga .....	81
Figura 5.27: Consumo específico de combustível com OLUL para 50% da carga.....	81
Figura 5.28: Emissões de CO <sub>2</sub> com OLUL para 100% da carga .....	83
Figura 5.29: Emissões de CO com OLUL para 100% da carga .....	83

Figura 5.30: Emissões de NO <sub>x</sub> com OLUL para 100% da carga .....	84
Figura 5.31: Emissões de O <sub>2</sub> com OLUL para 100% da carga .....	84
Figura 5.32: Temperatura dos gases com OLUL para 100% da carga .....	85
Figura 5.33: Temperatura do ar com OLUL para 100% da carga .....	85
Figura 5.34: Consumo específico de combustível com OLUL para 100% da carga.....	86
Figura 5.35: Câmara de combustão após ensaio com 6%OLUL para 100% da carga .....	87
Figura 5.36: Detalhe do bico após ensaio com 6%OLUL para 100% da carga.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição média de um óleo lubrificante mineral .....	17
Tabela 2.2: Principais contaminantes presentes no óleo lubrificante usado .....	18
Tabela 2.3: Propriedades físicas do OLU comparadas com o óleo lubrificante .....	19
Tabela 2.4: Especificação dos níveis do OLU .....	23
Tabela 2.5: Emissões de dióxido de carbono usando hidrogênio como combustível.....	24
Tabela 2.6: Análises do OLU da Fábrica de cimento Milburn .....	25
Tabela 2.7: Emissões do forno de cimento Milburn .....	26
Tabela 2.8: Componentes do óleo usado .....	26
Tabela 2.9: Emissões Poluentes .....	27
Tabela 2.10: Especificações do motor H-170 .....	28
Tabela 2.11: Propriedade e composição do BPF e OLU .....	29
Tabela 3.1: Teores de cinzas nos combustíveis .....	37
Tabela 3.2: Propriedades do óleo diesel .....	38
Tabela 3.3: Propriedades do óleo lubrificante novo .....	39
Tabela 3.4: Propriedades e contaminantes existentes no OLU .....	39
Tabela 3.5: Características do grupo gerador .....	41
Tabela 3.6: Características do medidor de vazão.....	44
Tabela 3.7: Características do indicador MCT .....	45
Tabela 3.8: Características do medidor CTV-200 .....	46
Tabela 3.9: Características do aquisitor de dados .....	48
Tabela 3.10: Características da bomba de infusão.....	50
Tabela 3.11: Características da bomba de infusão.....	51
Tabela 5.1: Vazões programadas na bomba de injeção para o OLN e OLUL.....	61
Tabela 5.2: Incertezas de medição para o OLN.....	72
Tabela 5.3: Incertezas de medição para o OLUL .....	86

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

2%OLN	Mistura de 2% de OLN no diesel.
2%OLUL	Mistura de 2% de OLUL no diesel.
4%OLN	Mistura de 4% de OLN no diesel.
4%OLUL	Mistura de 4% de OLUL no diesel.
6%OLN	Mistura de 6% de OLN no diesel.
6%OLUL	Mistura de 6% de OLUL no diesel.
8%OLN	Mistura de 8% de OLN no diesel.
8%OLUL	Mistura de 8% de OLUL no diesel.
10%OLN	Mistura de 10% de OLN no diesel.
10%OLUL	Mistura de 10% de OLUL no diesel.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
AMB	Ambiente Brasil.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
ANR	Vermont Agency of Natural Resources.
API	Petroleum American Institute.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
EBMA	Energia Biomassa e Meio Ambiente.
EPA	United States Environmental Protection Agency.
HAP	Hydrocarboneto Aromático Policíclico.
OLN	Óleo Lubrificante Novo.
OLU	Óleo Lubrificante Usado.
OLUL	Óleo Lubrificante Usado Limpo.
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
SINDIRREFINO	Sindicato Nacional da Indústria do Refino de Óleos Minerais.

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Nomenclatura

$a$	Número de moles da espécie [kmol]
$A$	Teor de cinzas do combustível seco [% mássico]
$b$	Número de moles da espécie [kmol]
$C$	Teor de carbono do combustível [% mássico]
$c$	Constantes das equações polinomiais
$\bar{c}_p$	Calor específico da espécie [kJ/kmol-K]
$\bar{G}$	Gibbs da espécie [kJ/kmol]
$\bar{h}_f$	Entalpia de formação da espécie [kJ/kmol]
$h_{lv}$	Entalpia latente de vaporização [kJ/kmol]
$H$	Teor de hidrogênio do combustível [% mássico]
$K$	Constante de equilíbrio das reações secundárias
$m$	Massa [kg]
$M$	Peso molecular da espécie [kg/kmol]
$n$	Número de medições
$N$	Teor de nitrogênio do combustível [% mássico]
$O$	Teor de oxigênio do combustível [% mássico]
$P$	Pressão [atm]
$PCS$	Poder calorífico superior do combustível [kJ/kg]
$PCI$	Poder calorífico inferior do combustível [kJ/kg]
$R_u$	Constante universal dos gases perfeitos [kJ/kg-K]
$S$	Teor de enxofre do combustível [% mássico]
$T$	Temperatura [K]
$U$	Incerteza de medição
$UR$	Umidade relativa do combustível
$v$	Número de moles [kmol]
$X$	Resultado da medição
$\bar{X}$	Média aritmética das medições

### Subscrito

$0$	Referência
$A$	Cinzas
$C$	Carbono
$comb, s$	Combustível seco

<i>comb, u</i>	Combustível úmido
<i>H</i>	Hidrogênio
<i>i</i>	Índice para espécies (reagentes)
<i>j</i>	Índice para espécies (produtos)
<i>k</i>	Índice da medição atual
<i>l</i>	Índice para espécies (oxidantes)
<i>N</i>	Nitrogênio
<i>O</i>	Oxigênio
<i>P</i>	Produtos
<i>R</i>	Reagentes
<i>S</i>	Enxofre
<i>u</i>	Número de átomos de cinzas
<i>v</i>	Número de átomos de enxofre
<i>w</i>	Número de átomos de nitrogênio
<i>x</i>	Número de átomos de carbono
<i>y</i>	Número de átomos de hidrogênio
<i>z</i>	Número de átomos de oxigênio

### **Símbolos gregos**

$\alpha$	Número de moles que representa a umidade relativa do combustível
$\beta$	Número de moles do oxidante
$\gamma$	Constante de relacionamento de processos a pressão e volume constantes

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1. ÓLEO USADO .....	17
2.1.1. Composição dos óleos usados e principais fontes .....	17
2.1.2. Impactos na saúde e no meio ambiente.....	20
2.1.3. Alternativas de Gestão dos Óleos Usados .....	21
2.2. VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DO OLU.....	22
2.2.1. Combustão de OLU .....	22
<b>3. APARATO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>32</b>
3.1. DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL.....	33
3.2. TRATAMENTO PRÉVIO DO OLU.....	36
3.3. DESCRIÇÃO DO COMBUSTÍVEL E ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZADOS .....	38
3.3.1. Propriedades do diesel .....	38
3.3.2. Propriedades do óleo lubrificante novo (OLN) .....	38
3.3.3. Óleo lubrificante usado (OLU) .....	39
3.4. EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO .....	40
<b>4. COMGAS V1.0.....</b>	<b>52</b>
4.1. INTRODUÇÃO .....	52
4.2. PROGRAMA COMGAS V1.0.....	52
4.3. FUNCIONAMENTO.....	53
4.4. AVALIAÇÃO DO COMGAS V1.0 .....	57
4.5. COMENTÁRIOS.....	60
<b>5. RESULTADOS DOS ENSAIOS.....</b>	<b>61</b>
5.1. ENSAIOS COM ÓLEO LUBRIFICANTE NOVO (OLN).....	62
5.1.1. Resultados com OLN para 50% da carga .....	62
5.1.2. Resultados com OLN para 100% da carga .....	67
5.1.3. Incerteza na medição.....	71
5.1.4. Avaliação da câmara de combustão .....	72

5.1.5. Comentários dos ensaios com OLN.....	75
5.2. ENSAIOS COM ÓLEO LUBRIFICANTE USADO LIMPO (OLUL) .....	77
5.2.1. Resultados com OLUL 50% da carga.....	77
5.2.2. Resultados de OLUL para 100% da carga.....	81
5.2.3. Incerteza na medição.....	86
5.2.4. Avaliação da câmara de combustão .....	87
5.2.5. Comentários dos ensaios com OLUL .....	87
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A gestão de resíduos sólidos e líquidos como dos óleos lubrificantes usados (OLU) é um tema preocupante para quase todos os países. O lubrificante para motores é um dos principais geradores de óleo usado e cumpre a função primordial de evitar o contato direto entre superfícies metálicas com movimento relativo reduzindo, assim, o atrito e suas consequências, como a geração de calor excessivo, o desgaste, o ruído, os golpes e a vibração.

Os óleos lubrificantes são produtos de uso massivo, sendo consumidos pelo setor industrial e as empresas de serviços, principalmente as de transporte. Os pontos de geração, assim como os atores envolvidos neste processo são muito diversos. Destacam-se na ordem de relevância pelo volume de geração as estações de serviço e oficinas de manutenção de veículos, seguidos pelas plantas industriais. Um percentual menor é gerado na troca de óleo realizado pelo próprio usuário.

Como o óleo lubrificante é um dos poucos derivados do petróleo que não é consumido totalmente durante o uso, não existe uma perspectiva de redução da geração dos OLU, e este é considerado um potencial gerador de impactos ambientais. Um dos estudos divulgados pela organização AMB(BRASIL, 2009d) afirma que no Brasil, normalmente o gerador do óleo usado é quem paga ao coletor pela retirada do mesmo. Já em países como a França e a Itália, existe um imposto sobre os OLU para custear a coleta dos mesmos. Em outros países, parte da arrecadação de impostos é orientada para o tratamento de resíduos em geral.

Nos municípios localizados no interior do Estado do Pará existem 40 Usinas Dieselétricas sob a administração da Rede Celpa S.A., que atendem o déficit energético de comunidades de difícil acesso. Cada Usina tem uma potência entre 200 e 9.090 kW e produz mensalmente, em média, 0,86 litros/kW de OLU. Esse cenário obriga a montagem de uma infraestrutura para recolher, armazenar e transportar o óleo lubrificante usado até uma unidade de tratamento, para posteriormente ele ser reutilizado ou descartado, em conformidade com a legislação ambiental vigente.

Neste projeto serão apresentados métodos experimentais aplicados para determinar o impacto da adição de óleo lubrificante usado filtrado (OLUL) ao óleo diesel num grupo gerador diesel. Para este estudo, apresentaram-se curvas comparativas de parâmetros do grupo gerador traçadas para cada uma das variáveis, tais como: desempenho, composição dos gases

de saída, temperatura, consumo de ar e combustível, quantidade de energia elétrica gerada, entre outras.

Os dados coletados serão analisados com base na concentração de óleo usado misturado ao óleo diesel com o objetivo de identificar o percentual máximo de OLUL que pode ser adicionado ao óleo diesel de forma que não prejudique o desempenho do grupo gerador e que mantenha a geração de contaminantes dentro dos parâmetros estabelecidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Como atividade paralela, utilizando o conceito de equilíbrio químico foi desenvolvido um programa computacional denominado ComGas v1.0 o qual permite prever a composição dos gases produtos da combustão, seja por processos a pressão ou volume constante para todo tipo de combustível que possua na sua composição C, H, O, N, S e cinzas. Para isso foram analisados vários programas gratuitos existentes que utilizam equilíbrio químico, verificando suas principais vantagens e desvantagens para então desenvolver o ComGas v1.0.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ÓLEO USADO

A denominação “óleo usado” compreende os óleos de origem mineral que durante sua utilização perderam suas propriedades características, tornando-se inapropriados para continuar sendo utilizados com o mesmo propósito. Compreendem os óleos lubrificantes de motores (de veículos e máquinas industriais), os fluidos hidráulicos e de transmissão, óleos de corte, de transferência de calor e os óleos dielétricos provenientes de transformadores e condensadores.

Os óleos lubrificantes para motores, que são objeto deste estudo, estão constituídos por uma base lubrificante e uma série de aditivos. Dependendo do uso do óleo, a base lubrificante pode ser mineral (proveniente do petróleo cru), sintética ou vegetal, mas geralmente se utilizam as bases lubrificantes minerais.

Na Tabela 2.1 se apresentam valores típicos da composição de óleos lubrificantes minerais, indicando a função dos diferentes aditivos, os quais, em termos gerais permitem aumentar seu rendimento, eficiência e vida útil.

**Tabela 2.1: Composição média de um óleo lubrificante mineral**

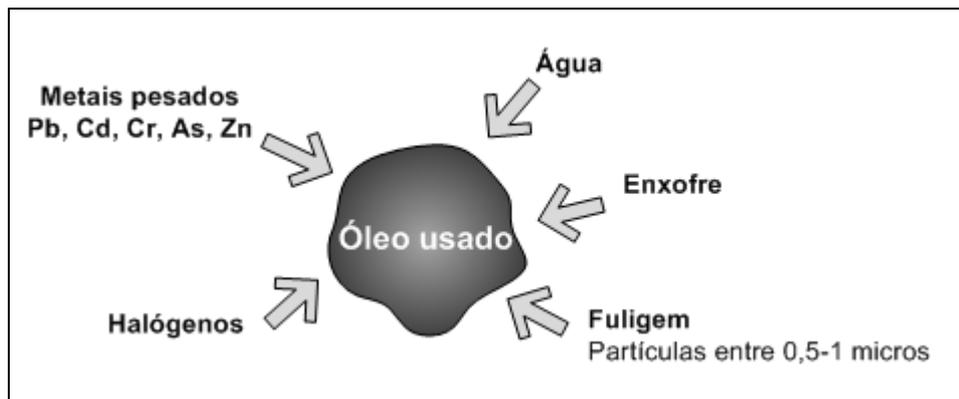
<b>Hidrocarbonetos totais (85 – 75 %)</b>	
Alcanos	45-76 %
Cicloalcanos	13-45 %
Aromáticos	10-30 %
<b>Aditivos (15-25 %)</b>	
Antioxidantes	Ditiofosfatos, fenóis, aminas
Detergentes	Sulfonatos, fosfatos, fenolatos
Anticorrosivos	Ditiofosfatos de zinco e bário, sulfonatos
Antiespumantes	Silicones, polímeros sintéticos
Antissépticos	Álcoois, fenoles, compostos clorados

Fonte: (JAVIER, MARISOL *et al.*, 2005)

#### 2.1.1. Composição dos óleos usados e principais fontes

Os óleos lubrificantes usados adquirem concentrações elevadas de metais pesados como chumbo, cádmio, arsênico e zinco (ver Figura 2.1). A origem destes metais é principalmente pelo desgaste no motor ou máquina que lubrificou. Outra fonte de metais é o contato com

combustíveis, como é o caso da presença de chumbo proveniente da degradação do tetraetilo de chumbo das naftas. Com frequência encontram-se solventes clorados tais como tricloroetano, tricloroetileno e percloroetileno, provenientes do processo de refinação do petróleo e da reação do óleo com compostos halogenados dos aditivos. Outros contaminantes presentes são o enxofre e a fuligem gerados na combustão.



**Figura 2.1: Contaminantes típicos do óleo usado**

Fonte: (JAVIER, MARISOL *et al.*, 2005)

A decomposição dos óleos lubrificantes do motor se deve especialmente a uma reação de oxidação. Como consequência de sua utilização, esses óleos degradam-se perdendo as qualidades que os faziam operativos e se faz necessária a sua substituição, o que gera um resíduo que pode ser variável em quantidade e composição, dependendo da procedência. Na Tabela 2.2 apresenta-se um exemplo da composição dos contaminantes e origem deles presentes no óleo lubrificante usado.

**Tabela 2.2: Principais contaminantes presentes no óleo lubrificante usado**

Contaminantes	Origem	Concentração [ppm]
Bário	Aditivos Detergentes	< 100
Cálcio	Aditivos Detergentes	1000-3000
Chumbo	Desgaste de rolamentos	100-1000
Magnésio	Aditivos Detergentes	100-500
Zinco	Antioxidantes / aditivos antidesgaste	500-1000
Fósforo	Antioxidantes / aditivos antidesgaste	500-1000
Ferro	Desgaste do motor	100-500
Cromo	Desgaste do motor	Traços
Níquel	Desgaste do motor	Traços
Alumínio	Desgaste de rolamentos	Traços
Cobre	Desgaste de rolamentos	Traços

Contaminantes	Origem	Concentração [ppm]
Estanho	Desgaste de rolamentos	Traços
Cloro	Aditivos	Aprox. 300
Silício	Aditivos/água	50-100
Enxofre	Óleo básico / produtos da combustão	0,2-1%
Umidade	Combustão	5-10%
Hidrocarbonetos leves	Diluição do combustível	5-10%
HAP	Combustão incompleta	< 1000

Fonte: (CONCAWE, 1996)

A concentração de chumbo e outros metais variam significativamente em função do tipo de combustível e do motor ou da máquina onde será utilizado. O estudo realizado por (MANZOOR e MAHMOUD, 1996) compara as propriedades físicas do OLU com o óleo lubrificante proveniente de motores de ciclo Otto e diesel (ver Tabela 2.3). Os resultados das análises demonstram que existe um grande aumento de metais e contaminantes diversos como água, combustíveis não queimados, e outras impurezas. Comparando o OLU do motor diesel com do motor Otto é possível observar que existe uma grande diferença entre os elementos metálicos presentes, que em sua maioria são provenientes do desgaste do motor e o restante, dos aditivos acrescentados na formulação do óleo lubrificante. Apesar disso, observa-se que não existe uma diferença significativa entre as propriedades físicas dos OLU usados nos dois motores estudados.

**Tabela 2.3: Propriedades físicas do OLU comparadas com o óleo lubrificante**

Parâmetros medidos	Óleo Lubrificante Usado		Óleo lubrificante
	Motor Otto	Motor Diesel	Motor Otto
Densidade 15,6°C	0,8930	0,8921	0,8861
Massa específica a 15,6°C [kg/l]	0,8925	0,8816	0,8856
Gravidade API	26,95	26,39	28,18
Ponto de ignição [°C]	199	194	222
Ponto de fluidez [°C]	< -27	< -24	-30
Viscosidade cinemática a 40°C	160,78	158,60	192,04
Viscosidade cinemática a 100°C	17,67	17,43	20,12
Conteúdo de combustível percentual mássico	1,99	1,5	Zero
Conteúdo de umidade percentual mássico	0,3	0,6	0,11
Sedimento por extração percentual mássico	0,62	0,51	Zero
Resíduo de carbono percentual mássico	1,53	1,77	0,91
Conteúdo de cinzas percentual mássico	1,33	0,88	0,71

Parâmetros medidos	Óleo Lubrificante Usado		Óleo lubrificante
	Motor Otto	Motor Diesel	Motor Otto
Acidez total [mg KOH/g]	2,89	3,42	2,14
Conteúdo de cloro [ppm]	1500	1400	
Metais [ppm]	< 7000	< 4000	< 3000
Cálcio	1880	1767	1826
Magnésio	1640	14,31	7,90
Chumbo	2980	8,92	4,00
Cobre	0,74	6,45	0,85
Manganês	0,47	0,25	0,07
Zinco	1260	1161	947
Níquel	246	1,18	1,01
Ferro	15,3	12,20	4,85

Fonte: (MANZOOR e MAHMOUD, 1996)

### 2.1.2. Impactos na saúde e no meio ambiente

Os óleos são potencialmente perigosos para o meio ambiente devido a sua capacidade de expandir-se em grandes áreas do solo e da água, formando uma película que não permite o ingresso do oxigênio, o que provoca degradações ambientais. No caso dos óleos usados, existe ainda o risco de liberação dos contaminantes tóxicos presentes, como os metais pesados. O derrame de óleo no terreno, além de contaminar o solo, pode atingir as águas subterrâneas existentes, ou escorrer e ser levado pela água da chuva contaminando, assim, rios e provavelmente os mares.

Levando em consideração apenas seu poder calorífico, o óleo usado poderia ser comercializado como um combustível alternativo. No entanto, o principal problema é ambiental devido a sua combustão em condições não adequadas. Este tipo de combustão degrada o ambiente pela quantidade de contaminantes, especialmente os associados com conteúdos de metais como: cádmio, cromo, chumbo, e outros, que são emitidos na atmosfera durante o processo de combustão. Estes compostos químicos produzem efeitos nocivos à saúde humana, como câncer, por exemplo.

As práticas de queima indiscriminada do óleo lubrificante usado, sem prévio tratamento de desmetalização ou filtragem adequada dos gases, especialmente no setor industrial (caldeiras, fornos e caldeiras), gera emissões significativas de óxidos metálicos, além de outros gases tóxicos, como a dioxina e óxidos de enxofre.

### 2.1.3. Alternativas de Gestão dos Óleos Usados

Dados publicados em 2007 pelo SINDIRREFINO - Sindicato Nacional da Indústria do Re-refino de Óleos Minerais (BRASIL, 2009c), afirmam que o Brasil gera aproximadamente 470 milhões de litros de óleo lubrificante usado por ano, mas contrariando as leis, menos da metade desse total é descartado de forma correta. A pesquisa revela que 23% de todo o óleo básico consumido no Brasil é re-refinado, o restante geralmente é queimado ou despejado na natureza.

Abaixo são apresentadas quatro alternativas de gestão para os óleos usados, ordenadas de acordo aos princípios ambientais.

- **Re-utilização:** Se a qualidade do OLU o permite, consiste em um tratamento para remoção de contaminantes insolúveis e produtos de oxidação, por aquecimento, filtração, desidratação e centrifugação. Pode-se reutilizar esse óleo como óleo de maquinaria de corte ou em sistemas hidráulicos.
- **Regeneração:** Utilizando diferentes tratamentos (ex. rerrefino) é possível recuperar o material das bases lubrificantes presentes no óleo original, de maneira que sejam aptos para sua reformulação e posterior utilização. Quase todos os óleos lubrificantes usados são regeneráveis, apesar de que na prática a dificuldade e os custos tornam inviável esta alternativa para OLU com alto conteúdo de óleos vegetais, óleos sintéticos, água e sólidos.
- **Valorização Energética:** Misturado com outros combustíveis em caldeiras industriais e fornos de cimento, seja por combustão direta ou com um pré-tratamento do óleo (separação da água e sedimentos). O óleo constitui-se num dos resíduos com maior potencial para ser empregado como combustível por seu elevado poder calorífico. Embora a maioria das caldeiras domésticas, comerciais e industriais de baixa potência de geração possam queimar OLU, é uma prática não recomendável devido ao problema de contaminação potencial do ar decorrente desses processos de combustão serem normalmente sem controle e sem tratamento das emissões, especialmente metais pesados.
- **Destruição:** Como último recurso pode ser considerada a destruição em incineradores de resíduos perigosos, nos casos que os níveis de contaminantes de metais pesados ou halogêneos não permitam a queima dele em fornos ou caldeiras industriais.

Esta priorização foi realizada a partir das pesquisas de (JAVIER, MARISOL *et al.*, 2005) e (CERQUEIRA, 2004) baseada nas vantagens ambientais dos processos atuais de regeneração, por sua maior economia de matérias primas, custo de transporte e tratamento, menores emissões, assim como a menor produção de resíduos ou efluentes. No entanto, deve-se considerar que ainda coexistem processos de regeneração que são muito contaminantes ou com um custo elevado, frente ao qual a opção de valorização energética pode ser a mais conveniente.

O Conama, através da Resolução nº. 362 (BRASIL, 2009b), considera que todo o óleo lubrificante usado deve ser recolhido e ter destinação adequada, e tornou crime ambiental qualquer outra forma de descarte, como por exemplo, a queima como combustível, que produz gases que podem provocar câncer e doenças respiratórias. Mas a reciclagem poderá ser realizada, a critério do órgão ambiental competente, por meio de outro processo tecnológico com eficácia ambiental comprovada equivalente ou superior ao re-refino.

Dados publicados por (AMBIENTUM, 2009) mostram que em Espanha 35% dos óleos usados são incinerados, 31% utilizados para co-geração, 28% para regeneração e o 3% restantes são descartados ilegalmente, demonstrando assim que a queima de óleo lubrificante usado para aproveitamento energético em condições adequadas é possível.

## **2.2. VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DO OLU**

### **2.2.1. Combustão de OLU**

Quando pensamos no aproveitamento energético de um combustível, geralmente são analisados os parâmetros como ponto de ignição, poder calorífico e conteúdo de umidade. Mas quando se pensa no óleo lubrificante usado devem ser considerados outros parâmetros além dos mencionados.

O OLU queimado diretamente sem ser submetido a tratamentos prévios de limpeza gera vários tipos de contaminantes. Além de emitir gases que poluem o ar, as cinzas produzidas pelo processo de combustão também podem ser tóxicas. É por isso que diversos países tentam regulamentar a quantidade de contaminantes permitidos no OLU para sua posterior queima, um exemplo é a EPA - United States Environmental Protection Agency (EPA, 2009), que determinou as concentrações e propriedades necessárias do OLU antes de ser queimado para recuperação de sua energia, como se mostra na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4: Especificação dos níveis do OLU<sup>1</sup>**

<b>Componente/Propriedade</b>	<b>Nível permissível</b>
Arsênico	5ppmmaximo
Cádmio	2ppmmaximo
Cromo	10 ppm Máximo
Chumbo	100 ppm Máximo
Ponto de fusão	38 °C
Total de halogênios	4000 ppm Máximo

Fonte: (EPA, 2009)

Segundo (EPA, 2009) se o OLU não atende as citadas especificações, ele só pode ser queimado em fornos industriais (incluindo fornos de cimento e fornos de cal) e em caldeiras.

Existem poucas publicações disponíveis sobre experiências com processos de combustão utilizando óleo lubrificante usado, seja misturado a outros combustíveis, seja utilizado diretamente. A seguir são descritas algumas experiências realizadas em vários países aplicando diversas metodologias.

Uma antiga pesquisa realizada por (CLARKE e WM, 1931) demonstrou que os motores a gasolina queimam pequenas quantidades de óleo lubrificante usado durante seu funcionamento, isso porque existe uma pequena película de óleo lubrificante na camisa do pistão exposta a altas temperaturas, este fenômeno também acontece nos motores diesel. Nesta pesquisa foi utilizado como combustível o hidrogênio porque os produtos do processo de combustão do hidrogênio com ar são livres de CO<sub>2</sub>. Na Tabela 2.5 são apresentados os resultados obtidos para três diferentes óleos lubrificantes. É possível observar que, para uma densidade menor, a película de óleo lubrificante é maior, porém a quantidade de óleo lubrificante queimada também aumenta.

---

<sup>1</sup>A especificação não é aplicada a misturas de óleos usados e desperdícios perigosos.

**Tabela 2.5: Emissões de dióxido de carbono usando hidrogênio como combustível**

Óleo	Propriedades do óleo lubrificante			Emissões	
	Densidade 15,56 °C	Ponto de ignição [°C]	Viscosidade [Sec.]	CO <sub>2</sub> [%]	O <sub>2</sub> [%]
1	0,9242	237,78	1178	0,3	10,2
				0,3	3,7
				0,2	6,0
				0,5	3,4
2	0,9340	187,78	318	0,2	5,4
				0,2	4,5
				0,1	5,8
				0,2	6,0
				0,3	5,7
				0,2	5,8
3	0,9160	118,33	937	0,8	3,2
				0,4	4,2
				0,6	2,6

Fonte: (CLARKE e WM, 1931)

Esta pesquisa demonstrou que indiretamente os motores Otto e diesel queimam pequenas quantidades de óleo lubrificante durante seu funcionamento normal. Por mais que esta pesquisa seja antiga, ainda é possível ser aplicada para motores atuais já que até hoje os anéis do pistão não impedem completamente a geração de finas películas de óleo lubrificante na camisa do pistão.

Uma experiência utilizando OLU realizada em Nova Zelândia foi elaborada por (WOODWARD-CLYDE, 2000) sob a encomenda do Ministério de Meio Ambiente de Nova Zelândia (MfE), com o fim de determinar o impacto ambiental e os efeitos na saúde da queima dos óleos lubrificantes usados.

Como a composição dos óleos usados varia drasticamente em função da origem, das misturas e dos equipamentos onde foram utilizados, a Woodward-Clyde monitorou várias empresas com o objetivo de determinar a composição dos OLU e efeitos ocasionados por sua queima. Para isso foram analisadas várias fontes fornecedoras e consumidoras de óleos usados, das quais mencionaremos a principal que foi a fábrica de cimento Milburn.

Fábricas de cimento possuem complexos sistemas de limpeza e purificação dos gases, onde são utilizados precipitadores eletrostáticos para remoção de partículas finas como metais

e outros. Por este motivo estas fábricas conseguem queimar OLU sem necessidade de realizar um tratamento prévio.

**Tabela 2.6: Análises do OLU da Fábrica de cimento Milburn**

<b>Componente</b>	<b>1996</b> [mg/m <sup>3</sup> ]	<b>1997</b> [mg/m <sup>3</sup> ]	<b>1998</b> [mg/m <sup>3</sup> ]	<b>1999</b> [mg/m <sup>3</sup> ]
Chumbo	215	112	109	56
Arsênico	<50	<50	<50	55
Alumínio	297	209	243	145
Cádmio	<15	10	17	10
Cobre	36	21	36	31
Cromo	23	<20	39	13
Mercúrio	<10	<10	<10	<10
Zinco	319	430	685	664
Sulfur [%]	1,5	1,2	1,0	0,83
Cloro	2045	1690	1734	1152
PCB	<10	<10	<10	<10

Fonte: (WOODWARD-CLYDE, 2000)

Os dados da Tabela 2.6 mostram a mudança da concentração dos contaminantes do OLU em função do tempo utilizados em Milburn. É possível observar que existem diferenças, especialmente nas concentrações de chumbo e zinco. Isto acontece devido à redução das concentrações de chumbo nos combustíveis derivados do petróleo, e a um aumento no uso de ligas de alumínio-zinco nos componentes das máquinas utilizadas.

Em 1999 foi feita uma análise da composição dos gases coma fábrica operando com uma mistura de 50% de óleo lubrificante usado com 50% de carvão mineral. A Tabela 2.7 mostra a composição dos gases emitidos pelo forno de cimento, com a composição do óleo lubrificante usado de 1999.

Em função destes dados a (WOODWARD-CLYDE, 2000) afirmou que os gases emitidos pelo forno de cimento da Milburn não tem efeitos na saúde humana durante a queima de OLU.

Em função desta pesquisa não é possível considerar estes dados como uma norma para evitar efeitos na saúde, mas é possível utilizá-los como uma referência de que, para valores iguais ou menores, não existem efeitos para a saúde.

**Tabela 2.7: Emissões do forno de cimento Milburn**

<b>Componente</b>	<b>Concentrações [mg/m<sup>3</sup>]</b>
Cádmio	0,0008
Cloreto	3,3
Cromo	0,075
Cobre	0,006
Chumbo	0,018
Particulado	48
NO <sub>x</sub>	1800
SO <sub>2</sub>	1300

Fonte: (WOODWARD-CLYDE, 2000)

Constantemente a EPA - United States Environmental Protection Agency se preocupa em determinar fatores de emissões, nos quais o fator de emissões é um valor representativo que tenta relacionar a quantidade de um poluente libertado à atmosfera com uma atividade associada com a liberação daquele poluente. Tais fatores facilitam estimativas de emissões de várias fontes de poluição de ar. Na maioria dos casos, estes fatores são simplesmente médias de todos os dados disponíveis das emissões de gases e, geralmente, é assumido o que é representativo das médias a longo prazo para todas as instalações na categoria de fonte.

**Tabela 2.8: Componentes do óleo usado**

<b>Componente</b>	<b>Concentração Média [mg/m<sup>3</sup>]</b>
Alumínio	45
Arsênico	12
Bário	66
Cádmio	1
Cromo	6
Ferro	240
Chumbo	1100
Magnésio	260
Zinco	800

Fonte: (AUL e PECHAN, 1996)

Juntamente com o relatório da EPA apresentado por (AUL e PECHAN, 1996) e os dados apresentados no trabalho de (KANOKKANTAPONG, KIATKITTIPONG *et al.*, 2009) é possível encontrar as emissões dos gases utilizando como combustíveis vários tipos de óleo

usados, queimados de diferentes maneiras. Num dos resultados apresentados foi utilizado um óleo usado onde as propriedades dele se encontram na Tabela 2.8.

Nessa experiência este óleo usado foi utilizado em pequenas caldeiras, e em aquecedores com queimadores com vaporização e atomização. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.9.

Observando a Tabela 2.9 é possível perceber que a combustão nos aquecedores foi mais completa, comparado com o das pequenas caldeiras. Isto acontece devido ao fato de que a vaporização e a atomização obtêm uma melhor eficiência na combustão.

**Tabela 2.9: Emissões Poluentes**

<b>Componente</b>	<b>Pequenas Caldeiras</b>	<b>Aquecedor Vaporização</b>	<b>Aquecedor Atomização</b>
<b>Gases [kg/m<sup>3</sup>]</b>			
CO <sub>2</sub>	1710	2950	2950
NO <sub>x</sub>	1,48	1,28	1,56
SO <sub>2</sub>	15,0	11,3	11,8
<b>Metais [kg/m<sup>3</sup>]</b>			
Arsênico	1,3x10 <sup>-02</sup>	4,8x10 <sup>-05</sup>	9,2x10 <sup>-03</sup>
Cádmio	1,1x10 <sup>-03</sup>	-	1,7x10 <sup>-04</sup>
Cromo	2,4x10 <sup>-03</sup>	9,6x10 <sup>-05</sup>	3,4x10 <sup>-03</sup>
Magnésio	2,5x10 <sup>-05</sup>	4,8x10 <sup>-05</sup>	1,1x10 <sup>-02</sup>
Níquel	1,3x10 <sup>-03</sup>	8,0x10 <sup>-05</sup>	7,9x10 <sup>-04</sup>

Fonte: (AUL e PECHAN, 1996)

A maioria das publicações anteriormente citadas estão focadas na análise de problemas ambientais e os efeitos ocasionados na saúde humana devido à queima de OLU. Mas nenhuma delas se volta para os impactos ocasionados nos diferentes equipamentos utilizados (motores diesel, caldeiras, etc.), pela queima de OLU.

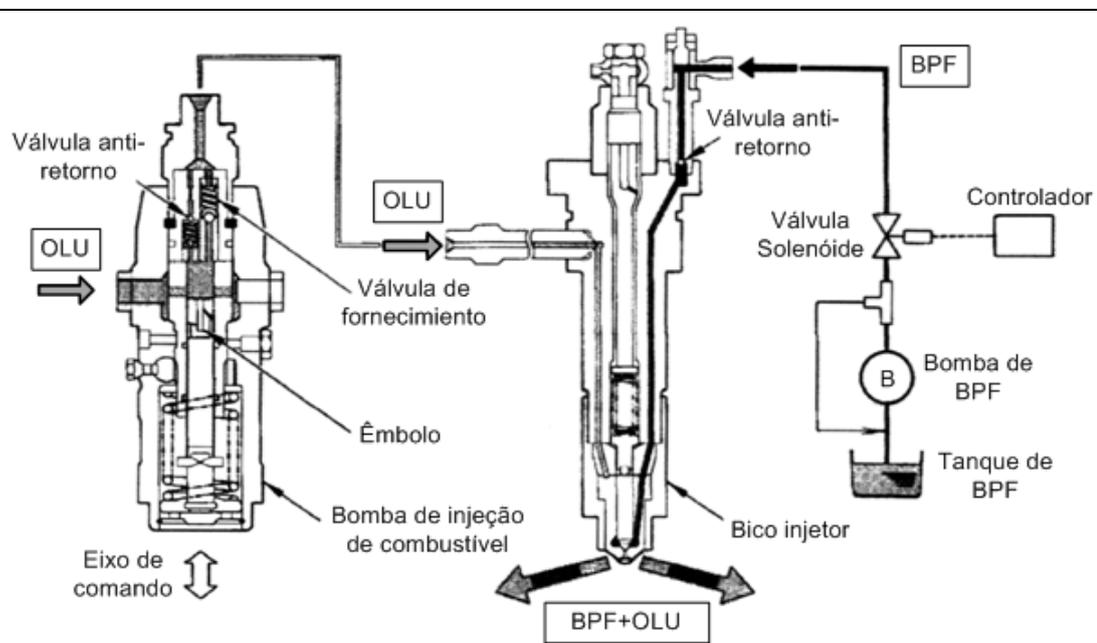
A única referência encontrada neste trabalho sobre queima de OLU em motores foi realizada por (TAJIMA, TAKASAKI *et al.*, 2001), o objetivo dessa pesquisa foi de comparar as características da combustão entre o BPF (óleo combustível pesado) e o OLU. O motor diesel utilizado foi o modelo H-170, este possuía as seguintes características descritas na Tabela 2.10:

**Tabela 2.10: Especificações do motor H-170**

<b>Tipo de motor</b>	1 cilindro, 4 tempos
<b>Diâmetro x Curso</b>	170 x 180 mm
<b>Cilindrada</b>	4086 cm <sup>3</sup>
<b>Potência</b>	110 kW
<b>Rotação</b>	1500 rpm

Fonte: (TAJIMA, TAKASAKI *et al.*, 2001)

Nesta experiência foi utilizado um sistema de injeção estratificada o qual permite que dois combustíveis sejam injetados por um mesmo bico injetor sem misturar um ao outro. A combinação de ambos é de livre escolha (ver Figura 2.2) e pode ser feita para diferentes percentuais.



Fonte: (TAJIMA, TAKASAKI *et al.*, 2001)

**Figura 2.2: Sistema de injeção estratificada**

Neste estudo a combinação de OLU e BPF foi avaliada, onde o OLU é obtido de um pequeno motor de dois tempos naval, que operou por 2000 horas com filtros de excelente qualidade para garantir uma boa remoção dos metais e partículas de carvão. As características dos combustíveis utilizados neste estudo estão descritas na Tabela 2.11:

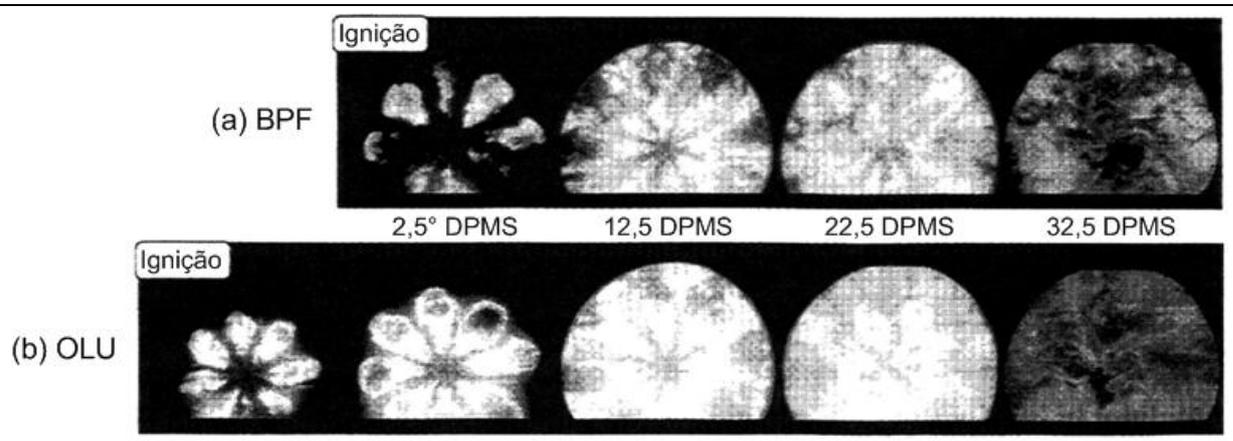
**Tabela 2.11: Propriedade e composição do BPF e OLU**

	BPF	OLU
<b>Propriedades</b>		
Massa específica [kg/m <sup>3</sup> ]	990	986
Viscosidade cinemática [mm <sup>2</sup> /s]	357	320
Ponto de fulgor [K]	-	517
PCI [MJ/kg]	40,8	41,8
<b>Composição (base mássica)</b>		
Enxofre [%]	1,3	0,2
Hidrocarbonetos saturados [%]	36	79
Hidrocarbonetos aromáticos [%]	26	16
Resina	25	5
Asfaltenos [%]	5	0
Carbono residual [%]	12	2

Fonte: (TAJIMA, TAKASAKI *et al.*, 2001)

Na Tabela 2.11 é possível observar, comparando as propriedades e composição do BPF com as do OLU, que este último apresenta características favoráveis para ser utilizado como combustível, como por exemplo, o OLU tem um PCI próximo do BPF, e também contém na sua composição menor quantidade de enxofre, carbono residual, hidrocarbonetos aromáticos, e não possui asfaltenos.

O comportamento do processo de combustão foi analisado de forma visual, onde primeiramente ambos combustíveis foram aquecidos para obter uma mesma viscosidade cinemática aproximadamente igual a 20 mm<sup>2</sup>/s.



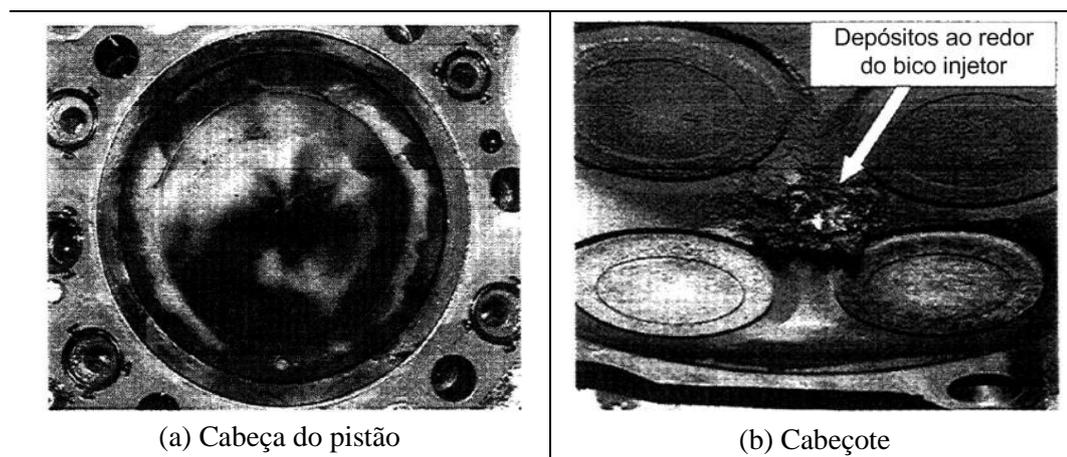
Fonte: (TAJIMA, TAKASAKI *et al.*, 2001)

**Figura 2.3: Fotos da câmara de combustão**

A Figura 2.3 mostra as fotos do processo de combustão do BPF (a) e OLU (b) no motor. Neste processo o combustível foi injetado por um bico injetador com oito orifícios de saída de 0,23 mm de diâmetro. Comparando os dois combustíveis, é possível evidenciar claras diferenças no tempo de ignição. No caso do BPF (a), a ignição ocorre a 2,5° APMS (antes do ponto morto superior), mas nem todas as oito chamas iniciaram ao mesmo tempo. No caso do OLU (b), a ignição aconteceu no PMS (ponto morto superior). Como a configuração do motor foi feita para que a ignição ocorra 4° DPMS (depois do ponto morto superior), isso implicaria que para o BPF teve um atraso de 6,5° do ângulo da manivela e no caso do OLU um atraso de 4°. É observado que a ignição mais rápida foi do OLU, o autor (TAJIMA, TAKASAKI *et al.*, 2001) conclui que devido a que o OLU tem muitos hidrocarbonetos saturados e menos hidrocarbonetos aromáticos que do BPF (ver Tabela 2.11), estes favorecem o processo de combustão.

Analisando as chamas do BPF (a) a 12,5° DPMS, durante a injeção de combustível, se observou formação de fuligem nos pontos onde cada chama toca as paredes internas da câmara de combustão, no caso do OLU (b) a fuligem formada a 12,5° é menor que a formada pelo BPF (a).

A 22,5° depois do fim da injeção, a fuligem restante na chama é também menor no OLU (b) que na do BPF (a). Esta menor formação de fuligem na chama do OLU, o autor atribui ao fato de que o OLU tem menos hidrocarbonetos aromáticos que o BPF e não contém asfalto.



Fonte: (TAJIMA, TAKASAKI *et al.*, 2001)

**Figura 2.4: Fotos da cabeça do pistão e do cabeçote**

Depois de 10 horas de funcionamento a 40% da carga com OLU, o motor começa a apresentar problemas nas emissões dos gases, foi aberto o motor onde se verificou a presença

de depósitos, produtos da combustão (entre 2 a 3 mm), ao redor do bico injetor. O autor afirma que esses depósitos acontecem devido aos aditivos existentes no OLU (ver Figura 2.4).

Como conclusão o autor assegura que são necessários processos para remoção dos aditivos do OLU antes de utilizá-los como combustíveis, para evitar a formação de depósitos produtos da combustão.

### 3. APARATO E METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

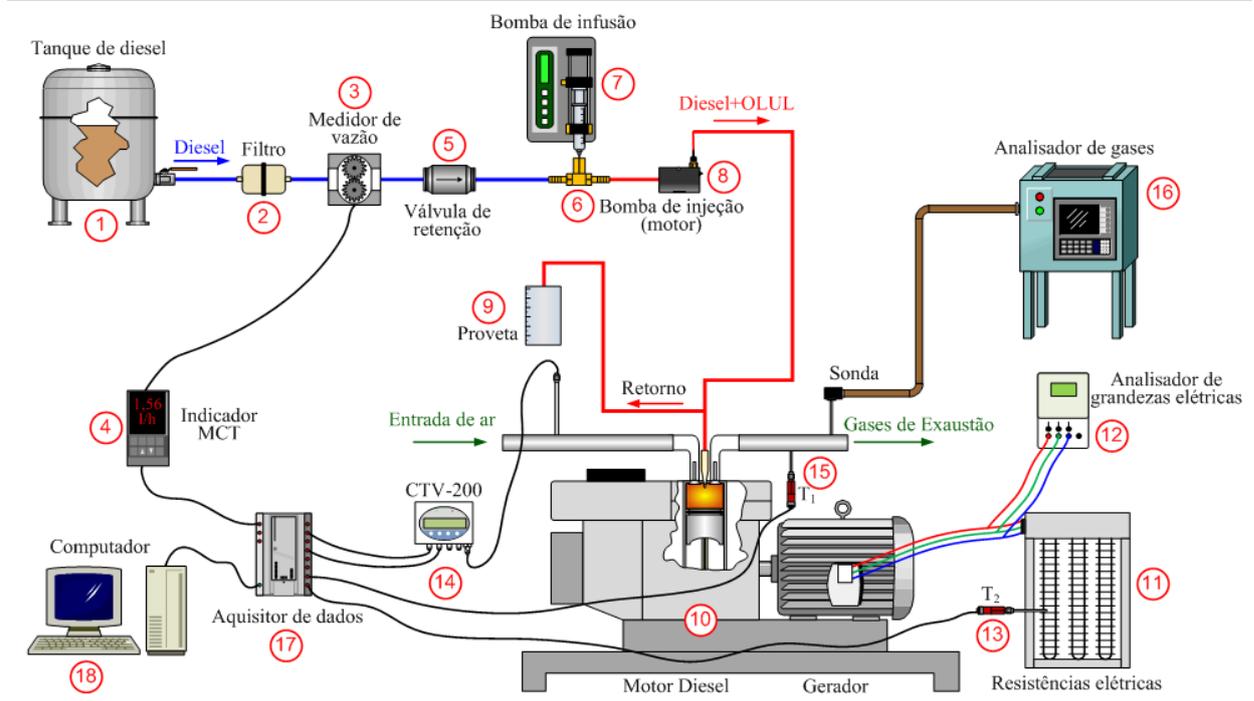
Para a realização deste trabalho foi necessária a conformação de uma bancada experimental que permitisse avaliar o grupo gerador estudado em função dos parâmetros desejados nessa análise. Os ensaios foram divididos em três. O primeiro utilizando como combustível diesel e os outros dois, misturas de OLN e OLUL. Para cada tipo de combustível o grupo gerador funcionou com 50 e 100% da sua carga nominal máxima, onde esta foi conseguida através da variação da carga do gerador com a utilização de um circuito de resistências elétricas.

Os ensaios com diesel e misturas com OLN tiveram uma duração de 10 horas cada um, já para os ensaios com OLUL foram de curta duração (15 minutos). Em todos os ensaios para avaliar a eficiência do grupo gerador foi determinado o consumo específico do mesmo. Este consumo específico foi obtido em função do fluxo volumétrico medido pelo medidor de vazão instalado na linha do combustível e das potências elétricas obtidas do analisador de grandezas elétricas instalado no circuito de resistências.

Para os ensaios com diesel o consumo de combustível foi determinado diretamente com o medidor de vazão. Já para os ensaios com misturas de OLN e OLUL foi necessária uma bomba de infusão para realizar essa mistura. Ela introduz na linha do diesel o óleo lubrificante e está instalada logo após o medidor de vazão e próximo da bomba de injeção do motor para garantir a entrada direta desde na câmara de combustão. Dessa maneira o consumo de diesel será medido pelo medidor de vazão e em função a este será determinado o percentual (quantidade) de OLU ou OLUL desejado no ensaio. Por outro lado com ajuda de um analisador de gases foi determinada a composição e temperatura dos gases de exaustão. Com os resultados foi possível analisar as condições da combustão e os índices de poluição. Simultaneamente com ajuda de um anemômetro de fio quente instalado no tubo de admissão de ar foram determinadas a velocidade e a temperatura do ar consumido pelo motor. Com estes dois dados e as dimensões do tubo de admissão é determinado o consumo de ar do grupo gerador. A partir de todos os parâmetros anteriormente descritos, serão comparados os resultados para todos os ensaios realizados.

Nos itens a seguir serão apresentadas as técnicas aplicadas para o desenvolvimento do projeto, detalhando-se os equipamentos utilizados e as adaptações realizadas para o posicionamento deles.

### 3.1. DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL



**Figura 3.1: Diagrama esquemático da bancada de ensaio**

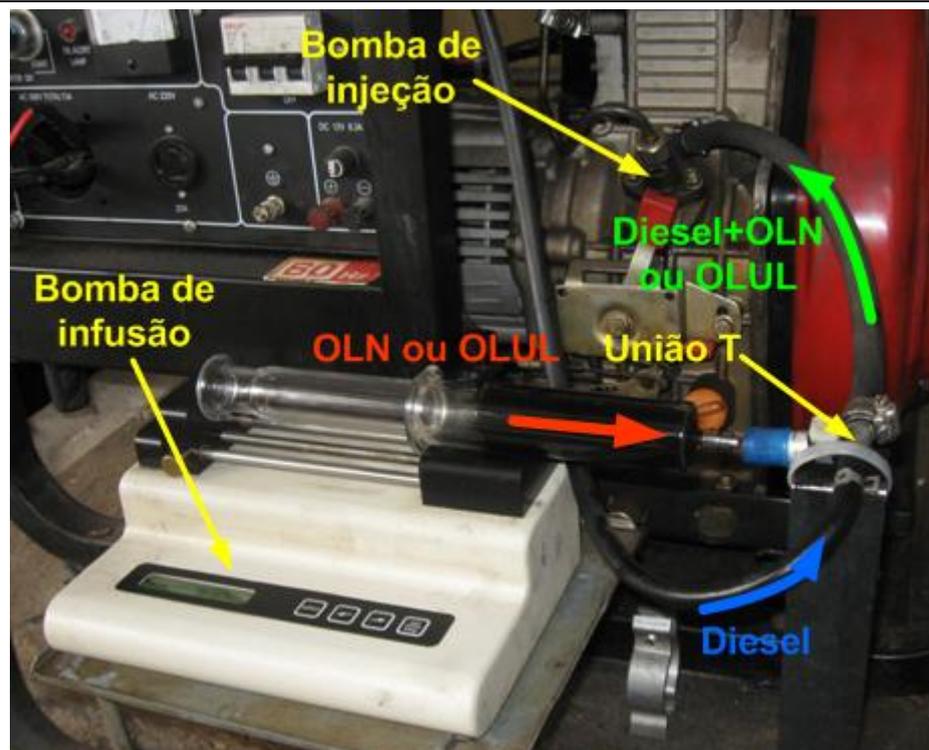
Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Mecânica do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará (UFPA), onde foi montada uma bancada para os ensaios (ver Figura 3.1), a qual está conformada por diversos equipamentos de medição e controle que quantificaram fatores importantes para avaliar o motor e suas emissões.

O funcionamento da bancada será descrito em função da Figura 3.1. O diesel se encontra inicialmente armazenado no tanque (1) de onde flui pelas mangueiras passando primeiramente por um filtro (2) para remover as impurezas existentes e, em seguida, entrar no medidor de vazão (3), o qual envia sinais para o indicador MCT (4) que, por sua vez, mostra os valores numéricos da vazão no seu display (ver Figura 3.2).



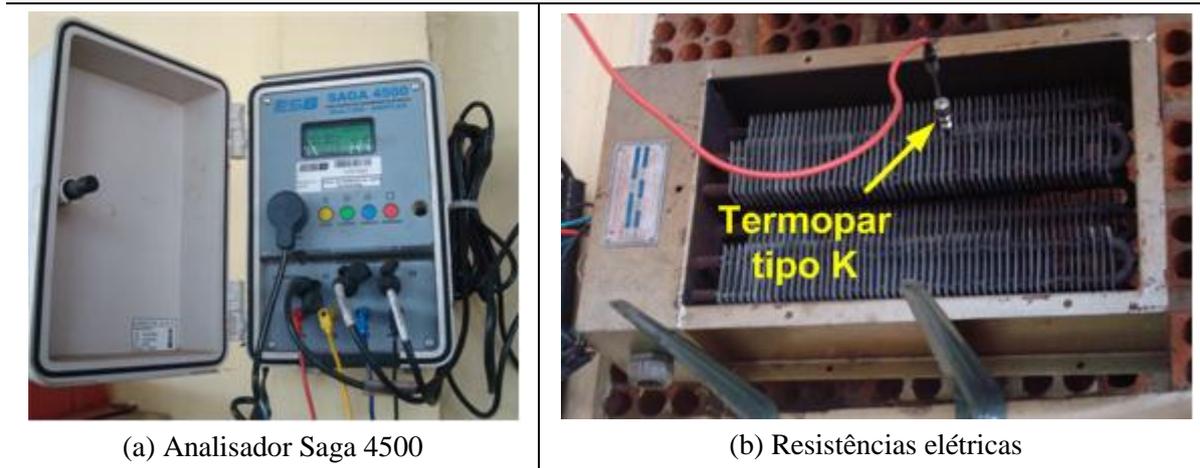
**Figura 3.2: Filtro, medidor de vazão e indicador MCT**

Continuando seu caminho, o diesel passa por uma válvula de retenção (5) que impede o golpe de aríete gerado pela bomba do motor, evitando provocar medições erradas no medidor de vazão (3), posteriormente passa por a união T (6) onde será introduzido o OLUL ou OLN injetado com ajuda da bomba de infusão (7). Com ela é possível configurar a quantidade deseja de OLUL ou OLN a ser introduzida na linha de diesel, para posteriormente esta mistura ser aspirada pela bomba do motor (8) e injetada na câmara de combustão através do bico injetor (ver Figura 3.3)



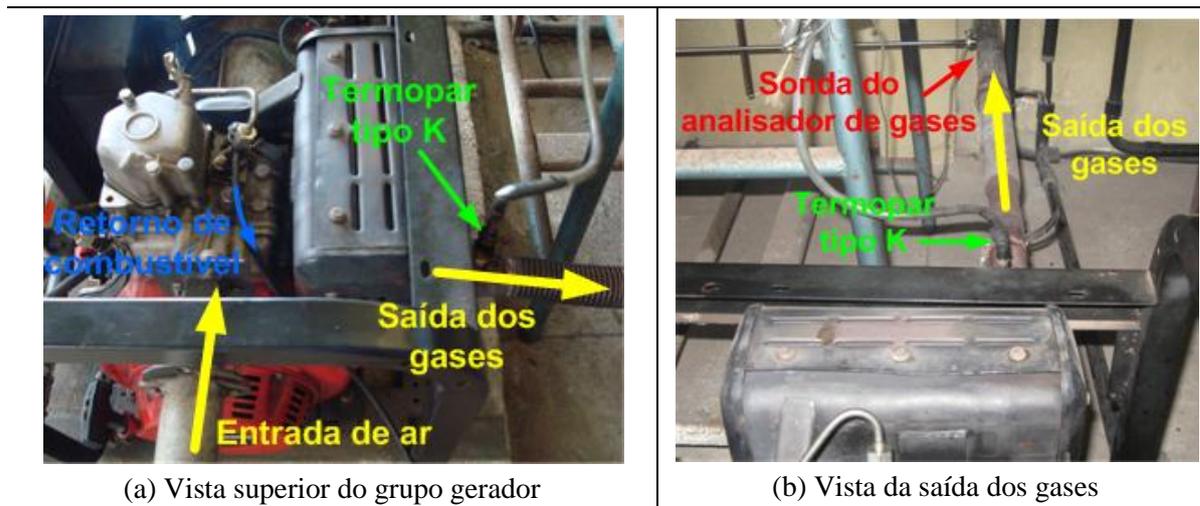
**Figura 3.3: Bomba de infusão, união T e bomba de injeção**

Já durante o retorno de combustível é direcionado a uma proveta (9) para posteriormente ser quantificado de forma separada ao final de cada ensaio. Por outro lado, quando o grupo gerador (10) se encontra em funcionamento, alimenta as resistências elétricas (11), onde ao mesmo tempo são monitoradas as grandezas elétricas por o analisador SAGA 4500 (12) e a temperatura das resistências por um termopar tipo K (13) para verificar um possível elevado aquecimento (ver Figura 3.4).



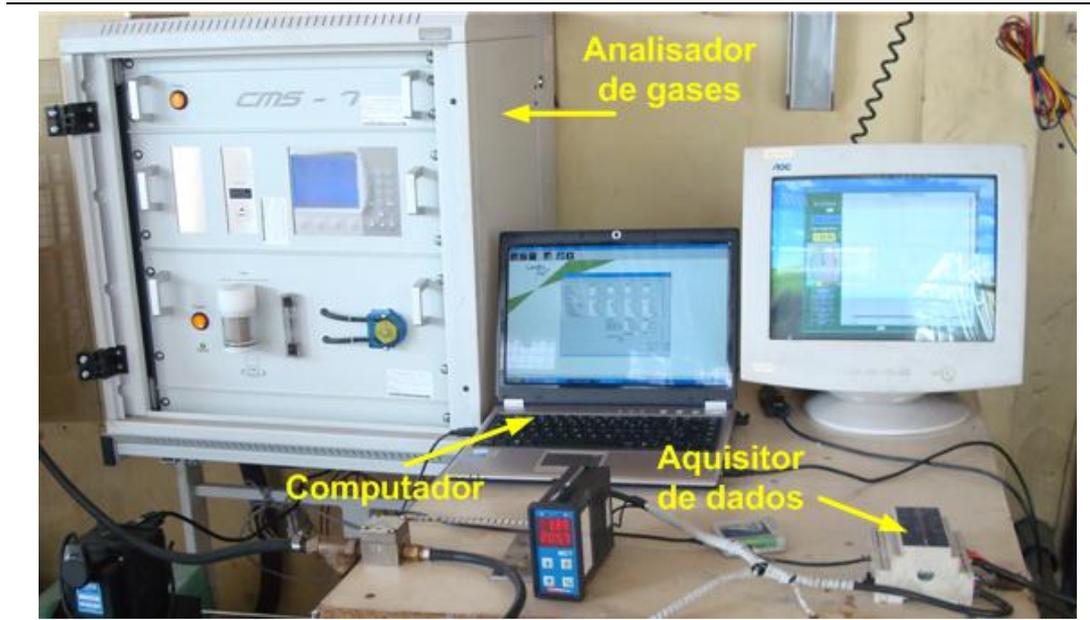
**Figura 3.4: Analisador de SAGA 4500 e resistências elétricas**

A velocidade e a temperatura do ar são determinadas através do equipamento CTV-200 (14), com esses dois parâmetros é calculado o fluxo mássico do ar, já a temperatura dos gases de exaustão é monitorada por um termopar tipo K (15) e pelo analisador de gases (16) é determinada sua composição e temperatura no ponto onde é colocada a sonda.



**Figura 3.5: Entrada de ar e saída dos gases**

Os outros parâmetros medidos por (4), (13), (14) e (15) são enviados ao aquisitor de dados (17) que interpretará os sinais para, posteriormente, serem armazenadas no computador (18). Para o caso do analisador SAGA 4500 (12), foi utilizado seu próprio programa de aquisição (ver figura duas telas). Já o analisador de gases (16) armazena todos os parâmetros medidos numa memória MMC (ver imagem).

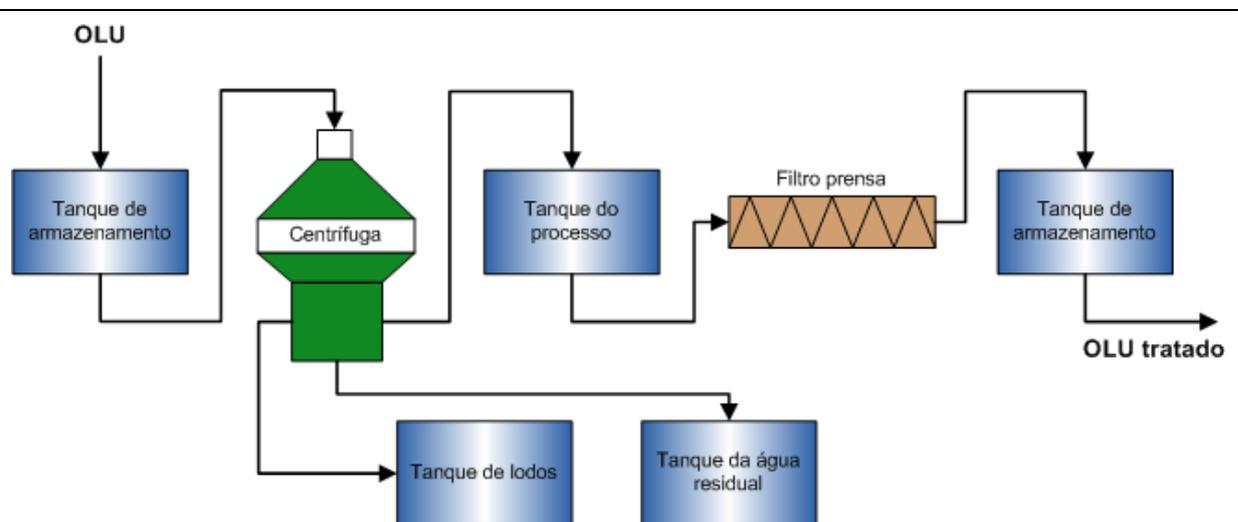


**Figura 3.6: Analisador de gases, aquisitor de dados e computador**

### 3.2. TRATAMENTO PRÉVIO DO OLU

Como descrito no Capítulo 2, para o reaproveitamento energético do OLU é necessário um tratamento prévio para eliminar as impurezas e elementos contaminantes do óleo lubrificante usado para que este apresente as condições adequadas para ser reaproveitado misturado com o diesel e posteriormente queimado no motor.

Este processo foi montado com um equipamento a fim de realizar a remoção das partículas grosas e umidade mediante processos de centrifugação, e remoção das partículas finas restantes mediante processos de filtração. A Figura 3.7 apresenta o esquema dos equipamentos utilizados.



**Figura 3.7: Esquema do tratamento de purificação do OLU**

O OLU passara por dois processos de purificação: primeiro por uma centrifuga que tem a função de separar partículas e água contidas no OLU. Logo depois, este óleo centrifugado passa por um filtro prensa para eliminar as partículas de menor tamanho que ainda possam existir. A Figura 3.8 mostra a unidade móvel onde estão dispostos todos os equipamentos anteriormente descritos.



**Figura 3.8: Unidade móvel para o tratamento de purificação do OLU**

Depois de realizado o processo de separação, gera-se um dejetos ou lodo com alto conteúdo de metais pesados, o qual tem que ser disposto de tal forma que garanta que estes metais não serão absorvidos pelo meio ambiente. Em função da informação obtida de (DRESEL, 2007) sobre os temas e práticas comuns onde utilizam óleos lubrificantes tratados, foram estabelecidas quatro opções possíveis para tratar estes lodos: incineração, encapsulamento em clinker, vitrificação ou ceramizado e recheio em vias durante a elaboração da capa asfáltica, onde esta ultima opção é considerada a mais adequada para este projeto em específico.

**Tabela 3.1: Teores de cinzas nos combustíveis**

Óleo	Cinzas (base mássica) [%]
Diesel	0,004
OLU	1,570
OLUL	0,307

Fonte: Laboratório de caracterização EBMA- UFPA

No laboratório de caracterização do grupo EBMA (Energia Biomassa e Meio Ambiente) da Universidade Federal do Pará foi identificada a quantidade de contaminantes presentes no óleo usado e as concentrações residuais destes no instante em que o OLU é submetido ao tratamento de limpeza. Ele deixa de ser um resíduo perigoso para convertesse numa opção

que pode ser aproveitada energeticamente misturada com diesel, a qual receberá o nome de OLUL (óleo lubrificante usado limpo). A Tabela 3.1 apresenta as cinzas encontradas no óleo lubrificante usado antes e depois do processo de limpeza, estas cinzas representam os metais contaminantes existentes determinadas através da incineração de uma quantidade conhecida da amostra a 550°C no forno mufla até a obtenção de peso constante em função da norma NBR 9842 (ABNT, 2003).

Além dos contaminantes existentes, a quantidade de OLUL que pode ser misturada a outros combustíveis, está limitada por algumas especificações determinantes, como, por exemplo, a viscosidade, que variam em função dos equipamentos onde se destinem estes combustíveis.

### 3.3. DESCRIÇÃO DO COMBUSTÍVEL E ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZADOS

#### 3.3.1. *Propriedades do diesel*

O diesel foi adquirido no comércio local de Belém, onde devido à Lei Federal nº 11.097/05 este diesel é conformado por uma mistura de 5% de biodiesel. As principais propriedades deste combustível encontram-se na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2: Propriedades do óleo diesel**

Especificações	
PCS [kJ/kg]	46400
Ponto de fulgor [°C]	45
Massa específica 20°C [kg/m <sup>3</sup> ]	850,1
Viscosidade cinemática a 40°C [cSt]	2,56

Fonte: Laboratório de caracterização EBMA-UFPA

#### 3.3.2. *Propriedades do óleo lubrificante novo (OLN)*

Foi utilizado um óleo lubrificante multiviscoso para motores diesel naturalmente aspirado ou turboalimentados da marca Ultramo Turbo, sendo suas propriedades e características descritas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3: Propriedades do óleo lubrificante novo**

Propriedades	
Grau de viscosidade	SAE 30
Classificação	API CF
Massa específica a 20°C [kg/l]	0,8890
Viscosidade a 40°C [cSt]	11,8
Viscosidade a 100°C [cSt]	95,8
Índice de viscosidade	113
Ponto de fulgor [°C]	232
Ponto de fluidez [°C]	-24

Fonte: (FROTA&CIA, 2007)

### 3.3.3. Óleo lubrificante usado (OLU)

A Tabela 3.4 mostra objetivamente os resultados obtidos pela caracterização energética, físico-química e da contagem de metais do óleo lubrificante usado, relacionando a norma com a metodologia de determinação.

**Tabela 3.4: Propriedades e contaminantes existentes no OLU**

	Resultado	Método
<b>Propriedade</b>		
Poder Calorífico Superior (kJ/kg)	44.993,52	ASTM D 240
Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)	43.768,78	ASTM D 240
Teor de Voláteis (% massa)	9,9	ASTM D 5800
Teor de Carbono Fixo (% massa)	0,85	ABNT NBR 13705
Teor de Cinzas (% massa)	1,57	ABNT NBR 9842
Ponto de Fulgor (°C)	216	ASTM D 92
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	97,76	ABNT NBR 10441
Densidade 20/4 °C	1,138	ABNT NBR 7148
Teor de Água (% em volume)	10	ABNT NBR 14236
<b>Elementos químicos</b>		
	<b>ppm / (ppb)*</b>	<b>Método</b>
Bário (Ba)	0,92	ICP-OES
Cálcio (Ca)	1282,21	ICP-OES
Cádmio (Cd)*	(< 11,0)	ICP-OES
Cobalto (Co)*	(< 6,0)	ICP-OES
Cromo (Cr)	1,74	ICP-OES
Cobre (Cu)	1,79	ICP-OES
Ferro (Fe)	1,62	ICP-OES
Magnésio (Mg)	18,45	ICP-OES
Manganês (Mn)	0,50	ICP-OES

	<b>Resultado</b>	<b>Método</b>
Níquel (Ni)*	(< 7,50)	<i>ICP-OES</i>
Chumbo (Pb)	4,90	<i>ICP-OES</i>
Estrôncio (Sr)	3,80	<i>ICP-OES</i>
Vanádio (V)*	(< 2,20)	<i>ICP-OES</i>
Zinco (Zn)	876,32	<i>ICP-OES</i>
* Abaixo do limite de detecção do aparelho.		

Fonte: Eletronorte

### 3.4. Equipamentos e instrumentos de medição

Os equipamentos e instrumentos de mediação utilizados neste projeto foram selecionados em função das necessidades do projeto, os quais são:

#### a) Grupo gerador:

O grupo gerador utilizado foi da marca BRANCO de 10 CV de potência (ver Figura 3.9), este grupo gerador possui um motor monocilíndrico de quatro tempos com uma rotação nominal de 3000 rpm. Este modelo é de baixa potência e por isso de fácil transporte, outras características são apresentadas na Tabela 3.5.



**Figura 3.9: Grupo gerador BRANCO**

Não foram feitas modificações que comprometam o rendimento do grupo gerador, as únicas alterações necessárias foram realizadas no escapamento e no sistema de alimentação do motor. No escapamento foi necessária a adaptação de um novo tubo de escapamento para introduzir a sonda do analisador de gases e um termopar. Já no sistema de alimentação de combustível foi necessária a substituição do tanque original do motor, porque sua capacidade de 12,5 litros não foi suficiente para o abastecimento do combustível para todo o tempo de operação desejado, por isso, este foi substituído por outro tanque de maior capacidade: com 250 litros, o suficiente para o motor operar aproximadamente por 100 horas trabalhando à sua carga máxima.

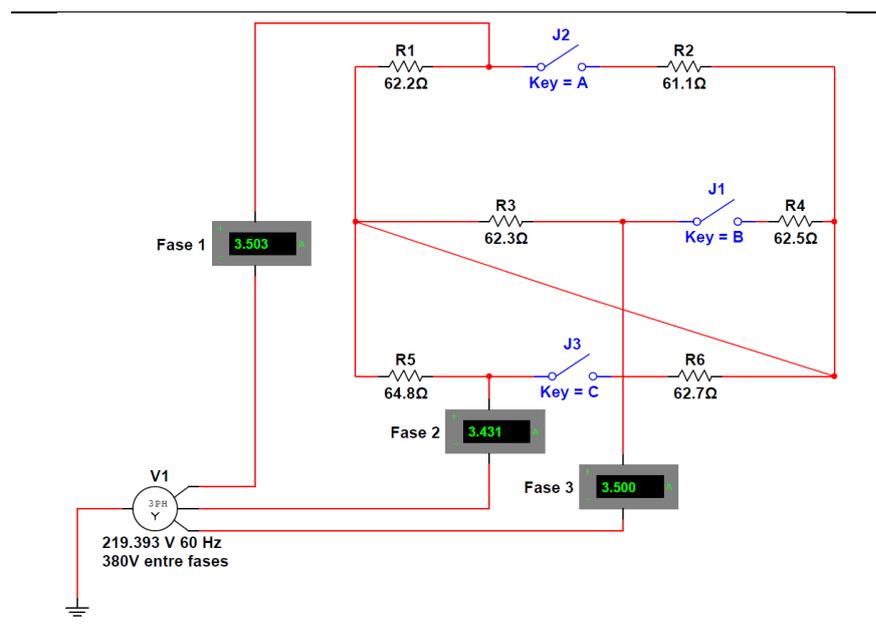
Também no sistema original de abastecimento de combustível foram introduzidos instrumentos de medição e controle, para o monitoramento da vazão de combustível (diesel) e o controle da vazão desejada de óleo lubrificante novo (OLN) ou OLUL que, posteriormente, misturado com o diesel, serão queimados no motor.

**Tabela 3.5: Características do grupo gerador**

Especificações	
Motor	Motor Branco 10CV Diesel
Potência máxima	5,8 kVA
Potência nominal (regime contínuo)	5,2 kVA
Rotação nominal	3000 rpm
Tensão de saída (trifásico)	380 V
Carregador de Bateria	12 V – 8,3 A
Capacidade do Tanque	12,5 litros
Diâmetro x Curso	86 x 70 mm
Cilindrada	0,406 l
Consumo de combustível	< 273 g/kWh

**b) Resistências elétricas:**

Para poder variar a carga aplicada no motor, foram utilizadas seis resistências elétricas. Cada uma com valores entre  $52 \Omega$  e  $60 \Omega$  e todas ligadas ao grupo gerador a 380 V conexão estrela, como se mostra na Figura 3.10.



**Figura 3.10: Circuito de resistências elétricas**

Este circuito elétrico trifásico equilibrado possibilita a variação de carga por meio três disjuntores instalados, desde 50% (2,81 kW aprox.) até 100% (4,14 kW aprox.). Como a potência é aproximadamente igual para cada fase, facilita a análise das grandezas elétricas do gerador.

**c) Analisador de grandezas elétricas:**

Para o registro das grandezas elétricas que serão utilizadas nas resistências elétricas foi adquirido o equipamento SAGA 4500 da empresa Landis+Gyr.

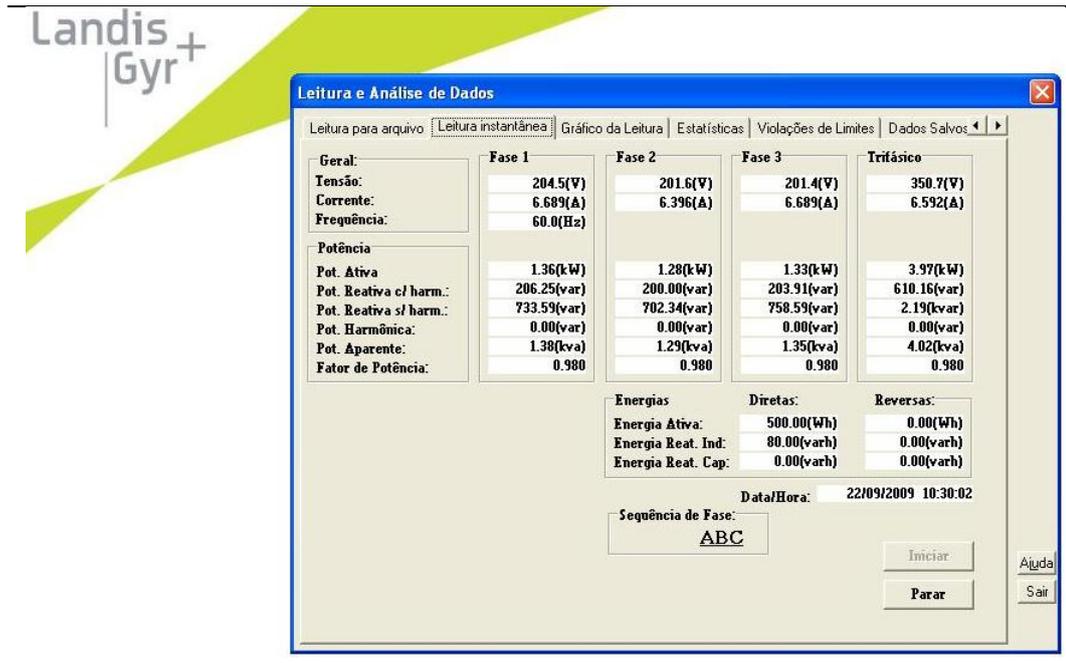


---

**Figura 3.11: SAGA 4500**

Com este analisador é possível avaliar e registrar sistemas elétricos monofásicos ou trifásicos, equilibrados ou não. Com uma exatidão do conjunto (analisador + sensores) de 1% ou 2%.

Todos os valores medidos pelo analisador SAGA 4500 são enviados a um computador onde conjuntamente com seu próprio programa de monitoramento (ver Figura 3.12) é possível visualizar e armazenar em tempo real as grandezas elétricas medidas, e dessa maneira monitor o comportamento do gerador.



**Figura 3.12: Programa de monitoramento do SAGA 4500**

#### d) Medidor de vazão:

Para medir o consumo de diesel foi utilizado o medidor de vazão OVAL M-III Super Micro Flowmate 39 (ver Figura 3.13) este enviará pulsos em mV que serão transformados em unidades de vazão com ajuda do indicador MCT.



**Figura 3.13: Medidor de vazão Flowmate**

A seleção do medidor de vazão foi realizada em função das características físicas do fluido (diesel) e das precisões desejadas na vazão máxima e mínima. Dando como resultado o medidor descrito anteriormente onde suas características principais são apresentadas na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6: Características do medidor de vazão**

Especificações	
Faixa de operação	0,3 – 6 [l/h]
Precisão	±3%
Máxima Pressão operante	0,49 MPa
Material do Rotor	Resina PPS

Como os instrumentos deste tipo são muito sensíveis a impurezas existentes no fluido a ser medido, este medidor somente foi utilizado para determinar a vazão do diesel. Uma vez que o OLUL pode ainda conter pequenas impurezas, este óleo foi introduzido e medido por outro equipamento para que seu funcionamento não fosse afetado por estas impurezas.

Um dos grandes problemas encontrados ao momento de utilizar este medidor foi como evitar as perturbações induzidas pelo combustível que retorna do motor e principalmente devido ao golpe de aríete produzido pela bomba de injeção do motor, é por isso que uma válvula de retenção foi instalada após o medidor de vazão (ver Figura 3.1).

Vários tipos de válvulas foram testados em diversos ensaios, mas como esta válvula deve abrir e fechar numa frequência aproximadamente igual à frequência de injeção do combustível no motor, isto significa que se a rotação nominal do motor é de 3000 rpm o combustível será injetado 25 vezes a cada segundo, este valor significaria que a válvula também deveria abrir e fechar essas 25 vezes a cada segundo, provocando uma rápida deterioração por desgaste na válvula de retenção. Uma solução encontrada foi à utilização de uma pré-câmara com ar para compensar este golpe de aríete.

**e) Indicador MCT:**

Para a visualização e envio dos dados do medidor de fluxo foi utilizado o indicador MCT da empresa Techmeter (ver Figura 3.14).



**Figura 3.14: Indicador MCT**

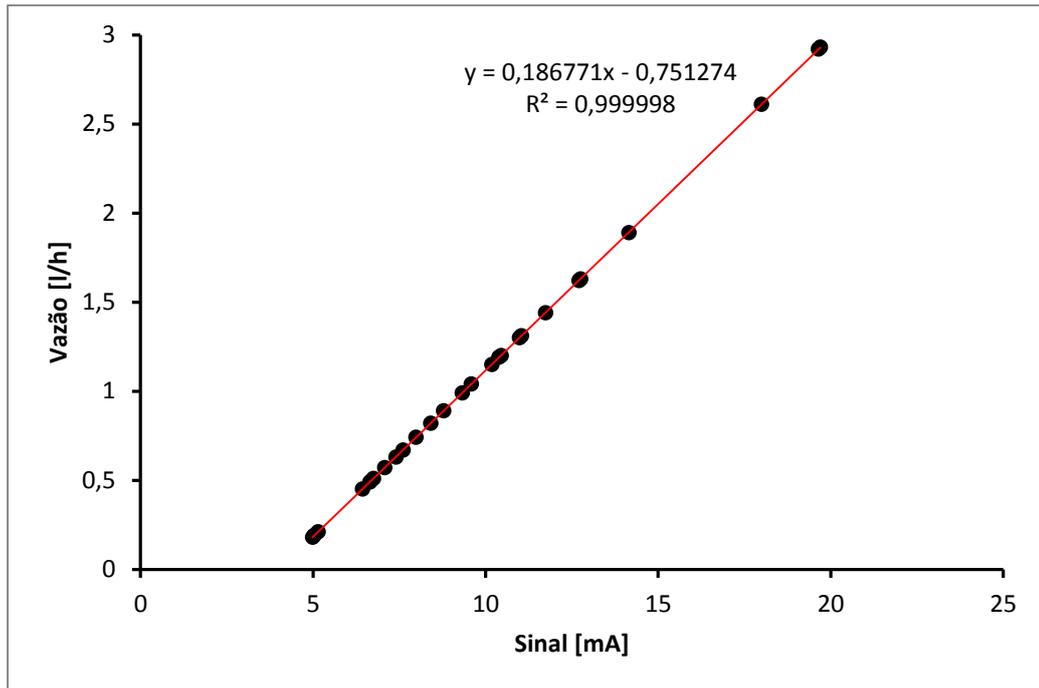
Este indicador ao mesmo tempo em que apresenta a vazão de diesel em tempo real no seu próprio display, envia um sinal analógico em mA ao aquisitor de dados e, logo em seguida, este envia o sinal ao computador.

Características importantes deste instrumento encontram-se na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7: Características do indicador MCT**

Especificações	
Totalizadores	2
Faixa de operação	0 – 3 [l/h]
Volume/pulso	161,0 [ml/pulso]
Saída	4 a 20 [mA]

O sinal em mA do indicador MCT foi registrado através de um sistema de aquisição de dados e convertido em vazão de combustível através de uma curva de calibração (ver Figura) com as vazão conhecidas apresentadas no display do equipamento.



**Figura 3.15: Curva de calibração para a quantificação da vazão de combustível**

**f) Vazão de ar:**

Para um controle detalhado da velocidade do ar que entra no motor foi utilizado o equipamento CTV-200 da empresa KIMO onde suas características principais são apresentadas na Tabela 3.8.

**Tabela 3.8: Características do medidor CTV-200**

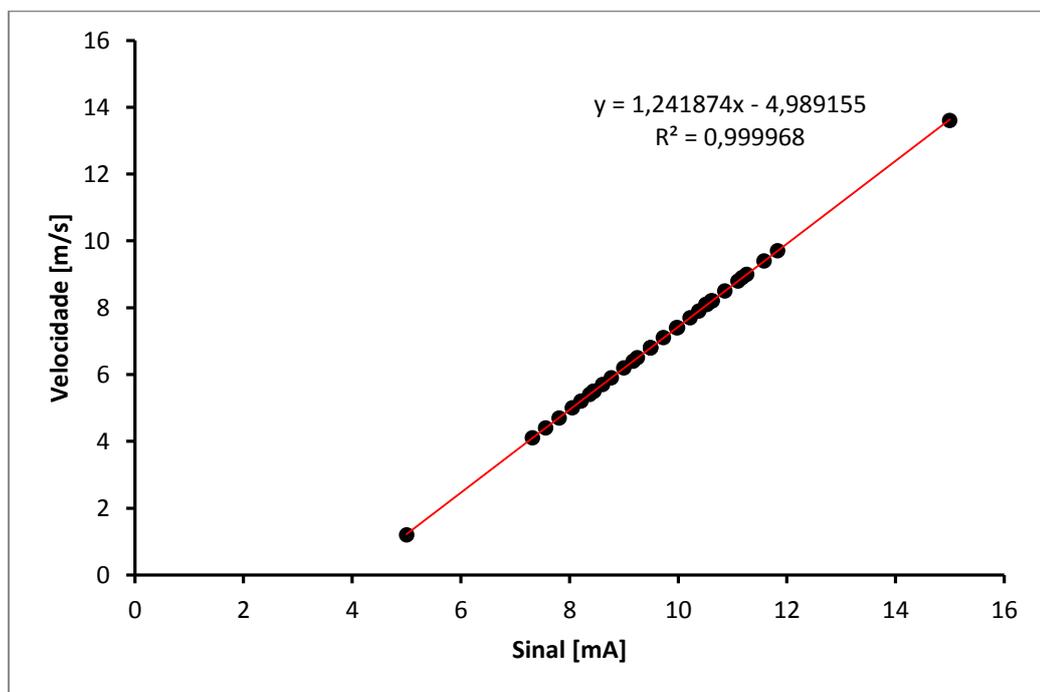
Especificações	
<b>Velocidade do ar</b>	
Faixa de medição	0 – 20 [m/s]
Exatidão	$\pm 3\%$ de leitura $\pm 0,10$ [m/s]
<b>Temperatura</b>	
Faixa de medição	0 - 50 [°C]
Exatidão	$\pm 0,5\%$ de leitura $\pm 0,3$ [°C]

O CTV-200 (ver Figura 3.16) Este equipamento está encarregado de medir a velocidade do ar e a temperatura do mesmo, para posteriormente, com estes dois parâmetros e o diâmetro do tubo onde foi inserida a sonda, se determine a vazão mássica.



**Figura 3.16: Medidor CTV-200**

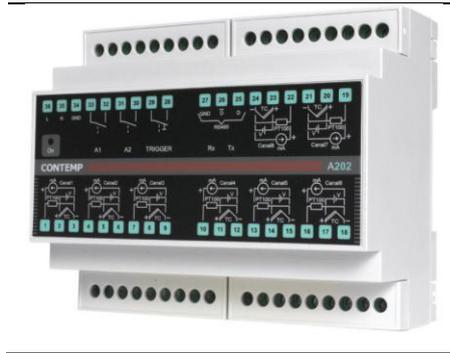
O sinal em mA correspondente a velocidade do ar foi convertida em velocidade (m/s) através de uma curva de calibração (ver Figura) com concentrações conhecidas apresentadas no display do equipamento.



**Figura 3.17: Curva de calibração para a quantificação da velocidade do ar**

**g) Aquisitor de dados:**

Para o registro e monitoramento em um computador das variáveis analógicas enviadas pelo indicador MCT, foi utilizado o aquisitor de dados da empresa COMTEMP modelo A202 (ver Figura 3.18).



**Figura 3.18: Aquisitor de dados**

Para a interface entre o computador e barramento de comunicação do aquisitor foi necessária a utilização do conversor USB-RS485, este permite a comunicação rápida e segura do aquisitor com a porta USB do PC detectado e instalado como uma porta COM nativa.

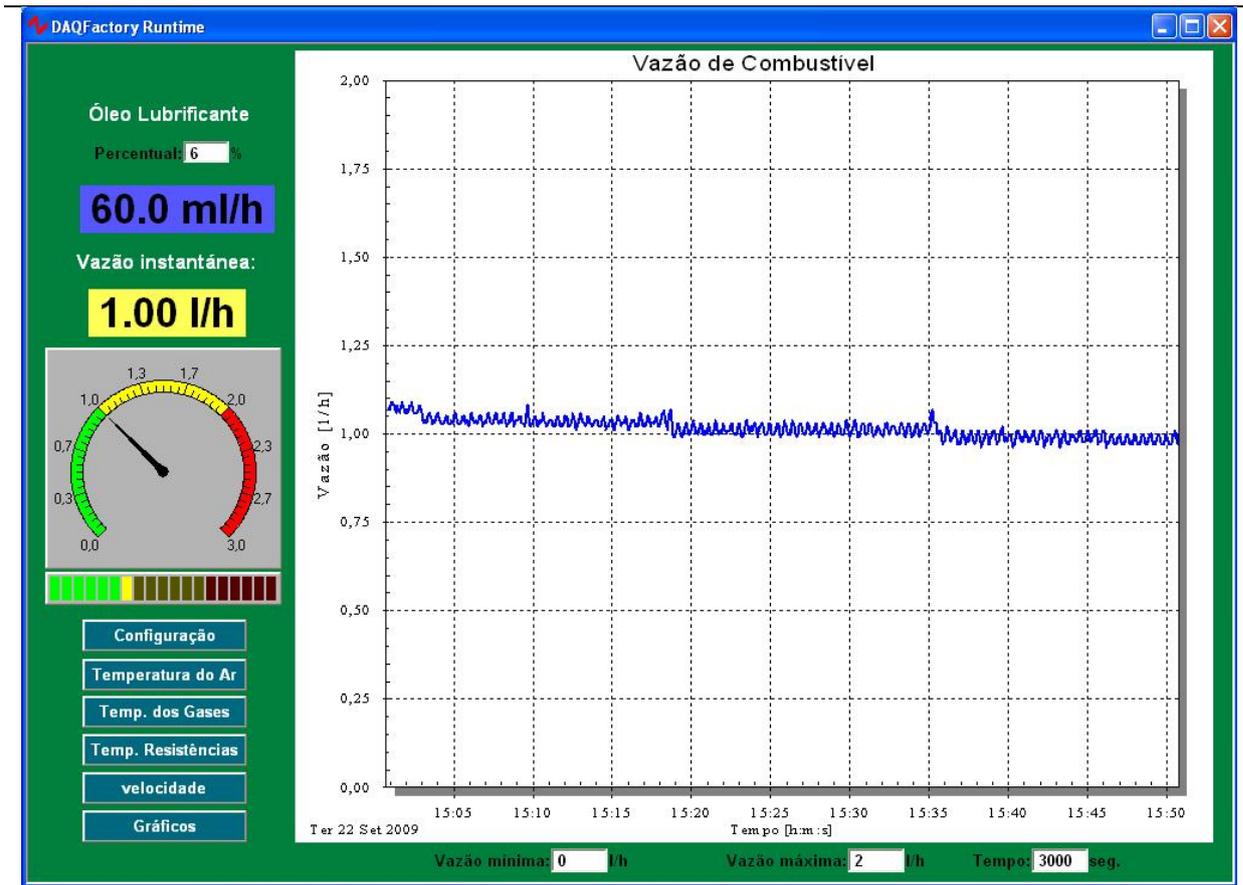
As características principais do aquisitor de dados são apresentadas na Tabela 3.9.

**Tabela 3.9: Características do aquisitor de dados**

Especificações	
Número de entradas	8
Entrada de corrente	0 a 20 [mA]
Exatidão da leitura	$\pm 0,3\%$ F.E. $\pm 1$ dígito a 25°C
Leitura	170 ms / 8 canais
Comunicação	RS-485
Protocolo	Modbus RTU

#### **h) Software de monitoramento e configuração:**

Para a aquisição de dados foi necessária a criação de uma ferramenta computacional de supervisão e controle, ela foi desenvolvida com ajuda do programa DAQFactory 5.73 (AZEOTECH, 2007) versão gratuita. Com esta ferramenta foi possível supervisionar todos os parâmetros desejados: vazão de combustível, temperatura e velocidade do ar, temperatura dos gases e temperatura das resistências.



**Figura 3.19: Software de aquisição de dados**

**i) Bomba de infusão:**

Para realizar a mistura do óleo lubrificante ou OLUL com o diesel, foi utilizada uma bomba de infusão da marca kdScientific (ver Figura 3.20).



**Figura 3.20: Bomba de infusão**

Esta bomba de infusão foi escolhida por suas características para injetar e quantificar a vazão de óleo lubrificante ou OLUL e está localizada próxima a bomba de injeção do motor como mostrado na Figura 3.1.

**Tabela 3.10: Características da bomba de infusão**

Especificações	
Tipo de bomba	Infusão
Máximo número de seringas	Uma
Tamanho da seringa	10 $\mu$ l a 60 ml
Dimensões	23x15x12 cm
Avance por passo	0,529 $\mu$ m (1/2 passo)
Máximo razão de passos	400 passos/s
Mínima razão de passos	1 passo/30 s
Precisão	$\pm < 1\%$

Esta bomba possibilitará a injeção de óleo lubrificante ou OLUL, o qual ainda pode conter pequenas impurezas, devido ao fato de que estas impurezas não envolvem o funcionamento do instrumento.

**j) Analisador de gases:**

Foi utilizado o analisador de gases da empresa MADUR o modelo CMS-7 (ver Figura 3.21) para determinar a composição dos gases de exaustão do motor.



**Figura 3.21: Analisador de gases CMS-7**

O analisador CMS-7 está equipado com seis células eletroquímicas, para medir as concentrações dos gases: O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, NO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>. A concentração de CO<sub>2</sub> é calculada em função do tipo de combustível utilizado. O analisador também esteve equipado para medir a temperatura ambiente e a temperatura do gás analisado (usando termopares). Todos estes valores medidos ou calculados podem ser visualizados na tela do analisador em formato de gráficos e tabelas, ao mesmo tempo pudessem ser salvos num cartão MMC para posteriormente copiados num computador. Outras características são apresentadas na Tabela 3.11.

**Tabela 3.11: Características da bomba de infusão**

Especificações	
Exatidão células eletroquímicas	± 5% do valor medido
Exatidão temperatura do gás	±1,5% rel. ou ±2°C
Exatidão temperatura ambiente	±1°C
Temperatura de operação	10°C – 40°C
Interface	RS232C

A razão principal do porque foi utilizado este tipo de analisador é que ele possibilita a análise contínua de gases com base na média de todos os valores obtidos em tempos programáveis de 2 até 180 segundos.

## **4. COMGAS V1.0**

No momento do desenvolvimento deste projeto foi evidenciada a falta de uma ferramenta computacional, que permitisse a resolução de problemas de combustão de maneira mais simples, aproveitando as vantagens existentes em outros programas.

Como complemento deste trabalho, utilizando métodos numéricos desenvolveu-se uma ferramenta computacional (ComGas v1.0) que permite determinar a composição dos gases no equilíbrio para processos de combustão e gasificação. Isto porque a metodologia de cálculo utilizada no equilíbrio químico para a combustão é semelhante a utilizada na gasificação. Esta ferramenta determinará a composição dos gases com pressão ou volume constante, para todo tipo de combustíveis que possuam na sua composição C, H, O, N, S e cinzas.

### **4.1. INTRODUÇÃO**

Processos que envolvem combustão são objeto de estudo de muitos pesquisadores. Para simular estes processos de forma detalhada, é necessário resolver equações da cinética química cuja resolução no geral é muito complicada. Uma maneira mais fácil de resolver estes problemas é utilizando o equilíbrio químico. A predição da composição dos gases utilizando o equilíbrio químico é um importante passo para a modelação matemática de processos de combustão.

Existem alguns programas gratuitos para resolver problemas que envolvem equilíbrio químico, tais como: STANJAN, CEA, GASEQ, CANTERA e outros. Estes programas apresentam vantagens e desvantagens uma delas são os problemas que apresentam para casos onde envolvem combustíveis como: biomassa, óleo vegetal, biodiesel, gás natural, etc., porque geralmente não contém na sua base de dados a composição desses combustíveis ou é complicada a introdução direta de características conhecidas como PCS e sua análise elementar.

### **4.2. PROGRAMA COMGAS V1.0**

Os modelos matemáticos utilizados no programa ComGas se encontram descritos no artigo (ZARATE, NOGUEIRA *et al.*, 2008) no Anexo A.1. Já seu código fonte se encontra no Anexo A.2

## 4.3. FUNCIONAMENTO

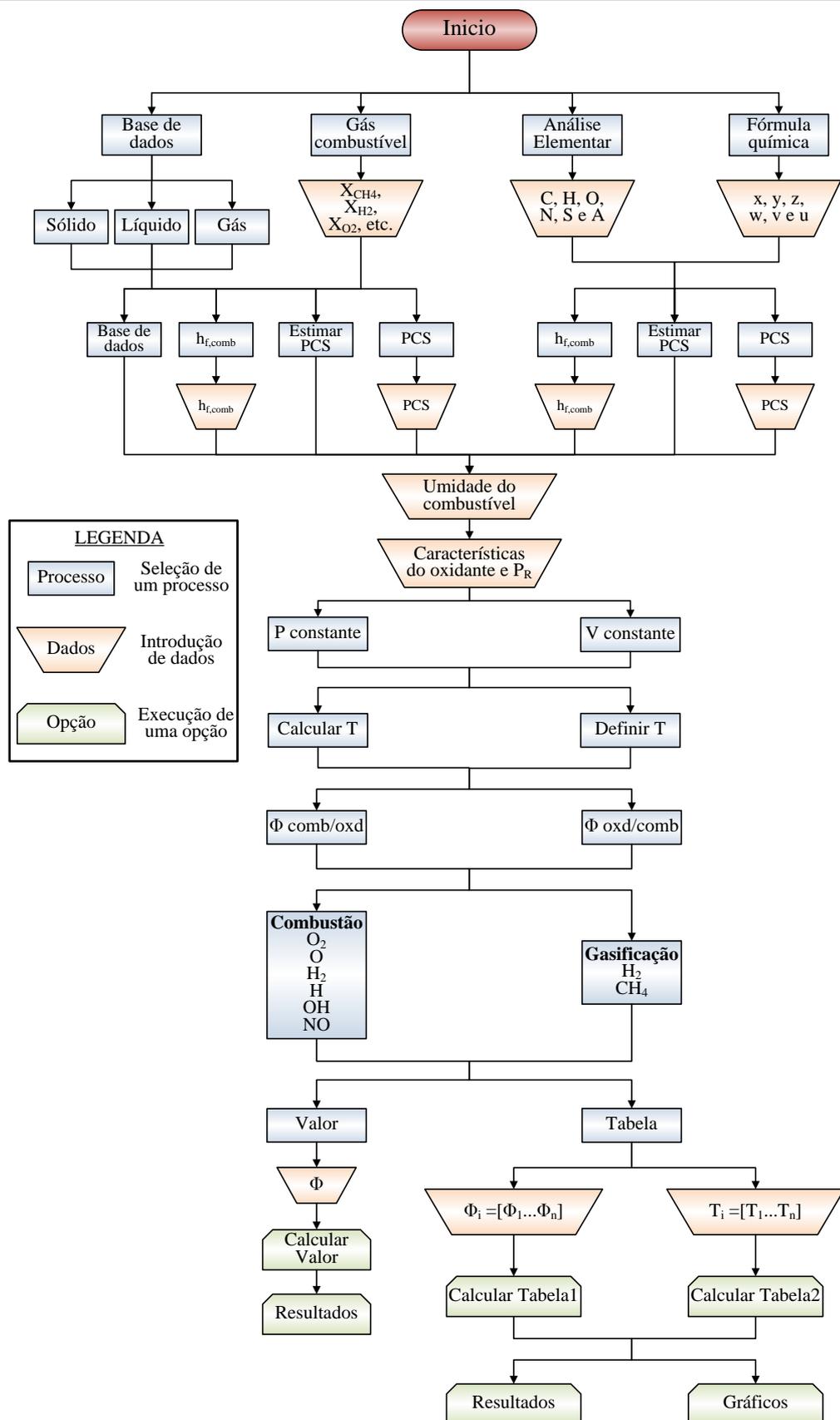
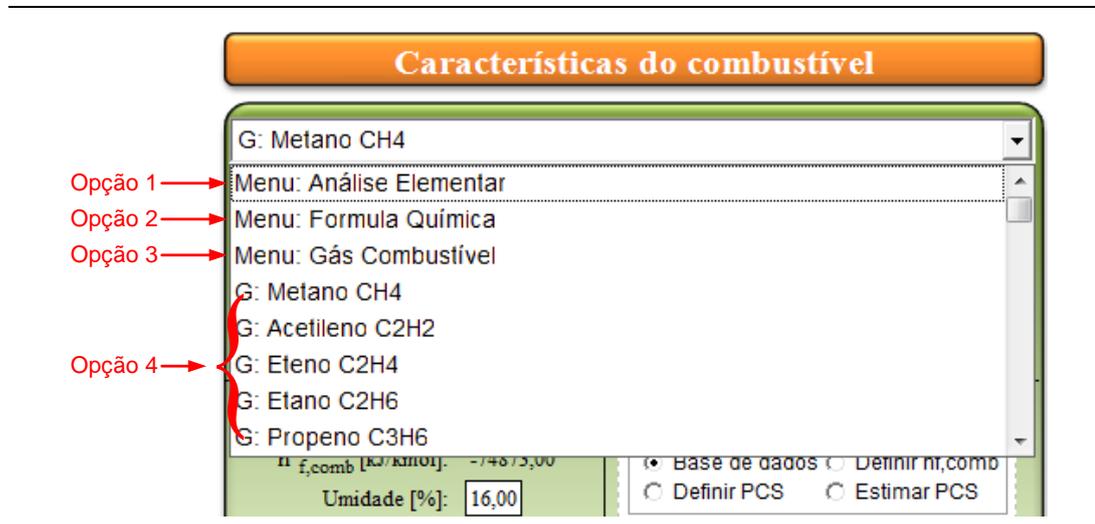


Figura 4.1: Fluxograma de funcionamento do programa ComGas v1.0

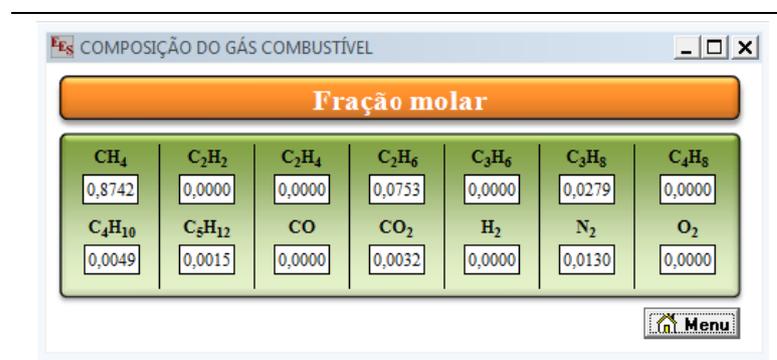
Em função da Figura 4.1, se descreve o funcionamento do programa. Inicialmente é necessário seleccionar a opção desejada para introduzir o combustível, que pode ser de quatro formas (ver Figura 4.2):



**Figura 4.2: Esquema do tratamento de purificação do OLU**

A opção quatro (base de dados) corresponde à seleção do combustível desejado (sólido, líquido ou gás). Definido o combustível o programa permite escolher entre utilizar o PCS existente na base de dados ou definir uma propriedade desejada como: entalpia de formação ou um novo PCS. Caso se desconheça essas propriedades do combustível, é possível escolher a opção estimar PCS para que, em função de sua análise elementar introduzida e utilizando formulas empíricas, se estime o PCS do combustível.

Caso a opção escolhida seja Gás combustível, o programa solicitará a composição do gás em função da fração molar existente de gases já conhecidos (ver Figura 4.3).



**Figura 4.3: Entrada da composição do gás combustível**

Se o combustível é fornecido através da opção Análise Elementar ou Fórmula Química, o programa permite que escolha se será introduzida sua entalpia ou se o PCS será calculado por fórmulas empíricas ou ainda se é definido pelo usuário. Caso seja selecionada a introdução da fórmula química do combustível, visualizar-se a fórmula química do combustível possibilitando a edição da fórmula num quadro (Figura 4.4). Já para o caso que seja selecionado a opção Análise elementar, a área “Análise Elementar” será habilitada para sua edição (ver Figura 4.5).

**Características do combustível**

Menu: Formula Química

**Fórmula Química**  $X_{gás} : 0,0000$  **Gás**

C  H  O  N  S  A

**Análise Elementar [% mássico base seca]**

C  H  O  N  S  A  Tot. 100,00

**Figura 4.4: Combustível: Fórmula química**

**Características do combustível**

Menu: Análise Elementar

**Fórmula Química**  $X_{gás} : 0,0000$  **Gás**

C  H  O  N  S  A

**Análise Elementar [% mássico base seca]**

C  H  O  N  S  A  Tot. 99,99

**Figura 4.5: Combustível: Análise elementar**

Posteriormente, definido o combustível, se procede a introdução da umidade do combustível. Já definidas as características do combustível se definem as características do oxidante como sua composição, temperatura e pressão (ver Figura 4.6).

**Fração molar do oxidante**

O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	He	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	T [K]
<input type="text" value="0,21000"/>	<input type="text" value="0,79000"/>	<input type="text" value="0,00000"/>	<input type="text" value="0,00000"/>	<input type="text" value="0,00000"/>	<input type="text" value="0,00000"/>	<input type="text" value="298,15"/>

**Figura 4.6: Composição do oxidante**

Posteriormente é necessário definir as condições do processo: se o processo será a pressão ou volume constante. Para depois definir se a temperatura dos gases será calculada ou introduzida pelo usuário, selecionando “Calcular” ou “Definir Valor” (ver Figura 4.7).

**Figura 4.7: Menu de propriedades reagentes e produtos**

O programa considera como produtos principais  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , além dos inertes utilizados ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$  ou  $\text{N}_2$ ),  $\text{SO}_2$  e cinzas. O usuário pode definir as espécies secundárias, tendo o cuidado de garantir a existência dessas espécies em função das reações químicas escolhidas, seja para gasificação ou para combustão.

[kJ/kmol]			
<input checked="" type="checkbox"/>	O2	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2\text{O}_2$	$\Delta G_1^0 = 103982$ $K_1 = 0,00243$
<input checked="" type="checkbox"/>	O	$1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}$	$\Delta G_2^0 = 116529$ $K_2 = 0,001175$
<input checked="" type="checkbox"/>	H2	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$\Delta G_3^0 = 131148$ $K_3 = 0,0005043$
<input checked="" type="checkbox"/>	H	$1/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}$	$\Delta G_4^0 = 102214$ $K_4 = 0,002692$
<input checked="" type="checkbox"/>	OH	$1/2\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH}$	$\Delta G_5^0 = 8130$ $K_5 = 0,6246$
<input checked="" type="checkbox"/>	NO	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$\Delta G_6^0 = 128137$ $K_6 = 0,0006003$
<b>Gasificação</b>			
<input type="checkbox"/>	H2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta G_7^0 = \text{????}$ $K_7 = \text{????}$
<input type="checkbox"/>	CH4	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	$\Delta G_8^0 = \text{????}$ $K_8 = \text{????}$

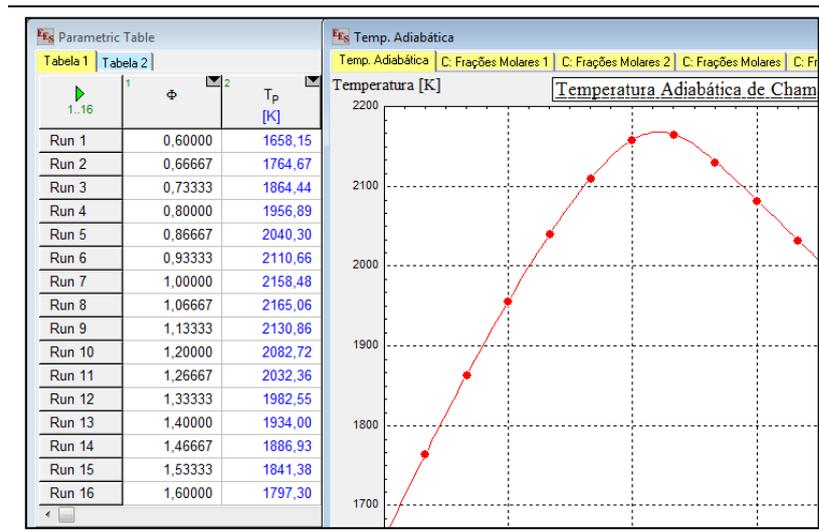
**Figura 4.8: Menu de propriedades reagentes e produtos**

Depois de escolhido o tipo de razão de equivalência utilizado: se será uma relação combustível/oxidante ou oxidante/combustível. Antes de proceder ao cálculo, é necessário definir se o usuário deseja calcular apenas para uma razão de equivalência ou para uma série

de razões de equivalência definidas numa tabela. Para isso é necessário escolher entre a opção valor ou tabela (ver Figura 4.9).

**Figura 4.9: Razão de equivalência**

Se opção escolhida é valor, se introduz o valor da razão de equivalência desejado para posteriormente realizar os cálculos em função desse valor e visualizar seus resultados. Já se a opção escolhida é tabela, os valores da razão de equivalência ou temperatura podem ser introduzidos numa tabela para posteriormente realizar os cálculos em função de cada uma delas e, em seguida, o usuário visualiza os resultados em tabelas ou gráficos (ver Figura 4.10).



**Figura 4.10: Resultados do programa**

#### 4.4. AVALIAÇÃO DO COMGAS V1.0

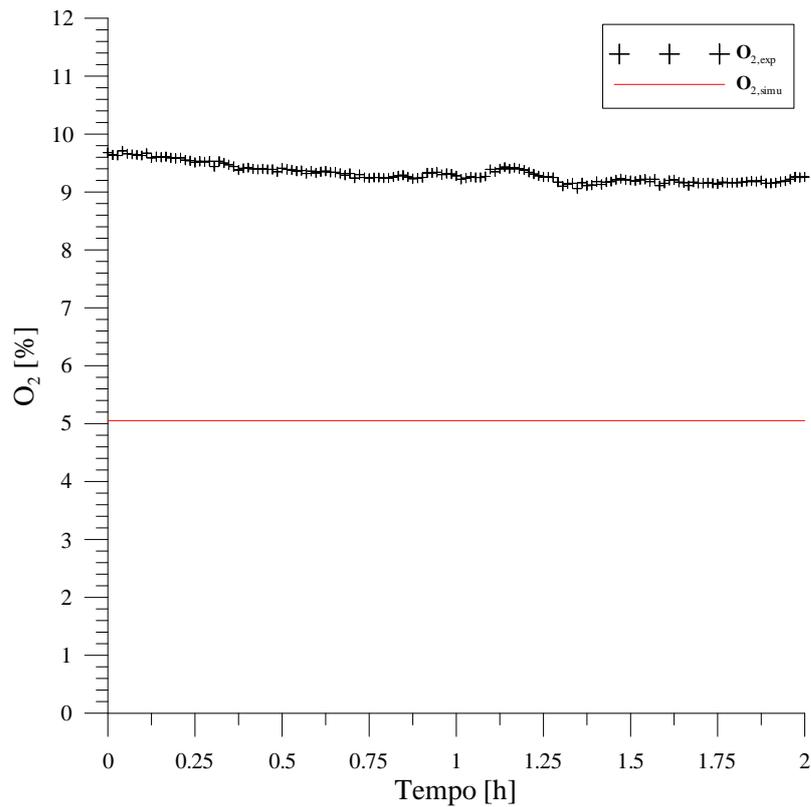
O conhecimento da composição dos gases produzidos durante a combustão em motores diesel é muito importante, especialmente para prever com êxito as emissões dos poluentes.

A simplificação do processo de combustão de diesel pode ser encontrada em diferentes graus na literatura. Uma simplificação comum que reduz significativamente a complexidade dos modelos é ignorar a resolução espacial, ou seja, utilização de modelos 0-D.

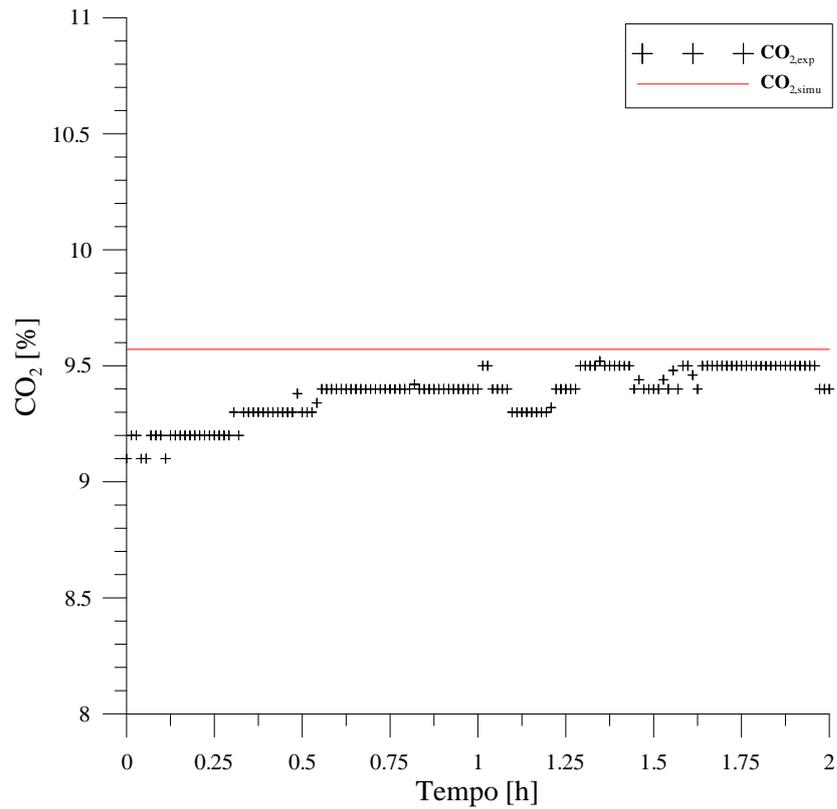
Para avaliar as vantagens do programa ComGas v1.0, o mesmo foi utilizado para simular o processo de combustão do motor diesel analisado nos ensaios experimentais deste

trabalho. O objetivo principal é determinar de forma rápida a formação de poluentes, sem levar em consideração os importantes fenômenos físicos e químicos que acontecem no motor. Comparando os resultados experimentais com os obtidos pelo ComGas. Para este processo foram utilizadas somente as propriedades do diesel (ver Tabela 3.2) e o excesso de ar existente nos gases de exaustão determinado experimentalmente.

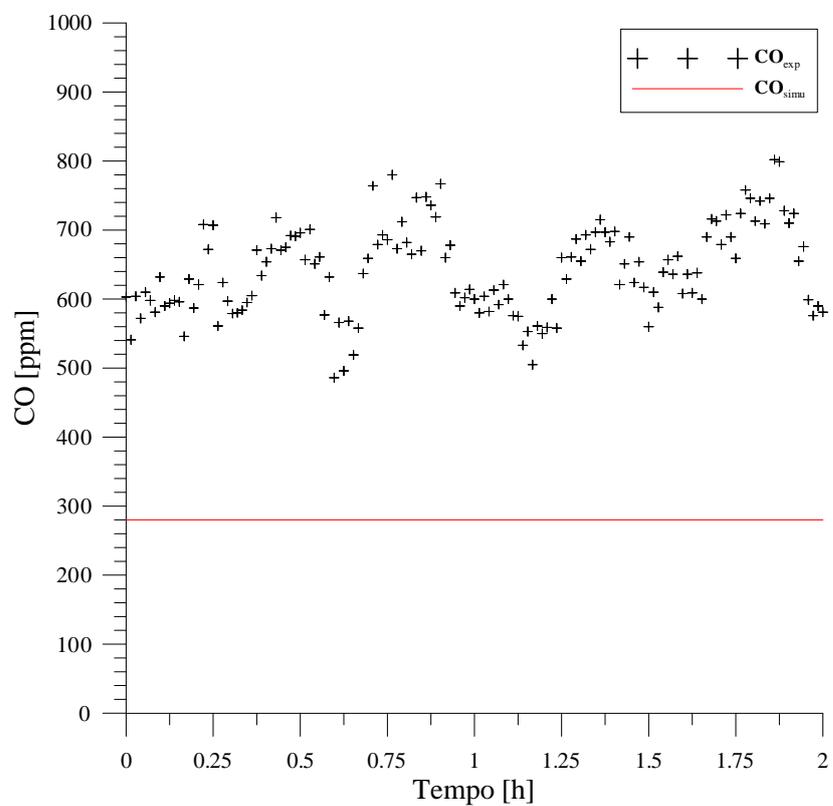
Os resultados obtidos são mostrados a seguir:



**Figura 4.11: Emissões simuladas de O<sub>2</sub> com Diesel para 100% da carga**



**Figura 4.12: Emissões simuladas de CO<sub>2</sub> com Diesel para 100% da carga**



**Figura 4.13: Emissões simuladas de CO com Diesel para 100% da carga**

Observa-se que as predições dos gases CO e O<sub>2</sub> não apresentaram uma boa aproximação em relação aos resultados obtidos experimentalmente. Esse fenômeno é explicável pelo fato de o equilíbrio químico considerar uma combustão completa, na qual todos os reagentes foram convertidos em produtos. Ao contrário da real, em que sempre existe uma parte do combustível que não reage, jogando na atmosfera algumas espécies não reduzidas como: HC, CO, O<sub>2</sub>, entre outras.

Porém, analisando os resultados obtidos para o CO<sub>2</sub>, o programa mostra uma considerável aproximação, o que significaria que o motor diesel estudado teve uma combustão quase completa.

#### **4.5. COMENTÁRIOS**

Depois de verificar os exemplos, é possível perceber as grandes vantagens do programa ComGas v1.0. Especialmente para sua utilização na área acadêmica, por estudantes e professores. Entre suas principais características estão as diversas possibilidades de introdução de dados e obtenção dos resultados, como gráficos ou tabelas. Já sua base de dados com diversos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos é de grande ajuda para realizar diferentes cálculos em processos de combustão e gasificação em que não se tenha as propriedades do combustível analisado.

## 5. RESULTADOS DOS ENSAIOS

Estabeleceu-se, dois tipos de ensaios, um com óleo lubrificante novo (OLN) e outro com óleo lubrificante usado limpo (OLUL). O principal motivo desta sequência é inicialmente verificar os impactos relacionados com os aditivos existentes no OLN (ver Tabela 3.3). Como se trata de um óleo lubrificante novo este não contém partículas metálicas na sua composição como é o caso do OLU, por isso é possível verificar se os aditivos são os responsáveis por gerar os depósitos dos produtos da combustão ao redor do bico injetor como foi mencionado por (TAJIMA, TAKASAKI *et al.*, 2001).

Por outro lado sabe-se que a carbonização é a formação de resíduos de carbono derivados de uma combustão ineficiente, quando o combustível (diesel) não é completamente queimado e parte do carbono não queimado se acumula nos bicos injetores, nas válvulas, pistões e em forma geral na câmara de combustão do motor. O principal sintoma da carbonização no motor é a perda gradativa de potência do motor, e consequente aumento do consumo e emissão de poluentes.

Em função da quantidade de mistura do combustível e de carga fornecida ao grupo gerador, foram realizados cálculos do consumo para os ensaios com OLN e OLUL, os resultados das vazões foram programados na bomba de infusão conforme mostra a Tabela 5.1.

**Tabela 5.1: Vazões programadas na bomba de injeção para o OLN e OLUL**

Concentração	50% da carga	100% da carga
2% OLN e 2% OLUL	21,1 ml/h	27,2 ml/h
4% OLN e 4% OLUL	40 ml/h	52 ml/h
6% OLN e 6% OLUL	60 ml/h	80 ml/h
8% OLN e 8% OLUL	80 ml/h	100 ml/h
10% OLN e 10% OLUL	100 ml/h	-

Em função dos equipamentos e instrumentos de medição descritos no Capítulo 3. Foram coletados os resultados para o consumo específico do motor, potência de energia gerada e emissões de gases para os ensaios com óleo diesel puro e com as concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10% de OLN e OLUL em óleo diesel, com variações de 50 e 100% da carga.

Os primeiros ensaios foram realizados com diesel puro, que será utilizado como referência para posteriores comparações. Depois, foram realizados os ensaios com diesel misturado com 2, 4, 6, 8 e 10% de OLN e OLUL.

## 5.1. ENSAIOS COM ÓLEO LUBRIFICANTE NOVO (OLN)

A seguir são apresentados os resultados obtidos com diesel misturado com 2, 4, 6, 8 e 10% de OLN, para cargas de 50 e 100% onde para cada uma destas misturas foram realizados ensaios de 10 horas. No entanto nos gráficos abaixo são apresentados apenas os dados coletados nas 2 horas nas quais o motor se mostrou mais estável (regime permanente), sendo que este período de tempo era obtido a partir da análise da temperatura dos gases de exaustão. Para 10% de OLU não foram completados os ensaios, porque o motor apresentou diversos problemas, chegando a sua parada. Nos itens posteriores se explicara a causa do problema.

### 5.1.1. Resultados com OLN para 50% da carga

**Emissões de CO<sub>2</sub>:** Na Figura 5.1, são comparadas as emissões de CO<sub>2</sub> do diesel com as diferentes misturas de OLN. Nela percebe-se que para todas as misturas de OLN houve um aumento das emissões de 12,24% para 2%OLN, 18,61% para 4%OLN, 14,67% para 6%OLN e 27,81% para 8%OLN.

**Emissões de CO:** Na Figura 5.2, confrontando as emissões de CO do diesel com as diferentes misturas de OLN, se observa que para todas as misturas de OLN ocorreu uma diminuição das emissões de CO, de 1,41% para 2%OLN, 6,30% para 4%OLN, 11,45% para 6%OLN e 2,86% para 8%OLN.

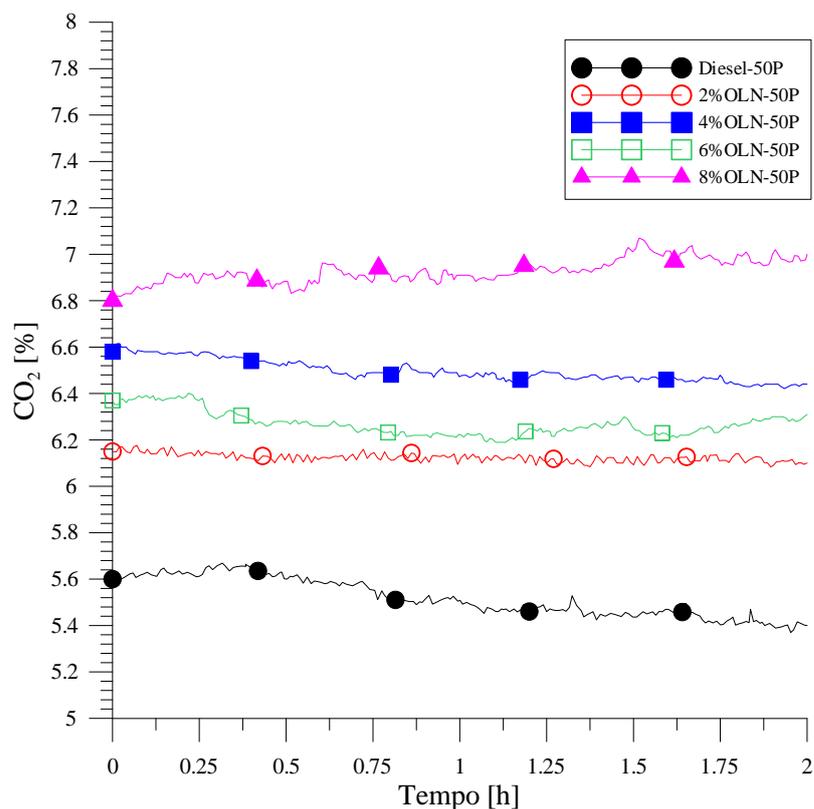
**Emissões de NO<sub>x</sub>:** Na Figura 5.3, comparando as emissões de NO<sub>x</sub> do diesel com as diferentes misturas de OLN, nota-se que para todas as misturas há um aumento das emissões de NO<sub>x</sub>, exceto para a mistura 6%OLN. Os aumentos foram de 10,72% para 2%OLN, 10,68% para 4%OLN e para 8%OLN, de 14,03%. Já para o 6%OLN houve uma diminuição de 1,01%.

**Emissões de O<sub>2</sub>:** Na Figura 5.4, comparando as emissões de O<sub>2</sub> do diesel com as diferentes misturas de OLN, se percebeu que em todas as misturas há uma diminuição das emissões de O<sub>2</sub>, de 7,60% para 2%OLN, 9,61% para 4%OLN, 8,46% para 6%OLN e 14,01% para 8%OLN.

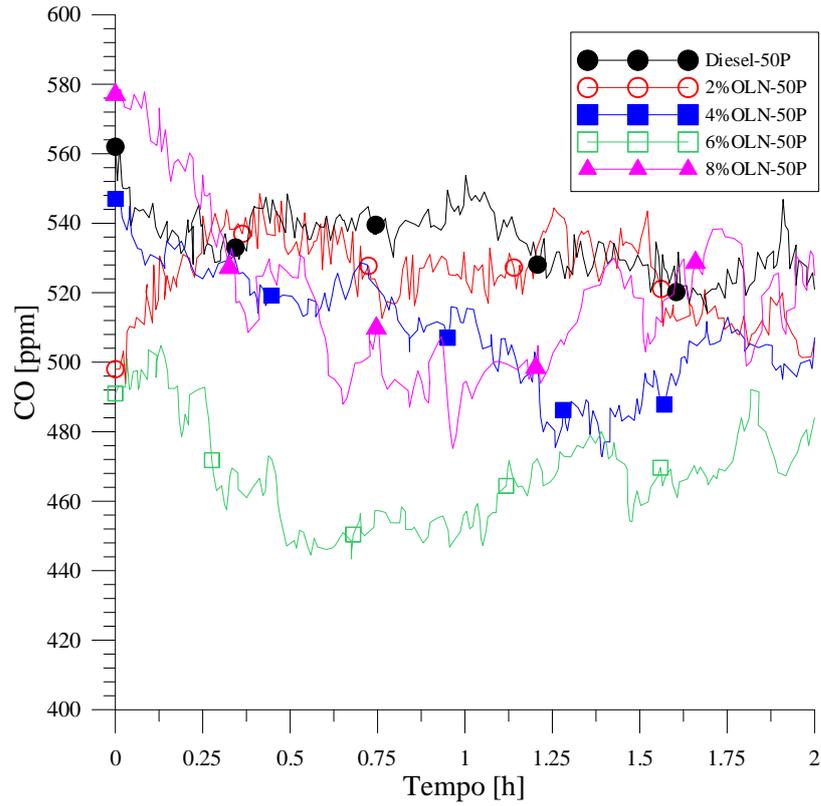
**Temperatura dos gases:** Na Figura 5.5, comparando as temperaturas dos gases do diesel com as diferentes misturas de OLN, se percebeu que para todas as misturas observa-se um aumento da temperatura, de 12,26% para 2%OLN, de 26,45% para 4%OLN, de 16,76% para 6%OLN e de 37,46% para 8%OLN.

**Temperatura do ar:** Na Figura 5.6, comparando a temperatura ambiente do ensaio com diesel e com o das diferentes misturas de OLN, se percebeu que não há grandes mudanças climáticas. Para criar condições diferentes em cada ensaio, a variação máxima de temperatura foi de 6,49°C equivalente a 23,12%. Como os ensaios foram realizados a partir das 08:00 horas até as 18:00 horas é comum o registro de variações de temperatura atribuídas às condições climáticas e ao percurso aparente do sol ao longo do dia.

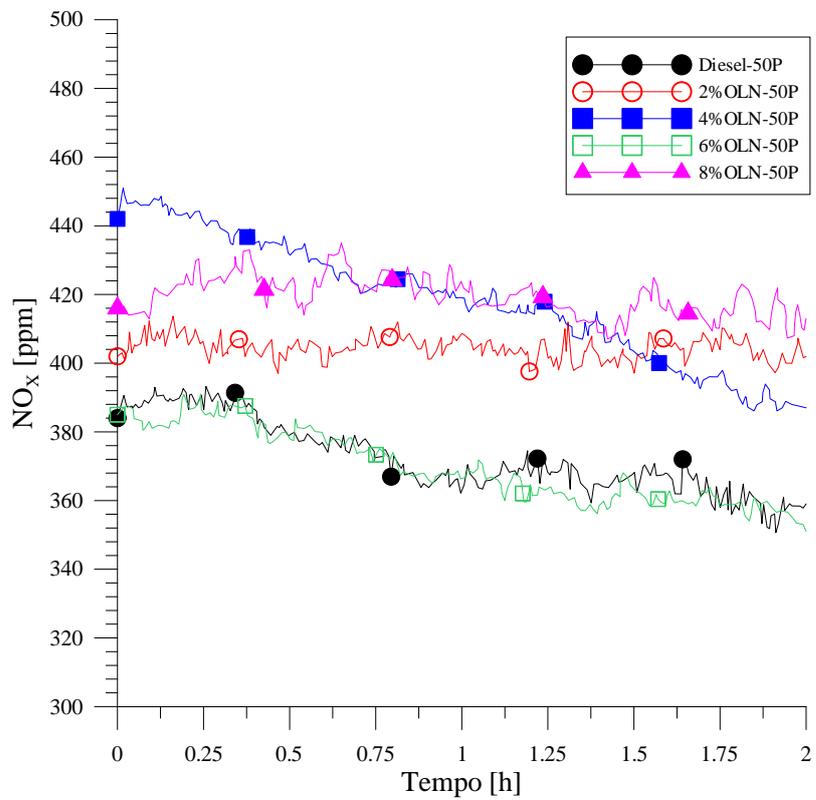
**Consumo específico de combustível:** Na Figura 5.7, comparando o consumo específico do diesel com as diferentes misturas de OLN, se percebeu que para todas as misturas regista-se uma diminuição do consumo específico, de 3,60% para 2%OLN, de 3,66% para 4%OLN, de 6,34% para 6%OLN e de 6,18% para 8%OLN.



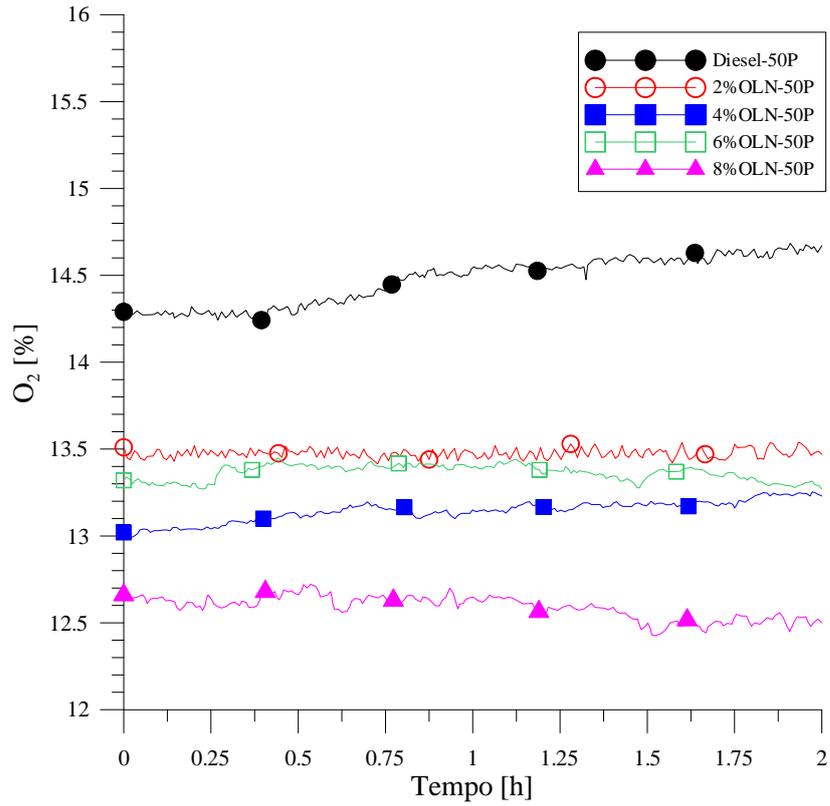
**Figura 5.1: Emissões de CO<sub>2</sub> com OLN para 50% da carga**



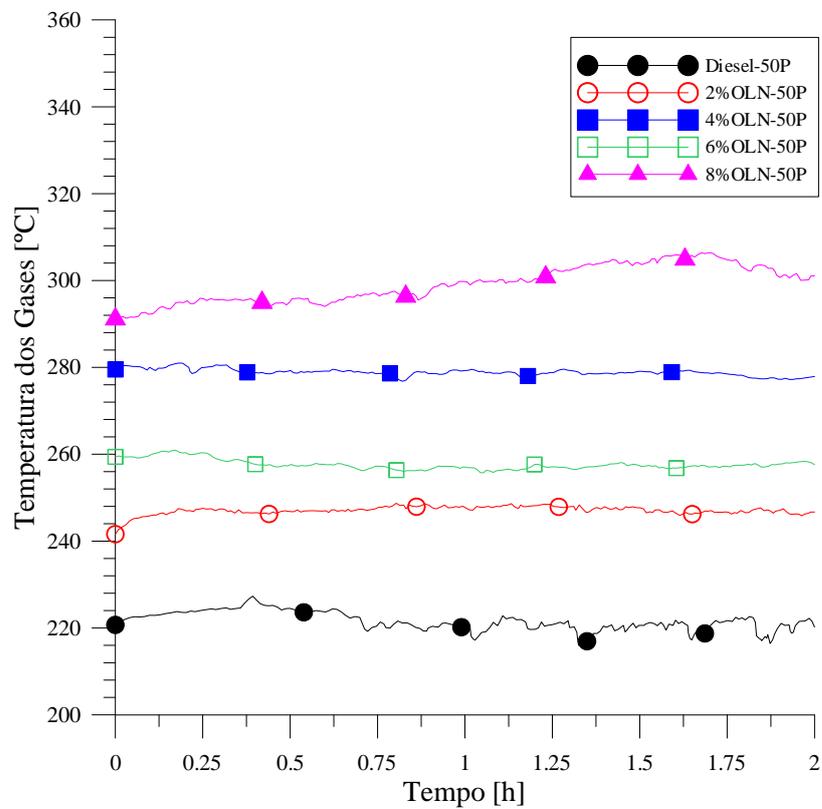
**Figura 5.2: Emissões de CO com OLN para 50% da carga**



**Figura 5.3: Emissões de NO<sub>x</sub> com OLN para 50% da carga**



**Figura 5.4: Emissões de  $O_2$  com OLN para 50% da carga**



**Figura 5.5: Temperatura dos gases com OLN para 50% da carga**

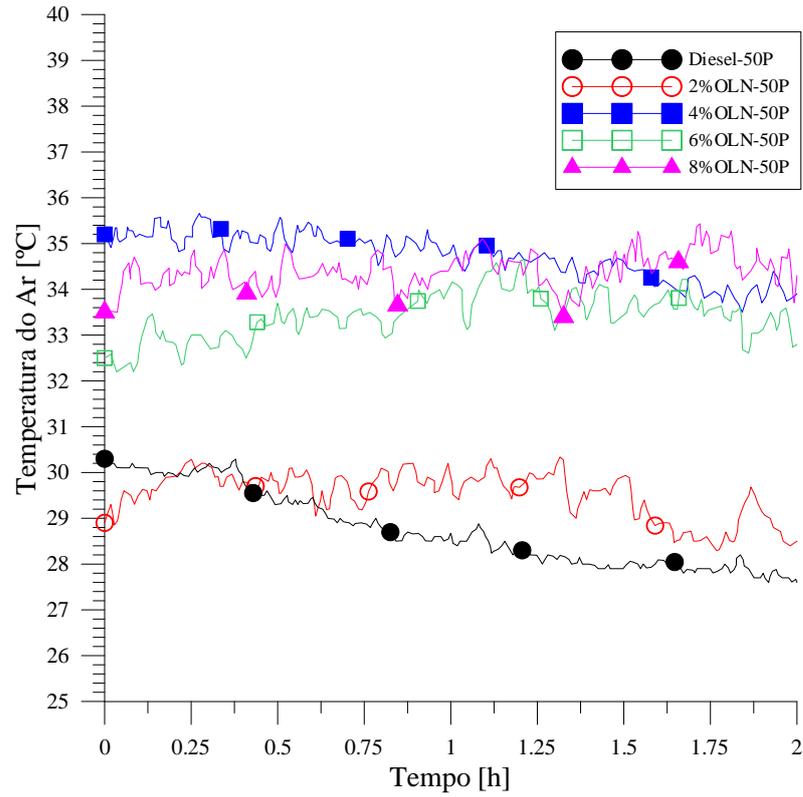


Figura 5.6: Temperatura do ar com OLN para 50% da carga

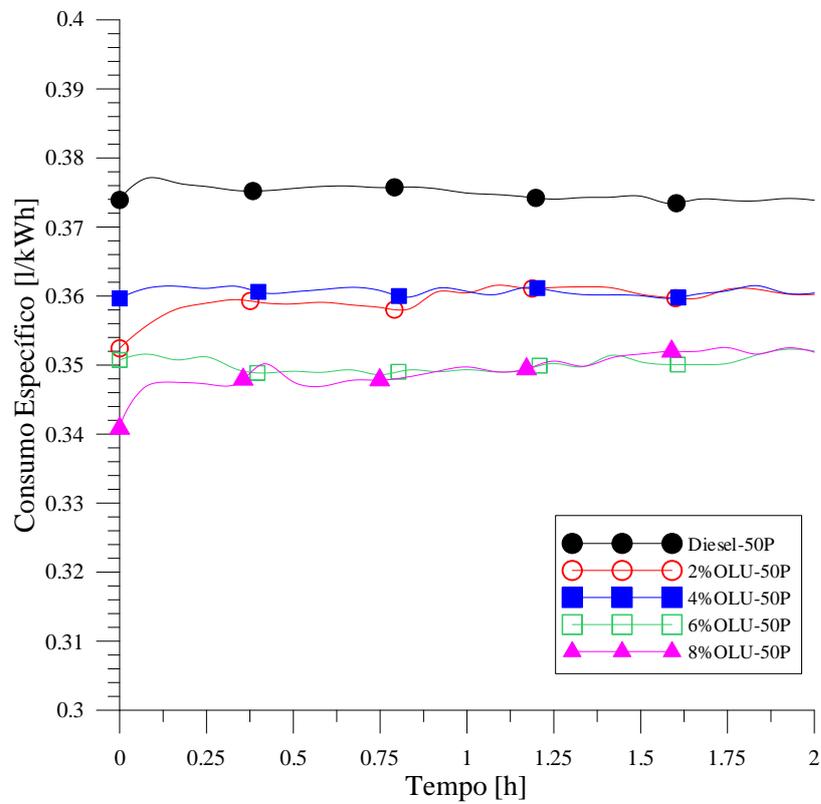


Figura 5.7: Consumo específico de combustível com OLN para 50% da carga

### **5.1.2. Resultados com OLN para 100% da carga**

A seguir são apresentados os resultados obtidos para 100% da carga. Porém como o motor começou a apresentar problemas com misturas de 8%OLN, se optou por não realizar ensaios com 8%OLN. Esta situação só foi evidenciada para 100% da carga.

**Emissões de CO<sub>2</sub>:** Da mesma forma que para 50% da carga, a Figura 5.8, representa, os resultados para 100% da carga. Todas as emissões de CO<sub>2</sub> para as diferentes misturas aumentaram da seguinte maneira: 2,76% para 2%OLN, 12,85% para 4%OLN e 9,88% para 6%OLN.

**Emissões de CO:** A Figura 5.9 para 100% da carga mostra um grande aumento das emissões de CO de 17,49% para 2%OLN, 183,66% para 4%OLN, 99,95% para 6%OLN e 211,85% para 8%OLN.

**Emissões de NO<sub>x</sub>:** Ao contrario do funcionamento com 50% da carga, na Figura 5.10 demonstra-se que, para 100% da carga, todas as emissões de NO<sub>x</sub> para as diferentes misturas diminuem da seguinte maneira: 21,14% para 2%OLN, 7,14% para 4%OLN e 10,83% para 6%OLN.

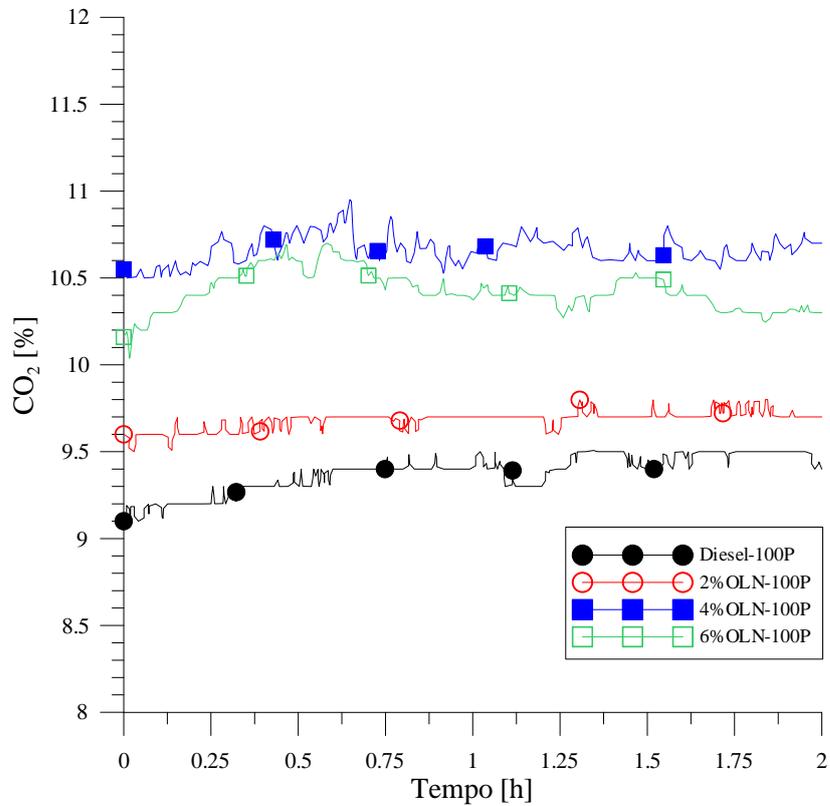
**Emissões de O<sub>2</sub>:** Similar aos resultados obtidos para 50% da carga, a Figura 5.11 mostra que para 100% da carga todas as emissões de O<sub>2</sub> também diminuiram da seguinte forma: 2,75% para 2%OLN, 15,85% para 4%OLN e 10,81% para 6%OLN.

**Temperatura dos gases:** A Figura 5.12 demonstra que o evidente aumento da temperatura dos gases para 100% da carga de 0,53% para 2%OLN, 12,49% para 4%OLN e 12,13% para 6%OLN. Como nas situações anteriores para 8%OLN o motor começou a apresentar problemas dando resultados com flutuações muito evidentes, dessa forma impossibilitou sua análise.

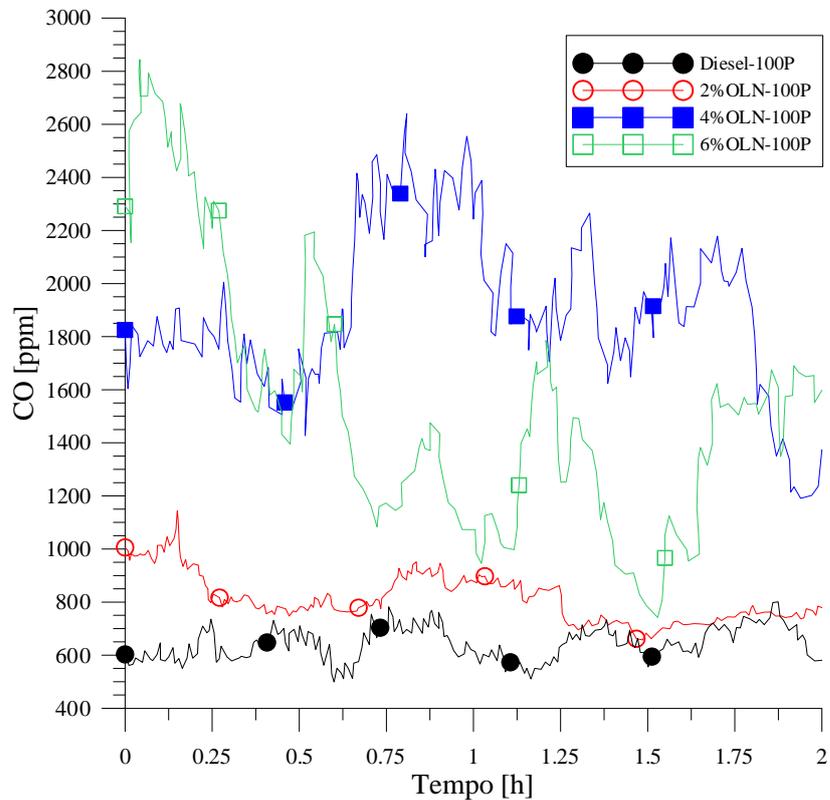
**Temperatura do ar:** A Figura 5.13 mostra uma variação máxima de temperatura no ambiente de 2,84°C equivalente a 8,95%. Como anteriormente foi descrito, o ensaio era realizado a partir das 08:00 horas e até as 18:00 horas, e apresentou nos resultados variações de temperatura devido as condições climáticas e ao percurso aparente do sol ao longo do dia.

**Consumo específico de combustível:** Na Figura 5.14, comparando o consumo específico do diesel com as diferentes misturas de OLN, se percebeu que para todas as misturas não houve uma grande diminuição do consumo específico de combustível como

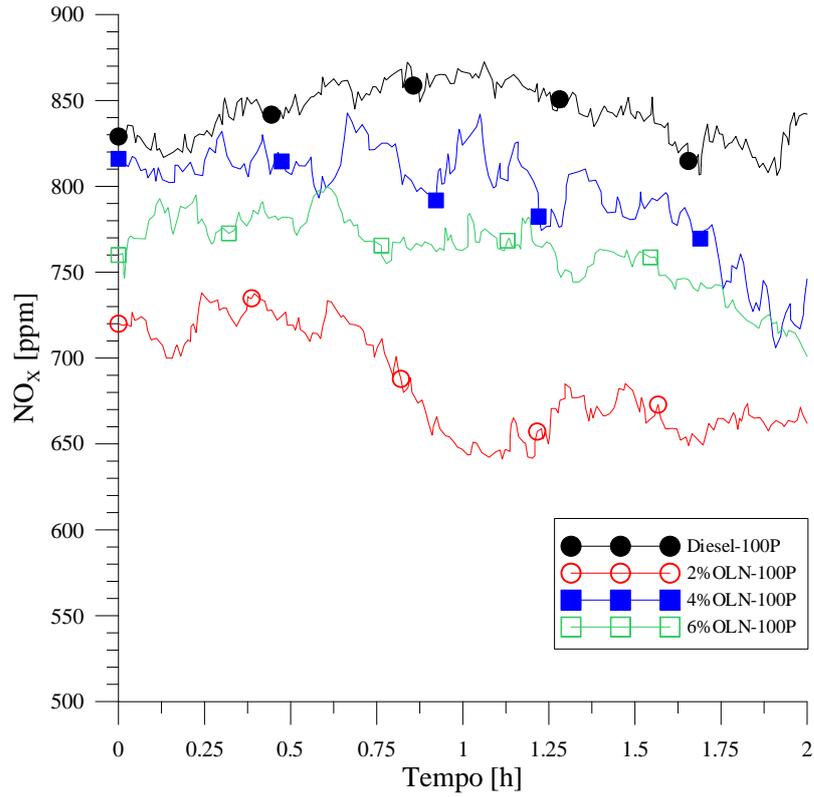
aconteceu com 50% da carga. A redução do consumo específico nesta ocasião foi de 0,78% para 2%OLN, 0,79% para 4%OLN e 1,26% para 6%OLN.



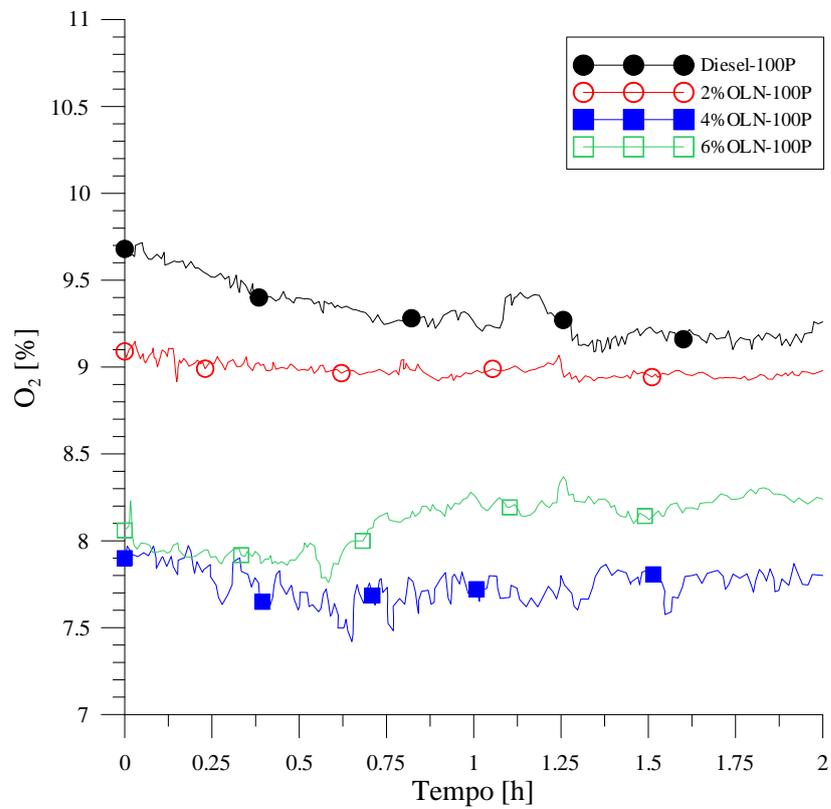
**Figura 5.8: Emissões de CO<sub>2</sub> com OLN para 100% da carga**



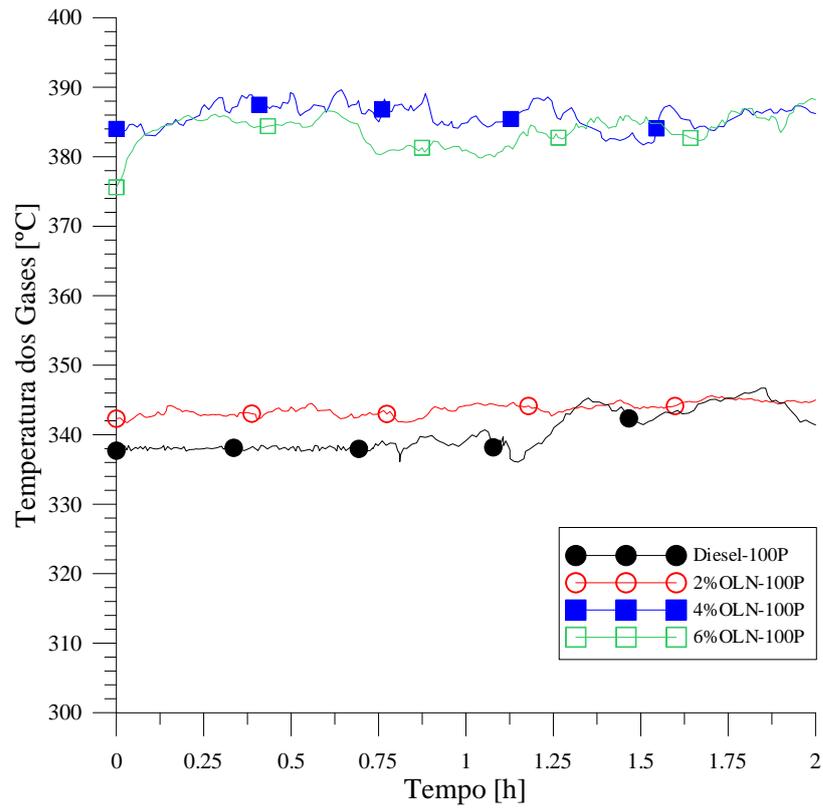
**Figura 5.9: Emissões de CO com OLN para 100% da carga**



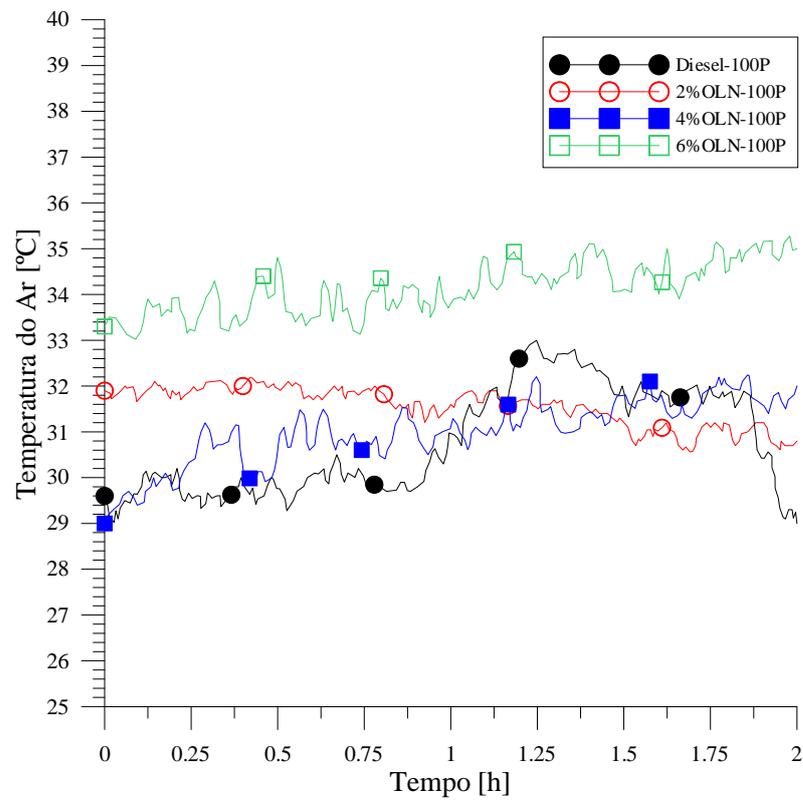
**Figura 5.10: Emissões de NO<sub>x</sub> com OLN para 100% da carga**



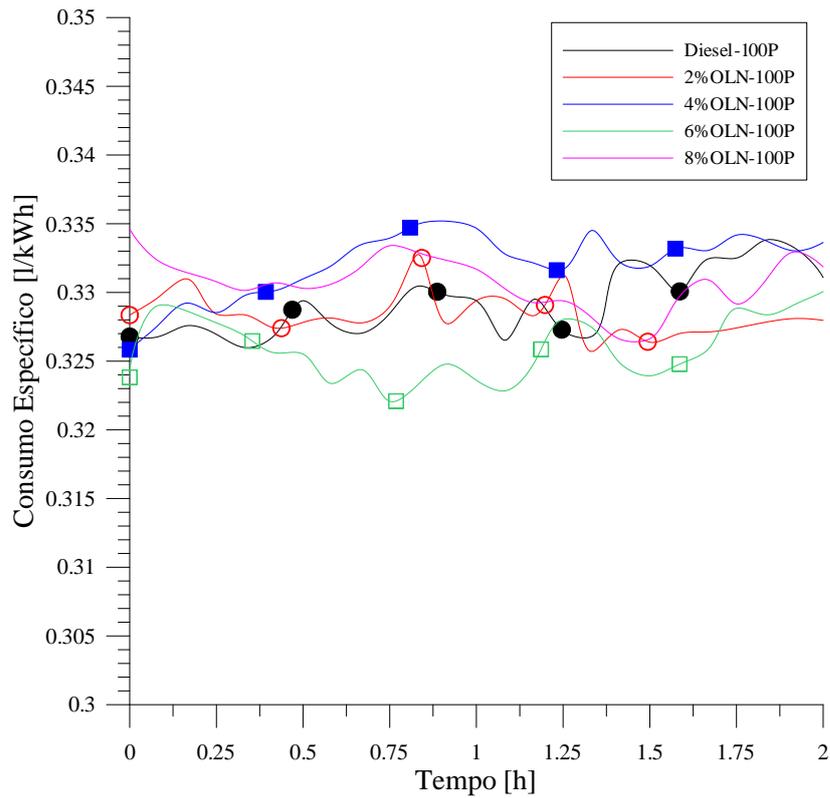
**Figura 5.11: Emissões de O<sub>2</sub> com OLN para 100% da carga**



**Figura 5.12: Temperatura dos gases com OLN para 100% da carga**



**Figura 5.13: Temperatura do ar com OLN para 100% da carga**



**Figura 5.14: Consumo específico de combustível com OLN para 100% da carga**

### 5.1.3. Incerteza na medição

Porque não foi possível obter dos respectivos fabricantes dos instrumentos de medição todas as especificações necessárias para determinar uma incerteza combinada, se realizou o cálculo da incerteza baseada em meios estatísticos. Em função das normas encontradas em (INMETRO, 1998) foi utilizada a Eq.(5.1).

$$U = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (X_k - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad 5.1$$

Onde:

$U$ : Incerteza de medição

$X_k$ : Resultado da medição atual

$\bar{X}$ : Média aritmética das medições

$n$ : Número de medições

$k$ : Índice da medição atual

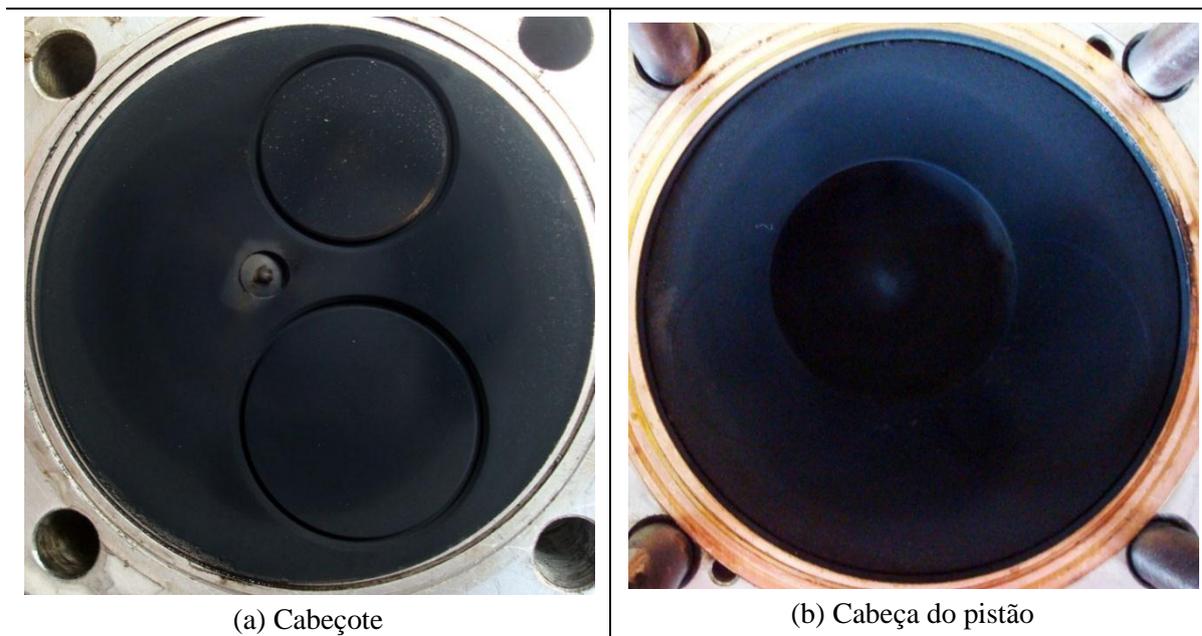
Os resultados obtidos para o OLN são mostrados na Tabela 5.2:

**Tabela 5.2: Incertezas de medição para o OLN**

	Diesel		2%OLN		4%OLN		6%OLN		8%OLN
	50%	100%	50%	100%	50%	100%	50%	100%	50%
O <sub>2</sub>	0,04	0,08	0,03	0,03	0,03	0,07	0,04	0,05	0,06
CO <sub>2</sub>	0,03	0,07	0,02	0,04	0,02	0,06	0,03	0,07	0,04
CO	8,21	64,82	11,37	63,73	10,48	287,65	8,61	295,65	13,75
NO <sub>x</sub>	4,76	16,45	3,35	11,08	10,90	32,04	3,95	19,69	4,31
Temp. do ar	0,27	0,86	0,57	0,38	0,37	0,38	0,42	0,39	0,41
Temp. dos gases	1,57	2,62	0,69	0,60	0,63	1,71	0,56	2,03	2,19
Cons. específico	0,0059	0,0004	0,0206	0,0025	0,0049	0,0006	0,0171	0,0015	0,0038

#### 5.1.4. Avaliação da câmara de combustão

Para avaliação dos impactos sofridos pelo motor, este foi desmontado depois de finalizado cada ensaio e foram registradas as imagens da câmara de combustão para análises posteriores. Depois de registradas as imagens, era realizada a limpeza e manutenção do motor. A seguir são apresentadas as imagens registradas dos elementos que compõem a câmara de combustão para os ensaios com diesel, 2, 4 e 10% de OLU



**Figura 5.15: Câmara de combustão após ensaio com diesel puro para 100% da carga**



(a) Cabeçote



(b) Cabeça do pistão

**Figura 5.16: Câmara de combustão após ensaio com 2%OLN para 100% da carga**

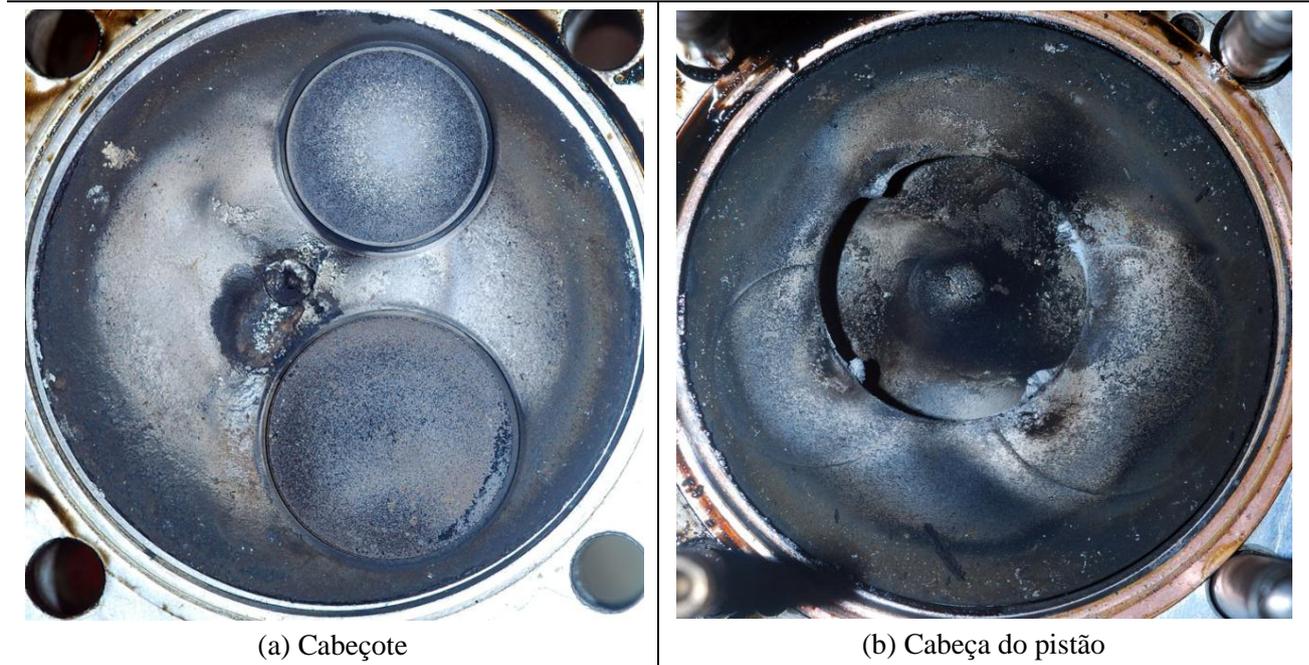


(a) Cabeçote



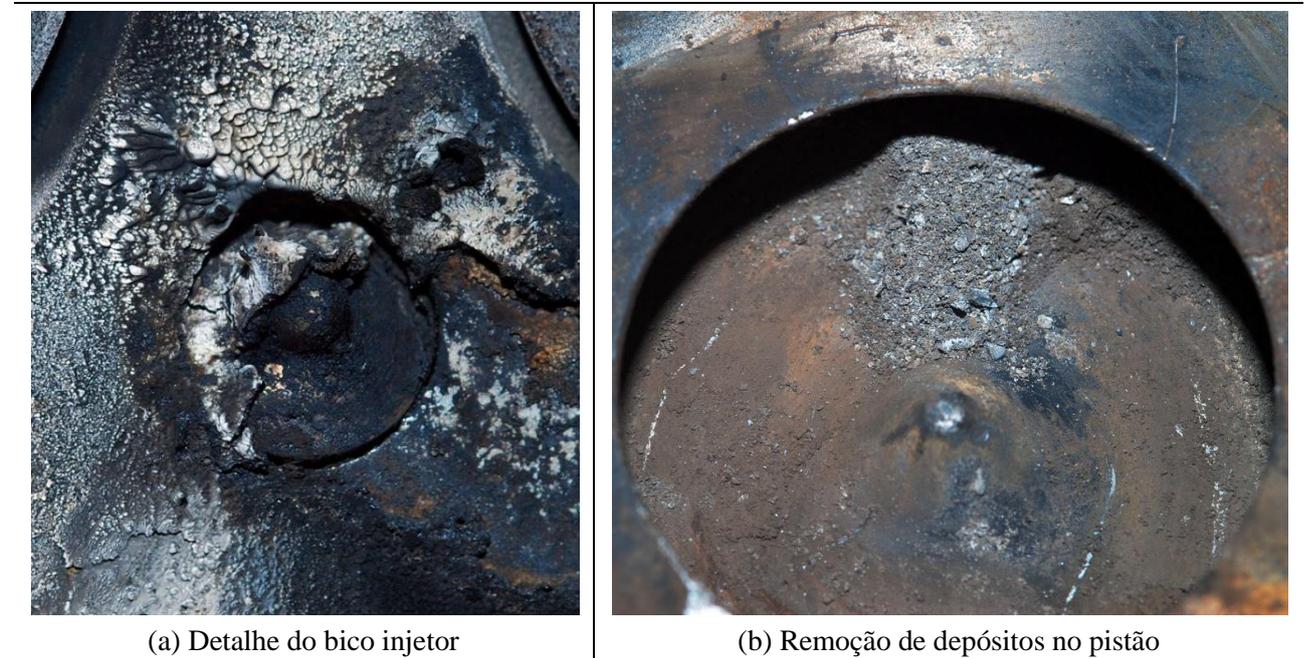
(b) Cabeça do pistão

**Figura 5.17: Câmara de combustão após ensaio com 4%OLN para 100% da carga**

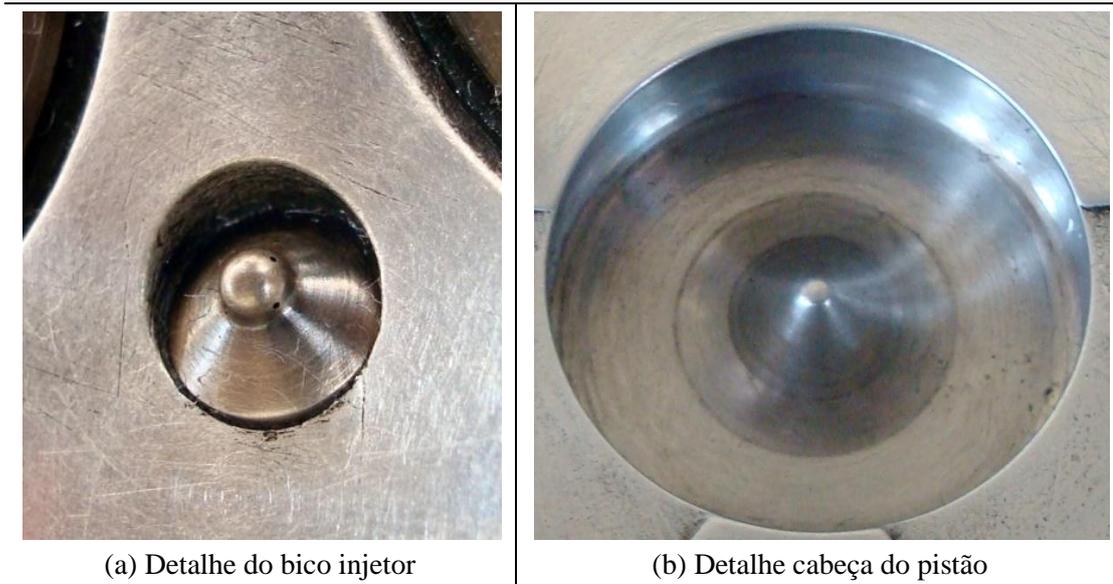


**Figura 5.18: Câmara de combustão após ensaio com 10%OLN para 100% da carga**

O desligamento do motor foi inevitável para 10% de OLN. As imagens registradas da câmara de combustão para esta mistura encontram-se na Figura 5.18 e na Figura 5.19. As fotografias registradas antes do ensaio realizado com 10% de OLN estão na Figura 5.20.



**Figura 5.19: Detalhes da acumulação de depósitos na câmara de combustão após ensaio com 10% de OLN para 100% da carga**



**Figura 5.20: Detalhes da câmara de combustão antes do início dos ensaios**

#### **5.1.5. Comentários dos ensaios com OLN**

Observando os resultados com OLN para 50% da carga, mostra que para o  $\text{CO}_2$  há um aumento gradual em função do aumento da quantidade de OLN introduzido (ver Figura 5.1). O mesmo comportamento é evidenciado na temperatura dos gases (ver Figura 5.5). Já as emissões de CO e  $\text{O}_2$  (Figura 5.2 e Figura 5.4) diminuem gradualmente em função do aumento da mistura.

Analisando esses quatro fatores se observa que, como o OLN tem um maior PCI comparado com o do diesel, há um aumento da temperatura consumindo mais oxigênio e provocando uma diminuição de CO, que devido a sua oxidação, gera um aumento do  $\text{CO}_2$ . Todo este processo é intensificado em função do aumento da mistura, já que maior quantidade de OLN é queimada.

O  $\text{NO}_x$  em forma geral esta designado como a soma de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ). Em processos de combustão devido às altas temperaturas na saída dos gases as quantidades de NO formadas são muito maiores que as de  $\text{NO}_2$ .

De maneira simplificada os mecanismos de formação do  $\text{NO}_x$  estão em função da temperatura e da quantidade existente de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ . Em função desse conceito é possível evidenciar que para 50% da carga houve um aumento da temperatura e uma diminuição de  $\text{O}_2$ . Dando como resultado um aumento de  $\text{NO}_x$  em função do aumento da mistura (ver Figura 5.3). Por outro lado, já que o OLN apresenta um poder calorífico maior, é evidente que é

necessário uma menor quantidade de combustível para se atingir a potência desejada. Dessa maneira o consumo específico diminui em função do aumento da mistura (ver Figura 5.7).

Já para 100% da carga com OLN, teve-se um aumento gradual do  $\text{CO}_2$  em função do aumento de OLN introduzido (ver Figura 5.8). Comportamento similar é evidenciado na temperatura dos gases (ver Figura 5.12). Já o  $\text{O}_2$  (Figura 5.11) diminui gradualmente em função do aumento da mistura.

Analisando o comportamento desses três fatores se verifica que o com 100% da carga apresenta um comportamento similar ao de 50%. Mas a grande diferença se encontra no aumento excessivo e comportamento oscilatório do CO (ver Figura 5.9). É muito provável que esse comportamento esteja ligado ao tipo de óleo lubrificante utilizado. O OLN utilizado é um óleo mineral multiviscoso que contém grandes quantidades de compostos de carbono mineral, que provocam a formação de resíduos de carbono derivados de uma combustão ineficiente especialmente ao redor do bico injetor.

Em resumo, devido ao aumento da quantidade de OLN existe uma maior acumulação de depósitos, provocando uma atomização não adequada que gera um atraso na ignição do combustível e aumenta o tempo de residência sendo este não adequado para uma combustão completa, dessa maneira se forma uma quantidade excessiva de CO. Por outro lado por mais que se tenha detectado um aumento da temperatura e uma diminuição de  $\text{O}_2$ , se evidenciou nos ensaios uma diminuição de  $\text{NO}_x$  em função do aumento da mistura, este comportamento é devido aos mesmos fenômenos anteriormente descritos para CO.

Novamente é evidente que devido ao poder calorífico do OLN é necessária uma menor quantidade de combustível para se atingir a potência desejada. Dessa maneira o consumo específico diminui em função do aumento da mistura (ver Figura 5.14), mas numa proporção muito menor que a encontrada para 50% da carga provavelmente devido ao ineficiente processo de combustão.

A Figura 5.15 mostra a imagem do cabeçote e cabeça do pistão após ensaio com diesel. Nela se observa que existe acumulação de depósitos. Já para 2% OLN (Figura 5.16) se observa a aparição de zonas brancas ao redor do bico injetor, que provavelmente estão relacionadas com o aumento da temperatura e composição dos aditivos existentes. Também de igual maneira que com o diesel, existe pouca acumulação de depósitos ao redor do bico injetor, mas para 4% OLN (Figura 5.17) se verifica que as zonas brancas ficam mais evidentes e que existe

um aumento de depósitos no bico injetor, mas ainda não se evidenciou problemas no desempenho do motor. Finalmente para 8%OLN com 100% da carga o motor apresentou uma perda gradativa de potência, a qual se intensificou com 10% de OLN para 50% da carga, chegando o motor a parar de funcionar com 10% OLN para 100% da carga, a Figura 5.18 mostra a acumulação de depósitos tanto no cabeçote como na cabeça do pistão, o detalhe do bico injetor (Figura 5.19) mostra a excessiva acumulação desses depósitos no bico injetor e na cabeça do pistão os quais dificultam a correta atomização do combustível dando como resultado uma combustão ineficiente já evidenciada na análise dos gases.

## **5.2. ENSAIOS COM ÓLEO LUBRIFICANTE USADO LIMPO (OLUL)**

Porque o anterior ensaio realizado com OLN apresentou problemas no seu funcionamento com 8 e 10% de OLN, se optou por realizar os ensaios com OLUL só com diesel, 2, 4 e 6% de OLUL. Para cada uma dessas misturas foram realizados ensaios de 15 minutos, ou seja, de curta duração.

### **5.2.1. Resultados com OLUL 50% da carga**

**Emissões de CO<sub>2</sub>:** Na Figura 5.21, são comparadas as emissões de CO<sub>2</sub> do diesel com as diferentes misturas de OLUL. Percebe-se que para todas as misturas de OLUL há um aumento das emissões CO<sub>2</sub> de 1,04% para 2%OLUL, de 0,90% para 4%OLUL e de 1,22% para 6%OLUL.

**Emissões de CO:** Na Figura 5.22, confrontando as emissões de CO do diesel com as diferentes misturas de OLUL, se observa que para todas as misturas de OLUL há um aumento das emissões de CO, de 1,62% para 2%OLUL, de 0,99% para 4%OLUL e de 6,32% para 6%OLUL.

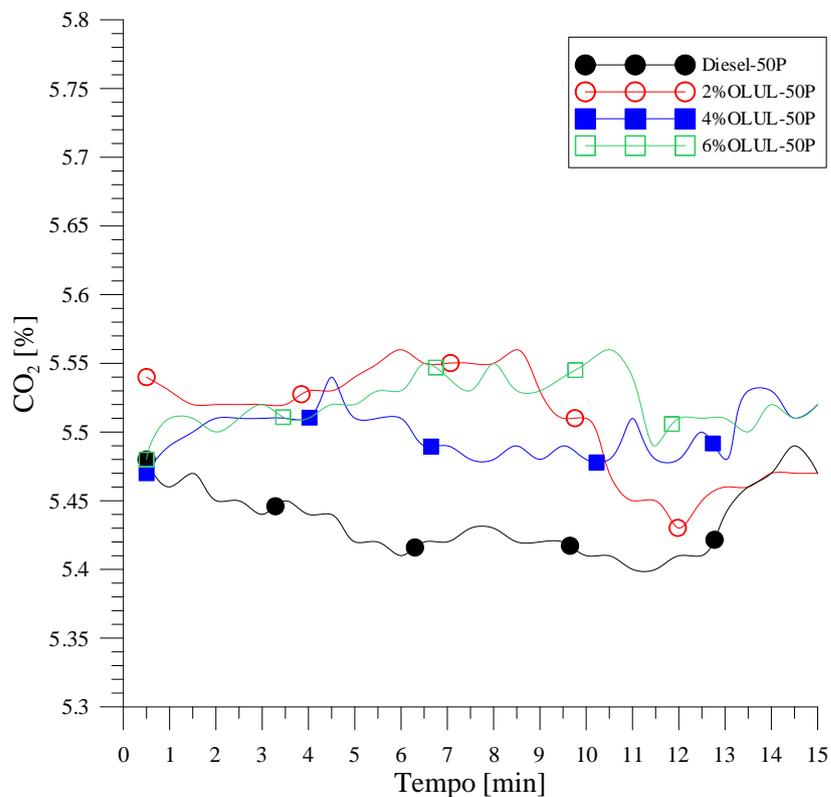
**Emissões de NO<sub>x</sub>:** Na Figura 5.23, comparando as emissões de NO<sub>x</sub> do diesel com as diferentes misturas de OLUL, nota-se que para todas as misturas ocorre uma diminuição das emissões de NO<sub>x</sub> de 0,71% para 2%OLUL, de 1,09% para 4%OLUL e de 0,72% para 6%OLUL.

**Emissões de O<sub>2</sub>:** Na Figura 5.24, comparando as emissões de O<sub>2</sub> do diesel com as diferentes misturas de OLUL, se percebeu que para todas as misturas registra-se uma diminuição das emissões de O<sub>2</sub>, de 1,56% para 2%OLUL, 1,31% para 4%OLUL e 1,28% para 6%OLUL.

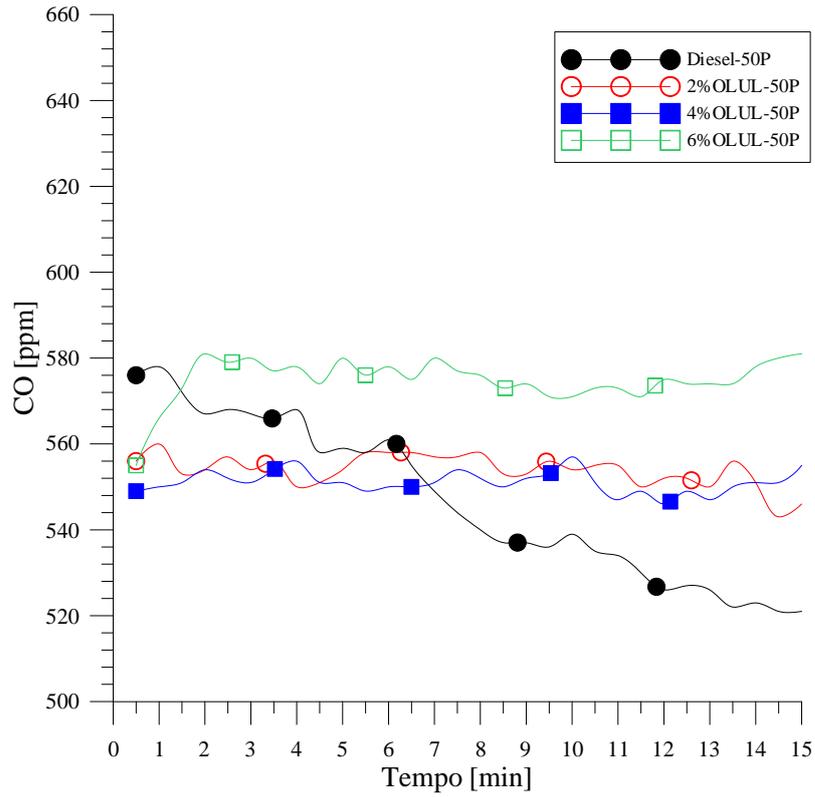
**Temperatura dos gases:** A Figura 5.25, comparando as temperaturas dos gases do diesel com as diferentes misturas de OLUL, se percebeu que para todas as misturas teve uma pequena diminuição da temperatura, de 1,82% para 2%OLUL, 1,23% para 4%OLUL e 0,51% para 6%OLUL.

**Temperatura do ar:** Na Figura 5.26, comparando a temperatura ambiente do ensaio com diesel com o das diferentes misturas de OLUL, novamente se percebeu que não teve grandes mudanças climáticas para criar condições diferentes em cada ensaio, a variação máxima de temperatura foi de 1,25°C equivalente a 3,65%. Isto ocorre porque os ensaios foram de curta duração não apresentando grandes variações de temperatura devido às condições climáticas.

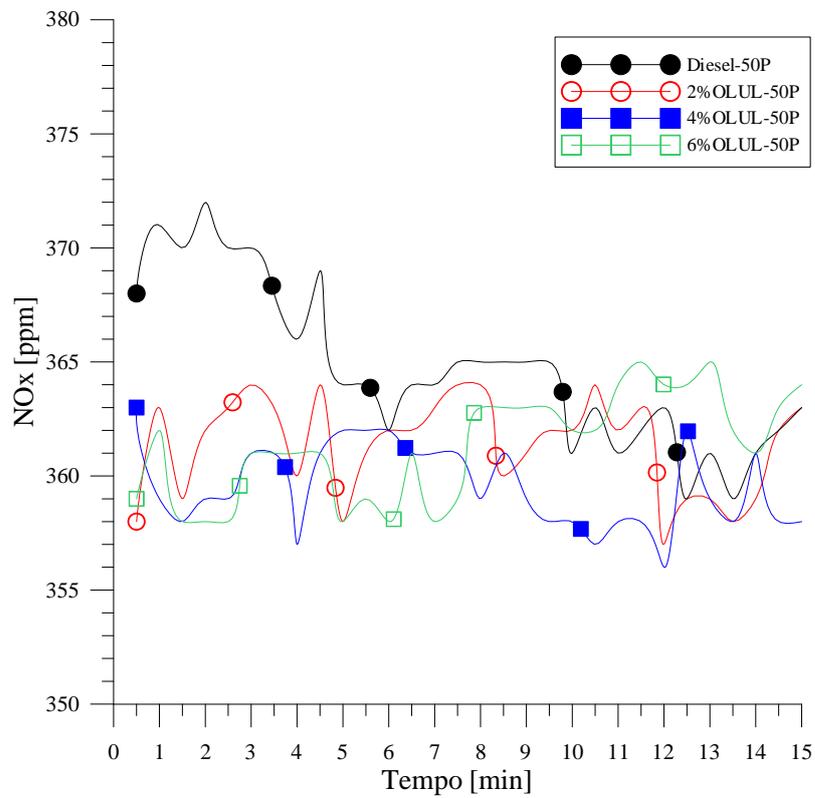
**Consumo específico de combustível:** Na Figura 5.27, comparando o consumo específico do diesel com as diferentes misturas de OLUL, se percebeu que para todas as misturas teve uma diminuição do consumo específico, de 1,93% para 2%OLUL, 5,01% para 4%OLUL e 6,24% para 6%OLUL.



**Figura 5.21: Emissões de CO<sub>2</sub> com OLUL para 50% da carga**



**Figura 5.22: Emissões de CO com OLUL para 50% da carga**



**Figura 5.23: Emissões de NOx com OLUL para 50% da carga**

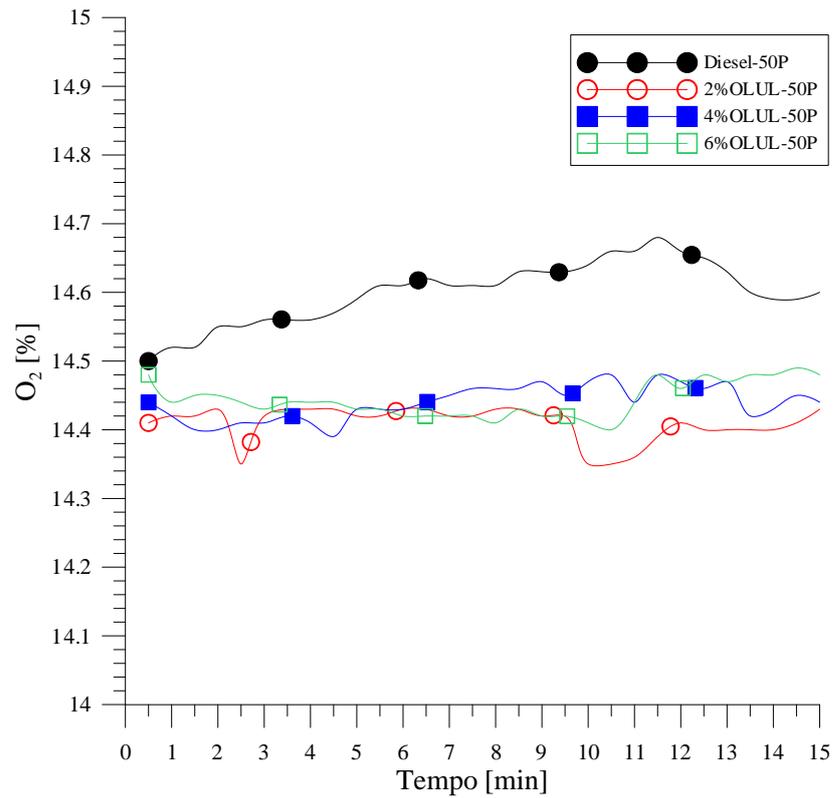


Figura 5.24: Emissões de  $O_2$  com OLUL para 50% da carga

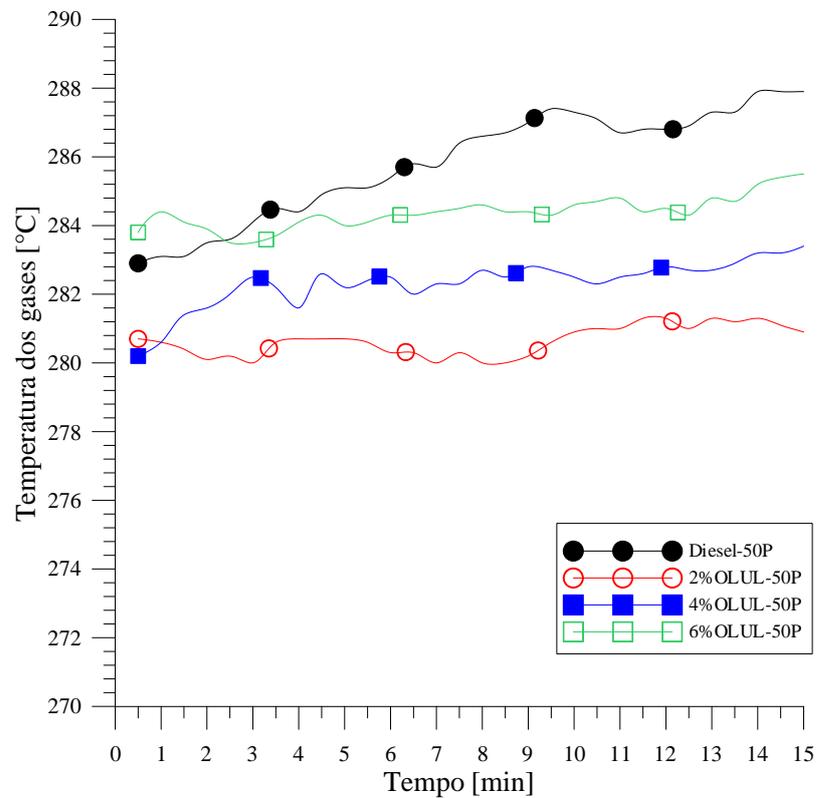
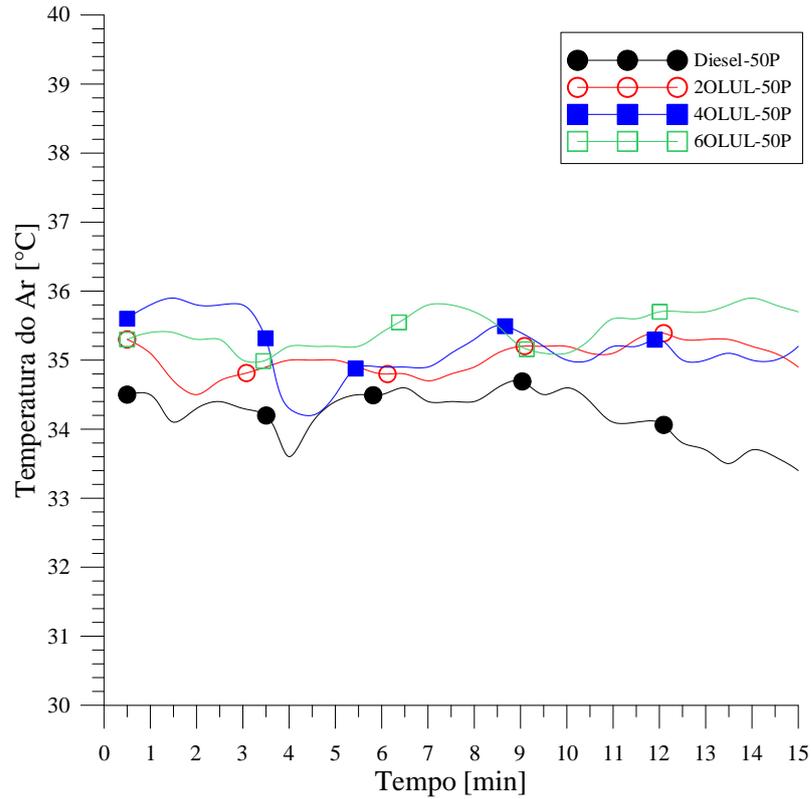
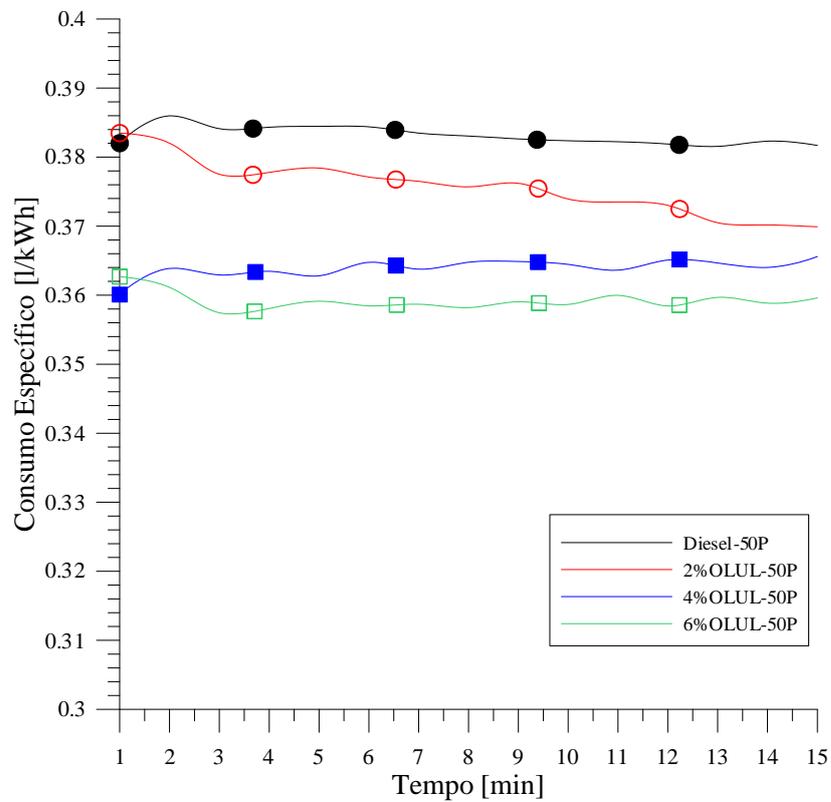


Figura 5.25: Temperatura dos gases com OLUL para 50% da carga



**Figura 5.26: Temperatura do ar com OLUL para 50% da carga**



**Figura 5.27: Consumo específico de combustível com OLUL para 50% da carga**

### 5.2.2. Resultados de OLUL para 100% da carga

A seguir são apresentados os resultados obtidos para 100% da carga.

**Emissões de CO<sub>2</sub>:** Da mesma forma que para 50% da carga, agora para 100% da carga a Figura 5.28 mostra que todas as emissões de CO<sub>2</sub> para as diferentes misturas aumentaram da seguinte maneira, 4,53% para 2%OLUL, 4,29% para 4%OLUL e 4,45% para 6%OLUL.

**Emissões de CO:** A Figura 5.29 para 100% da carga mostra um grande aumento das emissões de CO de 70,89% para 2%OLUL, 60,66% para 4%OLUL e 49,32% para 6%OLUL.

**Emissões de NO<sub>x</sub>:** A mesma situação que para 50% da carga, agora a Figura 5.30 mostra que para 100% da carga todas as emissões de NO<sub>x</sub> para as diferentes misturas diminuíram da seguinte maneira: 2,78% para 2OLU, 3,26% para 4OLU e 3,49% para 6OLU.

**Emissões de O<sub>2</sub>:** De igual forma que para 50% da carga, a Figura 5.31 mostra que para 100% da carga todas as emissões de O<sub>2</sub> também diminuíram da seguinte forma: 10,52% para 2OLU, 9,38% para 4OLU e 9,00% para 6OLU.

**Temperatura dos gases:** A Figura 5.32 mostra que a variação da temperatura dos gases para 100% da carga não é muita comparada com o diesel, com uma diminuição de 0,29% para 2OLU e um aumento de 1,54% para 4OLU e 1,84% para 6OLU.

**Temperatura do ar:** A Figura 5.33 mostra uma variação máxima de temperatura no ambiente de 0,24°C equivalente a 0,74%.

**Consumo específico de combustível:** Na Figura 5.34, comparando o consumo específico do diesel com as diferentes misturas de OLUL, se percebeu que para todas as misturas não teve uma grande diminuição do consumo específico de combustível da mesma forma que aconteceu com 50% da carga. A redução do consumo específico nesta ocasião foi de 0,49% para 2%OLUL, 2,10% para 4%OLUL e 3,76% para 6%OLUL.

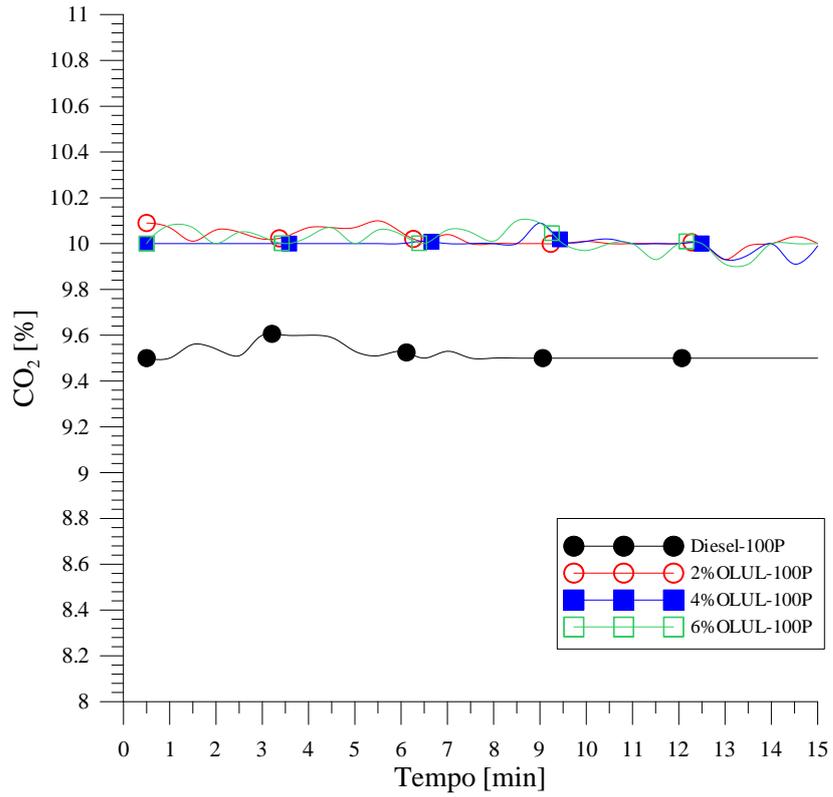


Figura 5.28: Emissões de CO<sub>2</sub> com OLUL para 100% da carga

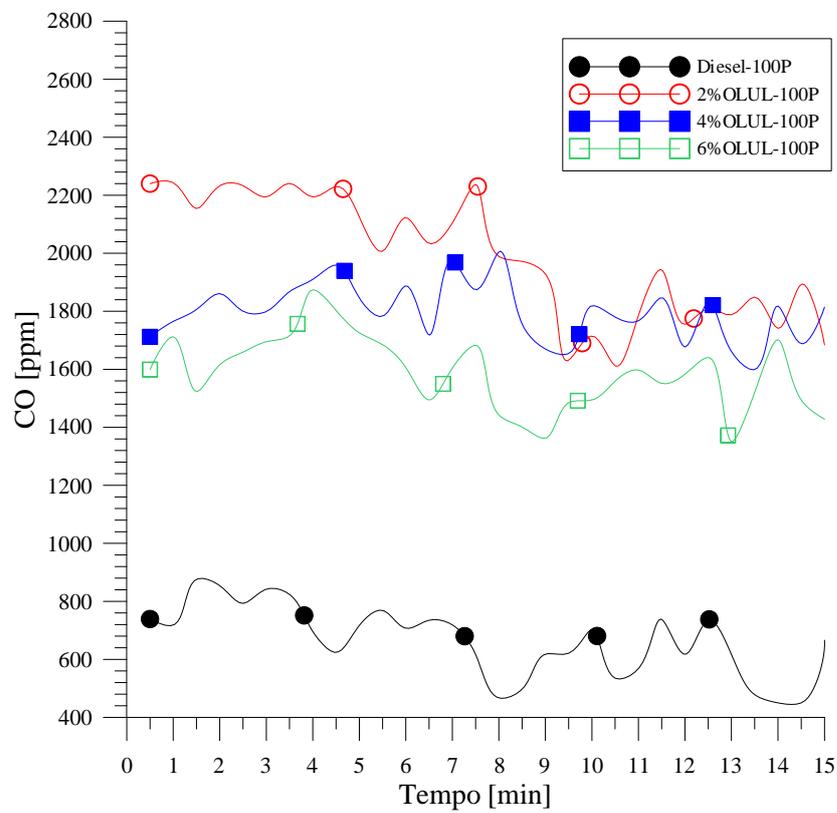
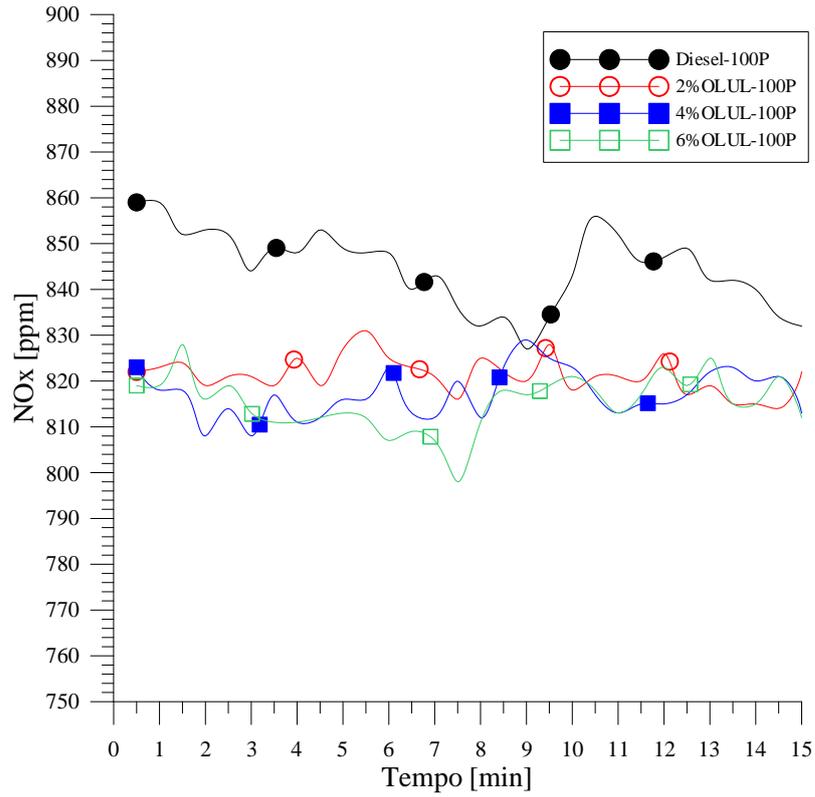
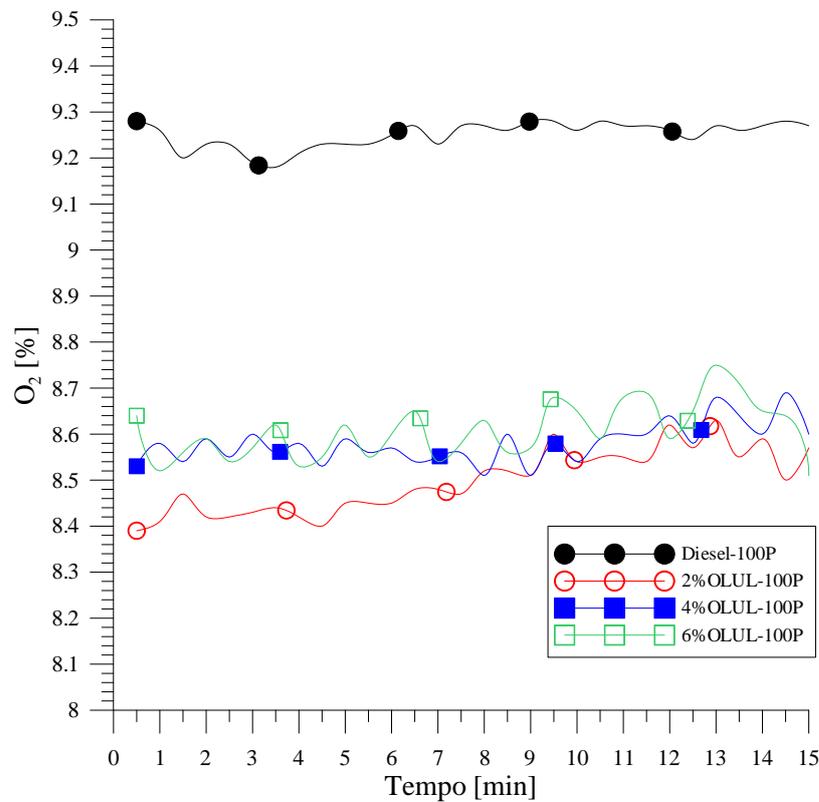


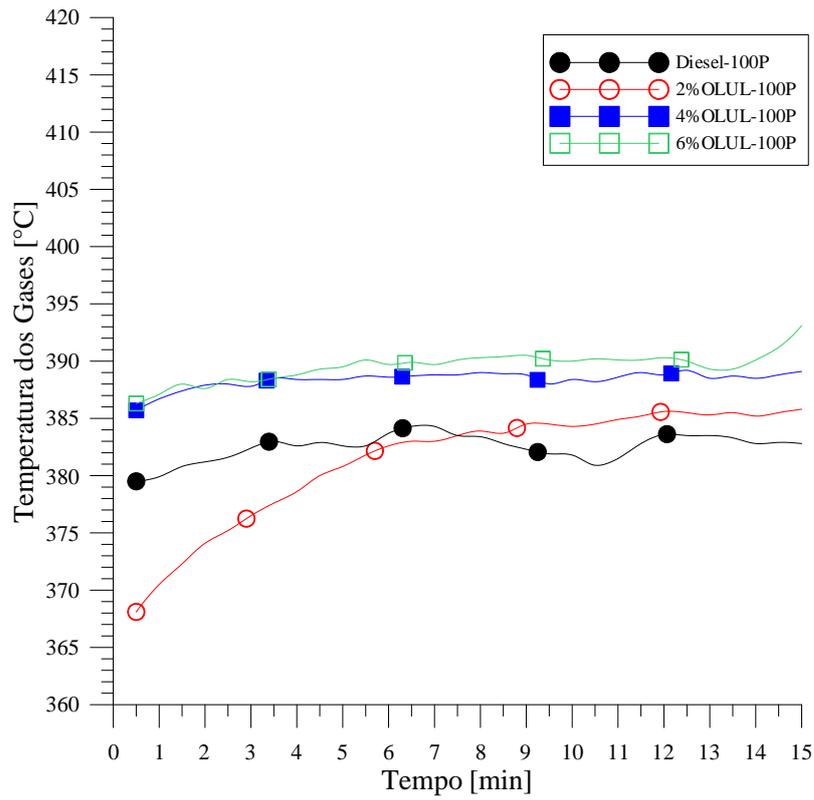
Figura 5.29: Emissões de CO com OLUL para 100% da carga



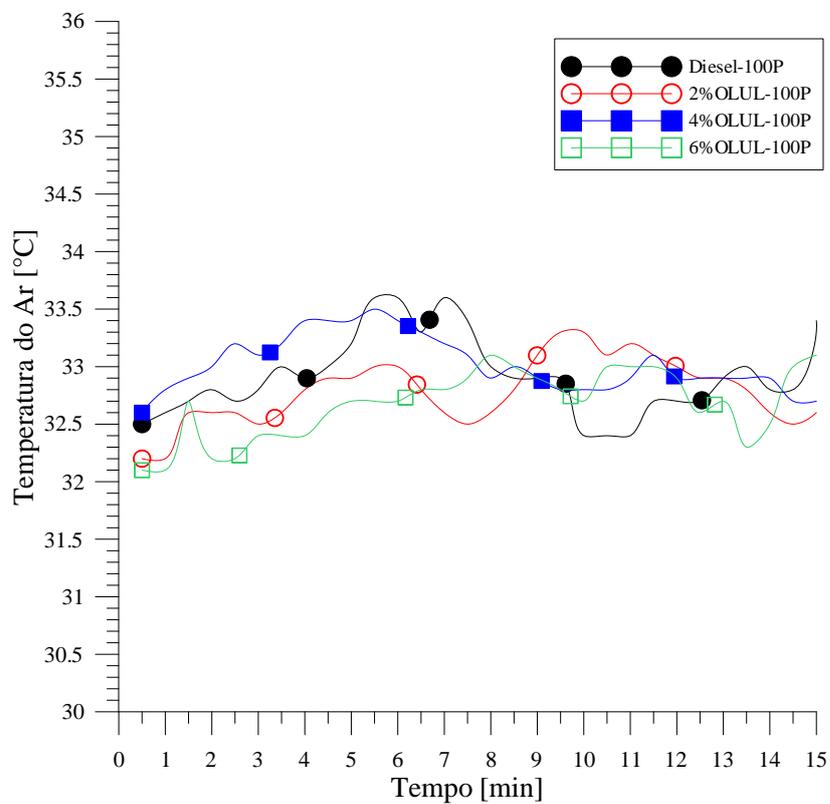
**Figura 5.30: Emissões de NOx com OLUL para 100% da carga**



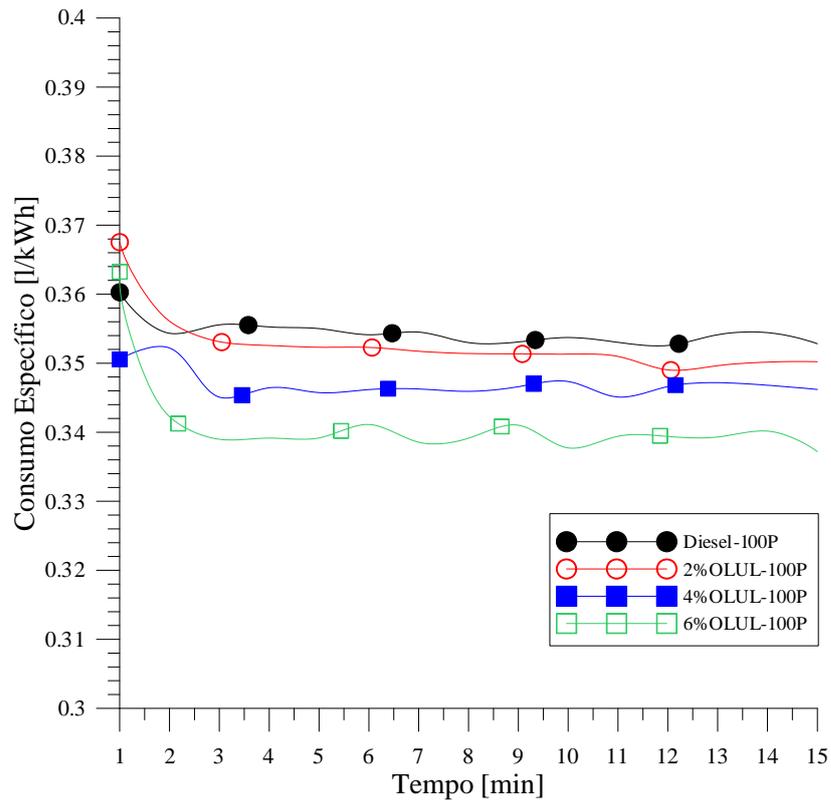
**Figura 5.31: Emissões de O<sub>2</sub> com OLUL para 100% da carga**



**Figura 5.32: Temperatura dos gases com OLUL para 100% da carga**



**Figura 5.33: Temperatura do ar com OLUL para 100% da carga**



**Figura 5.34: Consumo específico de combustível com OLUL para 100% da carga**

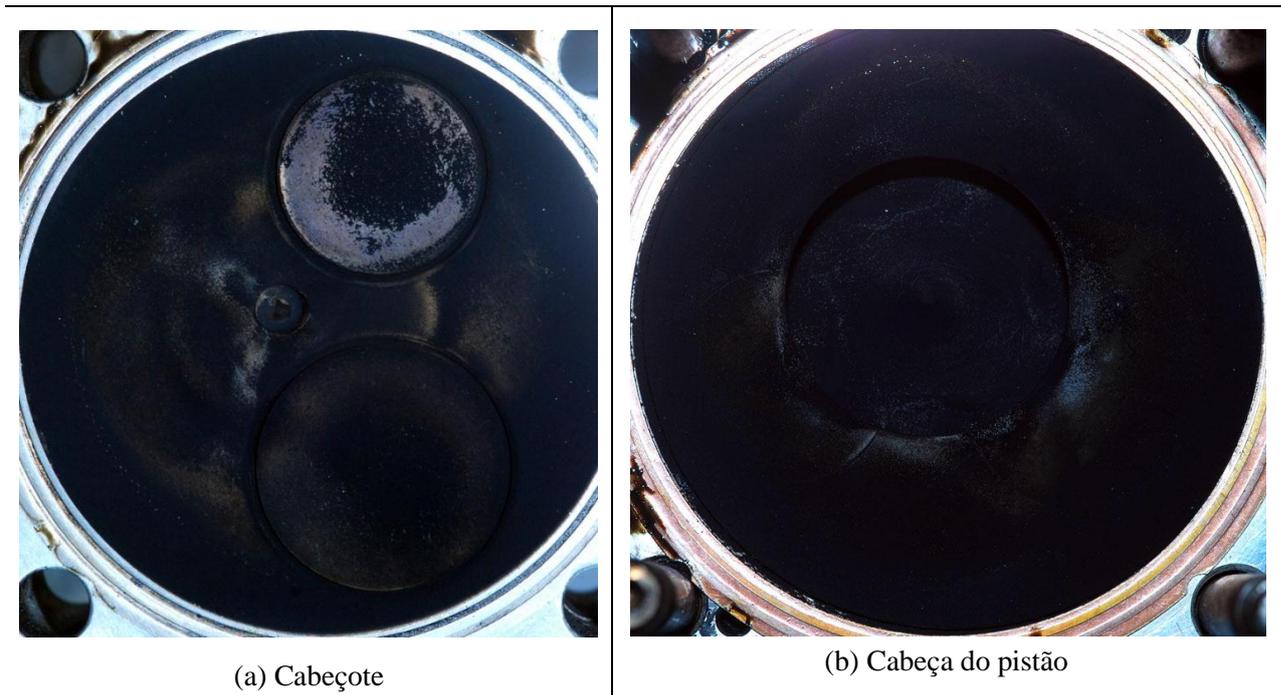
### 5.2.3. Incerteza na medição

Da mesma maneira que para o OLN, se utilizou a Eq.(5.1) para a determinação da incerteza de medição, os resultados se encontram na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3: Incertezas de medição para o OLUL**

	Diesel		2%OLUL		4%OLUL		6%OLUL	
	50%	100%	50%	100%	50%	100%	50%	100%
O <sub>2</sub>	0,05	0,03	0,03	0,07	0,03	0,04	0,03	0,06
CO <sub>2</sub>	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02	0,03	0,02	0,05
CO	18,57	121,96	3,74	211,50	2,55	98,89	5,17	127,04
NOx	3,58	8,41	2,14	4,00	1,85	5,21	2,31	6,02
Temp. do ar	0,37	0,35	0,23	0,29	0,42	0,24	0,27	0,30
Temp. dos gases	1,59	1,18	0,44	4,99	0,69	0,73	0,48	1,30
Cons. específico	0,0095	0,0013	0,0163	0,0019	0,0133	0,0040	0,0107	0,0044

#### 5.2.4. Avaliação da câmara de combustão



**Figura 5.35: Câmara de combustão após ensaio com 6%OLUL para 100% da carga**



**Figura 5.36: Detalhe do bico após ensaio com 6%OLUL para 100% da carga**

#### 5.2.5. Comentários dos ensaios com OLUL

Os resultados com OLUL para 50% da carga mostram que para o  $\text{CO}_2$  e CO tiveram comportamentos similares ao do diesel com um pequeno aumento gradual em função do aumento da quantidade de OLUL introduzido (Figura 5.21 e Figura 5.22), já o  $\text{O}_2$  e a temperatura dos gases diminuem gradualmente, com variações muito pequenas em função do aumento da mistura (Figura 5.24 e Figura 5.25).

Considerando esses quatro fatores se observa que diferente do OLN, no OLUL a maior parte de seus aditivos já foram degradados. Provavelmente, isso provoca uma diminuição da temperatura dos gases, e devido que ainda o OLUL tem compostos de carbono mineral fazem com que as quantidades de CO e CO<sub>2</sub> aumentem, e que o O<sub>2</sub> seja consumido nessa oxidação provocando sua diminuição.

Para o caso da formação de NO<sub>x</sub> é possível evidenciar que para 50% da carga há um comportamento similar ao do diesel, apresentando uma pequena diminuição em função do aumento da mistura (Figura 5.23), isso devido a baixa variação da temperatura dos gases e o O<sub>2</sub>. Por outro lado devido a que a ignição foi mais lenta se teve maior tempo de combustão, aumentando o trabalho mecânico e fazendo com que o consumo específico diminua em função do aumento da mistura (Figura 5.27).

Para 100% da carga com OLUL, o comportamento foi similar ao de 50% da carga, mas com a grande diferença de que para o CO houve um aumento excessivo e comportamento oscilatório (ver Figura 5.29), já o CO<sub>2</sub> tem um aumento em relação ao diesel mantendo-se quase invariável para todas as misturas (ver Figura 5.28). Contrários ao do NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, temperatura dos gases e consumo específico, que tiveram uma diminuição em função do aumento da mistura (Figura 5.31, Figura 5.30, Figura 5.32 e Figura 5.34).

Analisando o comportamento desses fatores se evidencia que novamente são influenciados pelo acúmulo de depósitos ao redor do bico injetor prejudicando a correta combustão, que dão como resultado os comportamentos anteriormente descritos.

A Figura 5.35 mostra a imagem do cabeçote e cabeça do pistão após o ensaio com 6%OLUL para 100% da carga, se observa que existe pouca acumulação de depósitos, é a existência de zonas brancas ficaram menos evidentes, é muito provável que esta situação este relacionada com a diminuição da temperatura e degradação dos aditivos existentes. Também na Figura 5.36 se verifica que existe pouca acumulação de depósitos ao redor do bico injetor, possivelmente relacionados com a diminuição dos aditivos.

## 6. CONCLUSÕES

Comparando os ensaios realizados com OLN e OLUL se percebe que para ambos, o elemento principal que influencia diretamente na eficiência da combustão é a quantidade de depósitos acumulados nos elementos que compõem a câmara de combustão. Estes depósitos, especialmente os acumulados no bico injetor dificultam uma boa atomização, aumentando o diâmetro das gotas. Dessa maneira não se obteve uma boa mistura entre os reagentes que ocasiona uma diminuição na eficiência da combustão.

Também se verificou que o PCS e a quantidade de depósitos acumulados são diretamente proporcionais a quantidade de aditivos existentes no óleo lubrificante. Quanto maior seja a quantidade de aditivos no óleo, maior foi o PCS encontrado no combustível. No entanto, neste processo as quantidades de depósitos acumulados também foram maiores. No OLN existe uma grande quantidade de aditivos, ao contrário do OLUL, onde eles já foram degradados em função do tempo e das condições de operação. Esta proporcionalidade foi evidenciada em função da análise da temperatura dos gases e os depósitos acumulados na câmara de combustão

A quantidade de OLUL que pode ser queimada no motor diesel foi determinada em função da análise do acúmulo de depósitos, composição dos gases e do consumo específico de combustível, concluindo-se que a melhor opção é utilizar uma mistura de 2% de OLUL para que o motor não apresente mudanças drásticas no seu desempenho. É possível constatar este fenômeno nos resultados obtidos com OLN e OLUL. Para ambas as situações com 2% da mistura o motor não apresentou problemas. Inclusive, para 2% OLN teve um aumento da eficiência da combustão devido as elevadas temperaturas alcançadas que influenciaram uma diminuição dos depósitos acumulados. Já para 2% OLUL não se registrou um aumento considerável na eficiência da combustão, nem se apresentaram problemas com a reduzida acumulação de depósitos observada.

### **Sugestões para trabalhos futuros:**

Em função das descobertas e problemas encontrados são oferecidas as sugestões seguintes para que, o que foi desenvolvido no presente trabalho, contribua para prosseguir, incrementar e refinar ensaios posteriores.

- Ensaios com diferentes óleos lubrificantes usados obtidos de diferentes motores diesel poderiam ser comparados para verificar a influencia na combustão devido ao tipo de óleo lubrificante usado e sua origem.
- São necessários ensaios de longa duração com OLUL para verificar o acumulo dos depósitos em função das horas de operação.
- Uma análise para determinar a composição dos depósitos existentes no bico injetor poderia dar maiores dados sob sua origem.
- Poderiam ser realizados ensaios com motores de maiores potências, que podem vir a revelar comportamentos diferenciados ou iguais aos realizados neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9842: Produtos de petróleo - Determinação do teor de cinzas**. Rio de Janeiro, 2003.

AMBIENTUM. **Revista Ambientum España**, 2009. Disponível em: <<http://www.ambientum.com/>>. Acesso em: 19 Junho.

AUL, E.; PECHAN, E. H. *Emissions Factor Documentation for AP-42 Section 1.11 Waste Oil Combustion*. U.S. Environmental Protection Agency. North Carolina. 1996

AZEOTECH. **DAQFactory 1.73**, 2007. Disponível em: <<http://www.azeotech.com/index.php>>. Acesso em: 10 de Agosto de 2009.

BAUKAL, C. E. *Industrial combustion pollution and control*. New York: M. Dekker, 2004. (Environmental science and pollution control series, 27).

BRASIL. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria nº 125**, 2009a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 15 de junho.

\_\_\_\_\_. **CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente**, 2009b. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/>>. Acesso em: 3 de Março.

\_\_\_\_\_. **Sindicato Nacional da Indústria do Refino de Óleos Minerais**, 2009c. Disponível em: <<http://www.sindirrefino.org.br/>>. Acesso em: 11 de maio.

\_\_\_\_\_. **Revista Meio Ambiente Industrial**, 2009d. Disponível em: <<http://www.meioambienteindustrial.com.br/>>. Acesso em: 20 de Julho.

CERQUEIRA, C. P. D. *Estudo do Reaproveitamento Energético de Óleos Lubrificantes Usados*. (2004). - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Salvador - UNIFACS, Salvador, 2004.

CHALLEN, B.; BARANESCU, R. *Diesel Engine Reference Book*. Second edition. ed., 1999.

CLARKE, C. M.; WM, J. F. **Amount of Lubricating Oil Burned in the Gasolin Engine**. *Ind. Eng. Chem.* [S.I.], v. 23, p. 285, 1931.

CONCAWE. *Collection and disposal of used lubricating oil*. Brussels. 1996. (Report n. 5 nov. 1996)

DRESEL, T. M. A. W. *Lubricants and Lubrication*. Germany: WILEY-VCH, 2007.

EPA. **United States Environmental Protection Agency**, 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 1 de Agosto.

FROTA&CIA. *Lubrificantes 2007*. São Paulo, 2007.

GLASSMAN, I. *Combustion*. 2nd. ed. Orlando Florida: Academic Press, 1987.

GUERIN, T. F. **Environmental liability and life-cycle management of used lubricating oils**. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. In Press, Corrected Proof, 2008.

HEYWOOD, J. B. *Internal combustion engine fundamentals*. New York: McGraw-Hill, 1988. (McGraw-Hill series in mechanical engineering).

HIERETH, H.; PRENNINGER, P. H. W. *Charging the internal combustion engine*. Wien ; New York: Springer, 2007. (Powertrain,).

INMETRO. *Guia para a expressão da incerteza de medição*. 2ª edição. ed., 1998.

JAVIER, M. *et al. Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos*. Montevideo, 2005.

KANOKKANTAPONG, V. *et al. Used lubricating oil management options based on life cycle thinking*. *Resources, Conservation and Recycling* [S.I.], v. 33, p. 294-299, 2009.

MANZOOR, A. K.; MAHMOUD, M. A. **Characteristics of used lubricating oils, their environmental impact and survey of disposal methods.** *Environmental Management and Health* [S.I.], v. 7, p. 23-32, 1996.

POINSOT, T.; VEYNANTE, D. *Theoretical and numerical combustion*. Philadelphia, PA: R.T. Edwards, 2001.

TAJIMA, H. *et al.* **Combustion of Used Lubricating Oil in a Diesel Engine.** *SAE International* [S.I.], v. 01, 2001.

URNS, S. R. *An introduction to combustion : concepts and applications*. 2nd. ed. Boston: McGraw-Hill, 2000. (McGraw-Hill series in mechanical engineering).

WARNATZ, J. *et al.* *Combustion : physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. 2nd. ed. Berlin ; New York: Springer, 1999.

WOODWARD-CLYDE. *Assessment of the Effects of Combustion of Waste Oil, and Health Effects Associated with the Use of Waste Oil as a Dust Suppressant*. Ministry for the Environment Wellington. New Zealand. 2000

ZARATE, H. *et al.* **Predictions of the products compositions for combustion or gasification of biomass and others hydrocarbons.** *Encit* [S.I.], 2008.

**Anexo A.1: Artigo publicado no 12th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering (ENCIT 2008)**

**PREDICTIONS OF THE PRODUCTS COMPOSITIONS FOR  
COMBUSTION OR GASIFICATION OF BIOMASS AND OTHERS  
HYDROCARBONS**

**Hendrick Maxil Zárate Rocha, hendrick@ufpa.br**  
**Yuu Itai, yuuitai@ufpa.br**  
**Manoel Fernandes Martins Nogueira, mfmn@ufpa.br**  
**Sinfrônio Brito Moraes, sbrito@ufpa.br**  
**Brigida Ramati Pereira da Rocha, brigida@ufpa.br**

Universidade federal do Pará – Faculdade de Engenharia Mecânica, Rua Augusto Correa, no 1, 66075-900 Belém-PA

***Abstract.** Processes involving combustion and gasification are object of study of many researchers. To simulate these processes in a detailed way, it is necessary to solve equations for chemical kinetics whose resolution many times is difficult due lack of information in the literature a simples way to bypass tis problem is due the chemical equilibrium. Prediction of the flu gases composition through chemical equilibrium is an important step in the mathematical modelling for gasification and combustion processes. Some free programs exists to solve problems that involve the chemical equilibrium, such as STANJAN, CEA, GASEQ, CANTERA and others. These programs have difficulty for cases involving fuel such as: biomass, vegetable oils, biodiesel, natural gas, etc., because they do nothave database with the fuel composition and is hard to supply their HHV and their elemntary analysis. In this work, using numeric methods, a programa was developed to predict the gases composition on equilibriumafter combustion and gasification processes with the for constant pressure or vulum.*

*In the program the chemical formula of the fuel is defined as  $C_xH_yO_zN_wS_vA_u$  that reacts with an gaseous oxidizer composed by  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, He,  $CO_2$  e  $H_2O$  to have as final result the composition of the products  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $H_2$ , H, OH,  $O_2$ , O,  $N_2$ , NO,  $SO_2$ ,  $CH_4$ , Ar, He, and ash. To verify the accuracy of the calculated values, it was compared with the program CEA (developed by NASA) and with experimental data obtained from literature.*

**Keywords:** Combustion, Gasification, Chemical Equilibrium

## **1. INTRODUCTION**

One of the major problems especially for developing countries, is the electric power generation. Biomass fuels and residues can be converted to energy via thermal, biological and physical processes. The use of renewable natural resources as biomass and biofuels in thermal processes includes combustion and gasification to electric power generation, that has been used studied by many researchers in large-scale or small-scale. Equilibrium model has been used by many researchers for the analysis of downdraft and fluidized bed gasifiers and also in combustion and phase equilibrium problems (Gordon and MaBride, 1994). Some of those models were based on minimization of the Gibbs free energy and a another kind of equilibrium model is one based on equilibrium constants. However, the equilibrium model based on minimization of the Gibbs free energy and others based on equilibrium constants have the same basic concept, but to minimize the Gibbs free energy, constrained optimization methods are generally used which requires an understanding of complex mathematical theories. For that reason, the present work is developed based on the equilibrium constant and not on the Gibbs free energy.

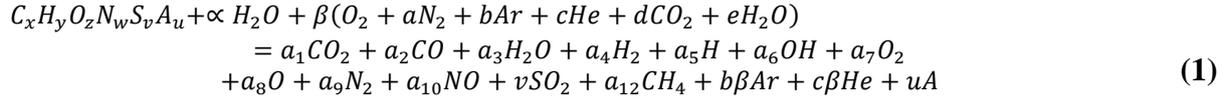
Recently, many works have been published in the field of gasification and combustion modeling by chemical equilibrium and empirical relations, especially for process where the chemical formula is defined as  $C_xH_yO_z$  as (Babu and Pratik, 2005) and (Zainal, 2001), but many works do not presented as final result a capable program to calculate combustion and gasification processes, where the user should only introduce the characteristics of the fuel (elementary analysis and HHV) and oxidant (air or another oxidant) in a fast and easy way. To solve

this problem it was compiled a program with help of the program EES (Engineering Equations Solver) developed by (Klein and Alvarado, 2004)

## 2. METHODOLOGY

### 2.1. Equilibrium modeling

The global reaction can be written as follows:



Where  $x, y, z, w, v$  and  $u$  are the number of atoms of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, sulphur and ash obtained from the elementary analysis in the fuel, respectively. These coefficients are calculated as a function of the mass of dry fuel ( $m_{f,d}$ ) and of the mass fraction of C, H, O, N, S and Ash in the following way:

$$x = \frac{C * m_{f,d}}{100 * M_C}, y = \frac{H * m_{f,d}}{100 * M_H}, z = \frac{O * m_{f,d}}{100 * M_O}, w = \frac{N * m_{f,d}}{100 * M_N}, v = \frac{S * m_{f,d}}{100 * M_S}, u = \frac{A * m_{f,d}}{100 * M_A} \quad (2)$$

Where  $M_i$  is the molecular weight of the species  $i$  and  $m_{f,d}$  mass of the dry fuel.

The molar quantity of water per mol of fuel ( $\alpha$ ), can be determined as a function of relative moisture of fuel (RM):

$$\alpha = \frac{m_{f,s} * RM}{M_{H_2O}(100 - RM)} \quad (3)$$

All inputs on the left-hand side of Eq.(1) are defined at 25°C (298,15 K). On right-hand side,  $a_i$  are the numbers of mole of the species  $i$  that are also unknown.

To find the eleven unknown species of the products, eleven equations were required. Considering the global reaction in Eq.(1), the first four equations were formulated by balancing each chemical element as show in Eqs.(4)-(7).

Carbon balance:

$$x + d\beta = a_1 + a_2 + a_{12} \quad (4)$$

Hydrogen balance:

$$y + 2\alpha + 2e\beta = 2a_3 + 2a_4 + a_5 + a_6 + 4a_{12} \quad (5)$$

Oxygen balance:

$$z + \alpha + \beta(2 + 2d + e) = 2a_1 + a_2 + a_3 + a_6 + 2a_7 + a_8 + a_{10} + v \quad (6)$$

Nitrogen balance:

$$w + 2a\beta = 2a_9 + a_{10} \quad (7)$$

There are four equations to find, so far, 11 variables; therefore it is necessary to add seven equations to solve the system. Notice that  $v, b, c$  and  $u$  are coefficients from inert species which can be obtained direct from the reaction (1). The seven remaining equations are obtained from the equilibrium constant of the reactions involving occurring in the process, whose definition is the following:

$$K = \left[ \frac{\prod_{j=1}^m N_j^{v_j}}{\prod_{i=1}^n N_i^{v_i}} \right] \left( \frac{P}{P_0 N} \right)^{[\sum_{j=1}^m v_j] - [\sum_{i=1}^n v_i]} = e^{-\frac{\sum_{j=1}^m \bar{G}_{T,j} - \sum_{i=1}^n \bar{G}_{T,i}}{R_u T}} \quad (8)$$

All gases were assumed to be ideal, no residue, absence of tar, the relationship between equilibrium constant,  $K$ , and mole of chemical species in each equation can be written as:

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2} O_2 \quad K_1 = \frac{a_2}{a_1} \left( \frac{P_P a_7}{P_0 N_P} \right)^{0,5} \quad K_1 = \exp \left( (\bar{G}_{T,CO} + 0,5\bar{G}_{T,O_2} - \bar{G}_{T,CO_2}) / R_u T \right) \quad (9)$$

$$\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O \quad K_2 = a_8 \left( \frac{P_P}{P_0 a_7 N_P} \right)^{0,5} \quad K_2 = \exp \left( (\bar{G}_{T,O} - 0,5\bar{G}_{T,O_2}) / R_u T \right) \quad (10)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad K_3 = \frac{a_1 a_4}{a_2 a_3} \quad K_3 = \exp \left( (\bar{G}_{T,CO_2} + \bar{G}_{T,H_2} - \bar{G}_{T,CO} - \bar{G}_{T,H_2O}) / R_u T \right) \quad (11)$$

$$\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H \quad K_4 = a_5 \left( \frac{P_P}{P_0 a_4 N_P} \right)^{0,5} \quad K_4 = \exp \left( (\bar{G}_{T,H} - 0,5\bar{G}_{T,H_2}) / R_u T \right) \quad (12)$$

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons OH \quad K_5 = \frac{a_6}{a_4^{0,5} a_7^{0,5}} \quad K_5 = \exp \left( (\bar{G}_{T,OH} - 0,5\bar{G}_{T,H_2} - 0,5\bar{G}_{T,O_2}) / R_u T \right) \quad (13)$$

$$O_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NO \quad K_6 = \frac{a_{10}^2}{a_7 a_9} \quad K_6 = \exp \left( (2\bar{G}_{T,NO} - \bar{G}_{T,O_2} - \bar{G}_{T,N_2}) / R_u T \right) \quad (14)$$

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 \quad K_7 = \frac{a_6}{a_4^2} \left( \frac{P_P}{P_0 N_P} \right)^{-1} \quad K_7 = \exp \left( (\bar{G}_{T,CH_4} - 2\bar{G}_{T,H_2}) / R_u T \right) \quad (15)$$

Notice that equation 9-15 introduces one more unknown 12 temperature therefore one more equation is required and it comes from energy balance.

## 2.1. Energy balance

It is necessary to know the reaction temperature. To obtain this value, the first Law of the thermodynamics or energy balance is performed.

$$\sum_{React.} N_j \bar{h}_{f,j}^o = \sum_{Prod.} N_i \bar{h}_i \quad (16)$$

Where  $\bar{h}_{f,j}^o$  is the enthalpy of formation in kJ/kmol for all reactants in the reference state (298 K, 1 atm)

The Eq.(17) establishes a relation between pressure of the products ( $P_P$ ) and pressure of the reagents ( $P_R$ ), the constant ( $\gamma$ ) relates the constant pressure and constant volume processes. This constant will have the value zero for constant pressure processes and one for constant volume processes.

$$P_P = \gamma P_R \left( \frac{N_P T_P}{N_R T_R} - 1 \right) + P_R \quad (17)$$

It is more suitable for developing the computer code if all thermodynamic properties, which are functions of temperature, are described in terms of polynomial equations. Thus, data from the technical memorandum TAE 960 (Burcat and Ruscic, 2005) are used to calculate all thermodynamic properties in this model. From this data resource, the heat capacity at constant pressure for the standard state was formulated in a polynomial equation of order four (five constants).

$$\frac{\bar{c}_P}{R_u} = c_1 + c_2 T + c_3 T^2 + c_4 T^3 + c_5 T^4 \quad (18)$$

For the enthalpy and the entropy, they are defined in polynomials with six constants,

$$\frac{\bar{h}_T}{R_u T} = c_1 + \frac{c_2 T}{2} + \frac{c_3 T^2}{3} + \frac{c_4 T^3}{4} + \frac{c_5 T^4}{5} + \frac{c_6}{T} \quad (19)$$

$$\frac{\bar{s}_T}{Ru} = c_1 \ln T + c_2 T + \frac{c_3 T^2}{2} + \frac{c_4 T^3}{3} + \frac{c_5 T^4}{4} + c_7 \quad (20)$$

Gibbs free energies were evaluated by:

$$\bar{g}_T = \bar{h}_T - T\bar{s}_T \quad (21)$$

The enthalpy of formation was obtained for the fuel reactant as below:

$$\bar{h}_{fuel} = HHV m_{f,s} + x \bar{h}_{f,CO_2}^o + \frac{y}{2} \bar{h}_{f,H_2O}^o + w \bar{h}_{f,NO}^o + v \bar{h}_{f,SO_2}^o \left[ \frac{kJ}{kg} \right] \quad (22)$$

Where  $\bar{h}_{f,i}^o$  are the products after an complete combustion of the fuel, and HHV is the higher heating value of the fuel. The HHV of fuel will be calculated with the formula presented by (Channiwala, 2002), that is:

$$HHV = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,4O - 15,1N - 21,1A \left[ \frac{kJ}{kg} \right] \quad (23)$$

The lower heating value of the fuel can be calculated by Eq.(24):

$$LHV = HHV \frac{m_{f,s}}{m_{f,m}} - \left( \frac{m_{H_2O,c} + m_{H_2O,f}}{m_{f,m}} \right) h_{lv} \left[ \frac{kJ}{kg} \right] \quad (24)$$

Where  $m_{f,m}$  is the mass of fuel with moisture content,  $h_{lv}$  is the enthalpy of vaporization of water at flue pressure and  $m_{H_2O,c}$  is the mass of water formed after the complete combustion of the fuel, defined as:

$$m_{H_2O,c} = \frac{y}{2} M_{H_2O} \quad (25)$$

All equations shown above were solved using EES software. EES uses a variant of Newton's method to solve systems of non-linear algebraic equations. The Jacobian matrix needed in Newton's method is evaluated numerically at each iteration. Sparse matrix techniques are employed to improve calculation efficiency and permit rather large problems to be solved in the limited memory of a microcomputer.

### 3. VALIDATION OF THE MODEL

The model developed in this study was tested by comparing the calculation results with the computer program CEA (Gordon and MaBride, 1994) for combustion and gasification processes. The elementary analysis and HHV of açai seeds used in the simulation processes are given in Table 1.

Table 1. Elementary analysis and HHV of açai seeds

Elementary analysis dry base	
C	46,60
H	6,52
O	44,11
N	1,06
S	0,84
Ash	0,87
HHV [MJ/kg]	16822,56

Calculation with the program CEA was performed assuming the molecular formula of the fuel  $C_{3,913}H_{6,528}O_{2,781}N_{0,076401}S_{0,026513}$ , and its enthalpy of formation  $\bar{h}_{fuel} = -791783,68 \text{ kJ/kg}$

In the combustion process the gas composition is calculated for the equivalent ratio varied from 0.6 to 1.3, the Fig. 1 showed good accuracy with the model developed in the program CEA. Only the temperature shows a small variation of 0.15% for the equivalent ratio from 1 to 1.3.

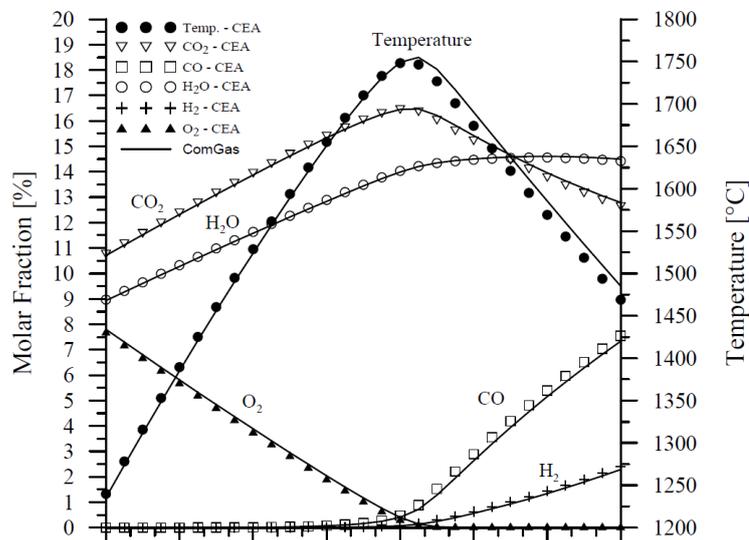


Figure 1. Comparison of the model predicted and program CEA for combustion process (pressure: 1 atm)

For the gasification process the gas composition is calculated for the equivalence ratio from 2 to 4. In this case the predicted values are CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and temperature (Fig. 2). The values of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> calculated by the model have a good approach compared with the program CEA, but variations exist of 1.2% for the temperature and of 2.05% for H<sub>2</sub>. The authors considered the differences on combustion and gasification as a consequent of the numerical approach the minimization of Gibbs free energy and ComGas uses the classical approach through Gibbs number.

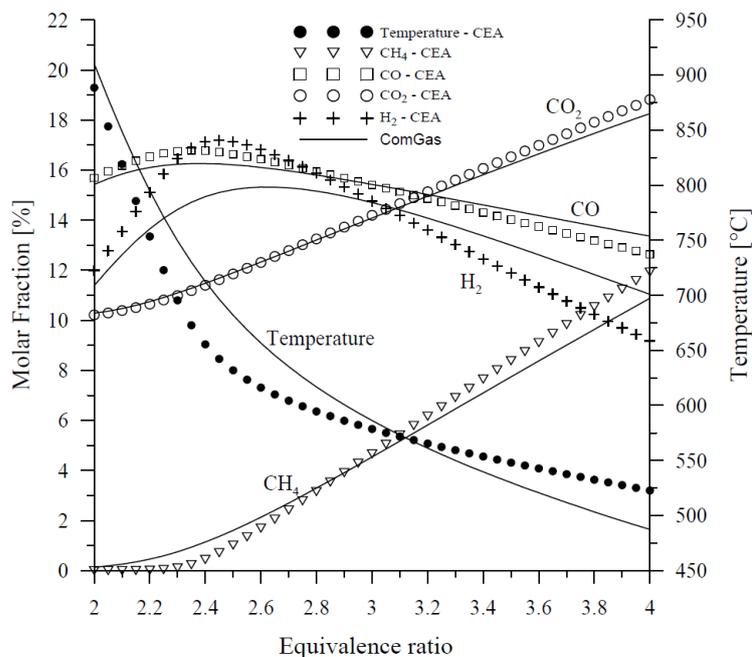


Figure 2. Comparison of the model predicted and program CEA for gasification process (pressure: 1 atm)

Following the model developed in this study was tested by comparing the calculations results from ComGas with the data from literature for gasification processes. Nine experimental results from “Jayahet *et al.* (2003)” were used to compare with simulation results of this model. The comparison was done by setting the temperature used for the developed model fixed at 1100K as reported by “Jayahet *et al.* (2003)”. Table 2 shows the comparisons of results between ComGas and the experimental data. The error in this comparison is estimated by the root-mean-square (RMS), defined as

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i^n (Exp_i - Mod_i)^2}{D}} \quad (26)$$

where *Exp* is the value from the experimental results, *Mod* is the predicted value from ComGas, and *D* is the number of data.

Table 2. Comparison of the model predicted with the experimental data from “Jayahet *et al.* (2003)”

N°	RM [%]	Φ	Model CO [%]	Exp. CO [%]	Model H <sub>2</sub> [%]	Exp. H <sub>2</sub> [%]	Model CH <sub>4</sub> [%]	Exp. CH <sub>4</sub> [%]	RMS error
1	18,5	3,06	19,7	19,6	20,4	17,2	0,8	1,4	1,87
2	16,0	2,82	19,0	20,2	18,8	18,3	0,7	1,1	0,79
3	14,7	2,62	18,0	19,4	17,5	17,2	0,6	1,1	0,86
4	16,0	3,17	21,1	18,4	20,8	17,0	0,8	1,3	2,71
5	15,2	2,93	20,0	19,7	19,4	13,2	0,7	1,3	3,62
6	14,0	2,71	18,9	18,9	18,0	12,5	0,6	1,2	3,20
7	14,7	3,34	22,5	19,1	21,6	15,5	0,9	1,1	4,03
8	13,8	3,04	21,1	22,1	20,0	12,7	0,8	1,3	4,25
9	12,5	2,63	18,7	19,1	17,4	13,0	0,6	1,2	2,58

Table 2 show that the predicted results generally agree with other experimental data, except for the case of CH<sub>4</sub>. The slightly difference in the results may result from the assumptions defined in simplifying the model, such as all gases are assumed to be ideal, no residue, absence of tar. The interesting points in the comparisons are the amount of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The model predicted higher amounts of H<sub>2</sub>, but the predicted amounts of CH<sub>4</sub> are lower than all experimental data. It is important to note that equilibrium models from the literatures reviewed “Li *et al.*(2001)”, “Altafini *et al.* (2003)” and “Zainal *et al.* (2001)” predicted the H<sub>2</sub> concentration higher and the CH<sub>4</sub> concentration lower than the measured data from experiment. In calibrating the model of “Jayah *et al.* (2003)”, the amount of methane predicted was adjusted in such a way that it was equal to the amount of methane measured in the product gas.

### 3. CONCLUSION

ComGas was developed to solve chemical equilibrium problems for combustion and gasification processes and it is currently available from “Zárate *et al.* (2008)”. Students and educators can use such program to graphically specify and solve complex chemical equilibrium problems for combustion and gasification without needing to install, and navigate an awkward command line interface intrinsic to existing codes, pay expensive licensing fees, or struggle with open-source software compilation. ComGas allow the user to define the fuel composition (by elementary analysis) and the product species. For a given equivalent ratio and pressure, the ComGas calculates the equilibrium composition. On the other hand, the results of this model in relation to other similar programmes ensure its efficiency. Thus, the proposed program is perfectly adequate for the calculations of the combustion and gasification products.

### 3. ACKNOWLEDGEMENTS

We want to acknowledge CNPQ and EBMA to make this work possible.

#### 4. REFERENCES

- Altafini CR, Wander PR, Barreto RM. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. *Energy Convers Manage* 2003;44:2763–77
- Burcat A, Ruscic B. Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase, Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables. The University of Chicago for the U. S. Department of Energy, 2005
- Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid, and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81(8):1051–63.
- De Souza-Santos ML. Solid fuels combustion and gasification: modeling, simulation, and equipment operation. New York: Marcel Dekker; 2004.
- Gordon S, MaBride BJ. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions with applications; I. analysis. NASA Reference Publication 1311. Cleveland (OH): NASA; 1994.
- Jarunghammachote S, Dutta A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy* 2007;32:1660–9.
- Jayah, T.H., Aye, L., Fuller, R.J. and Stewart, D.F. (2003) Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying, *Biomass Bioenergy*, 25, pp. 459-469.
- Kee, R.J., Rupley, F.M., Meeks, E., Miller, J.A., CHEMKIN -III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1996
- Klein SA, Alvarado FL. EES-Engineering Equation Solver for microsoft windows operating systems. F-Chart Software, 2004.
- Li X, Grace JR, Watkinson AP, Lim CJ, Ergu denler A. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. *Fuel* 2001;80:195–207.
- McBride BJ, Gordon S, Reno MA. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. NASA Technical Memorandum 4513, NASA; 1993
- Reynolds, W. C., The Element-Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis: Implementation in the Interactive program STANJAN. Unnumbered Report, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Palo Alto, CA, 1986.
- Zainal ZA, Ali R, Lean CH, Seetharamu KN. Prediction of the performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Convers Manage* 2001;42: 1499–515.
- Zárate H.M.R., Itai Y. and Nogueira M.F.M, ComGas v1.2 - Programa para combustão e gasificação. Universidade Federal do Pará (UFPA). EBMA. 2008. [http://www.ppgem.ufpa.br/uploaded/ComGas\\_v1.2.rar](http://www.ppgem.ufpa.br/uploaded/ComGas_v1.2.rar).

#### 5. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.

## Anexo A.2: Código fonte do programa ComGas no EES

### "Função erro"

Function base(TP;OP)

if ((TP=1) OR (TP=2)) AND (OP=1) then CALL ERROR('Não existem as propriedades desse combustível na base de dados, por favor escolha outra opção no menu propriedades do combustível')

base=1

end

### "Procedimento para o calculo da equação empírica de um gás combustível"

Procedure

gascomb(TP;X\_CH4;X\_C2H2;X\_C2H4;X\_C2H6;X\_C3H6;X\_C3H8;X\_C4H8;X\_C4H10;X\_C5H12;X\_H2;X\_CO2;X\_N2;X\_O2;X\_CO:hfg;X\_g;xg;yg;zg;wg;m\_g;HHVg)

IF (TP<>4) THEN

hfg:=0

xg:=0

yg:=0

zg:=0

wg:=0

m\_g:=0

HHVg:=0

X\_g=0

ELSE

MW\_C:=12,011

MW\_O:=15,9994

MW\_H:=1,0079

MW\_N:=14,005

hf\_CO2:=-393546

hf\_H2O:=-285855

hfg\_CH4:=-74831

hfg\_C2H2:=226748

hfg\_C2H4:=52283

hfg\_C2H6:=-84667

hfg\_C3H6:=20414

hfg\_C3H8:=-103847

hfg\_C4H8:=1172

hfg\_C4H10:=-124733

hfg\_C5H12:=-146440

hfg\_H2:=0

hfg\_CO2:=-393546

```

hfg_N2:=0
hfg_O2:=0
hfg_CO:=-110541
X_g=X_CH4+X_C2H2+X_C2H4+X_C2H6+X_C3H6+X_C3H8+X_C4H8+X_C4H10+X_C5H12+X_H2+X_CO2+X_N2+X_O2+X_CO
hfg=X_CH4*hfg_CH4+X_C2H2*
hfg_C2H2+X_C2H4*hfg_C2H4+X_C2H6*hfg_C2H6+X_C3H6*hfg_C3H6+X_C3H8*hfg_C3H8+X_C4H8*
hfg_C4H8+X_C4H10*hfg_C4H10+X_C5H12*hfg_C5H12+X_H2*hfg_H2+X_CO2*hfg_CO2+X_N2*hfg_N2+
X_O2*hfg_O2+X_CO*hfg_CO
xg=X_CH4+2*X_C2H2+2*X_C2H4+2*X_C2H6+3*X_C3H6+3*X_C3H8+4*X_C4H8+4*X_C4H10+5*X_C
5H12+X_CO2+X_CO
yg=4*X_CH4+2*X_C2H2+4*X_C2H4+6*X_C2H6+6*X_C3H6+8*X_C3H8+8*X_C4H8+10*X_C4H10+12*
X_C5H12+2*X_H2
zg=2*X_CO2+2*X_O2+X_CO
wg=2*X_N2
m_g=xg*MW_C+yg*MW_H+zg*MW_O+wg*MW_N
HHVg=1/m_g*(hfg-xg*hf_CO2-yg/2*hf_H2O)
endif
end

```

"Procedimento para o calculo da composição do ar"

```

Procedure aire(O2_1;a_1;b_1;c_1;d_1;e_1;a;b;c;d;e)

```

```

a:=a_1/O2_1

```

```

b:=b_1/O2_1

```

```

c:=c_1/O2_1

```

```

d:=d_1/O2_1

```

```

e:=e_1/O2_1

```

```

end

```

"Procedimento para o calculo das propriedades do ar e da umidade do combustível"

```

Procedure

```

```

propriedades(T_ar:Cp_R_O2;h_R_O2;s_R_O2;glo_R_O2;Cp_R_N2;h_R_N2;s_R_N2;glo_R_N2;Cp_R_AR;h_
R_AR;s_R_AR;glo_R_AR;Cp_R_HE;h_R_HE;s_R_HE;glo_R_HE;Cp_R_CO2;h_R_CO2;s_R_CO2;glo_R_C
O2;Cp_R_A_H2O;h_R_A_H2O;s_R_A_H2O;glo_R_A_H2O)

```

```

if (T_ar=298,15) or (T_ar=298) then

```

```

Cp_R_O2:=29,315

```

```

h_R_O2:=0

```

```

s_R_O2:=205,046

```

```

glo_R_O2:=-61134,41

```

```

Cp_R_N2:=29,071

```

```

h_R_N2:=0

```

```

s_R_N2:=191,513

```

```

glo_R_N2:=-57099,70

```

```

Cp_R_AR:=20,786
h_R_AR:=0
s_R_AR:=154,733
g|o_R_AR:=-46133,63
Cp_R_HE:=20,786
h_R_HE:=0
s_R_HE:=126,042
g|o_R_HE:=-37579,57
Cp_R_CO2:=37,199
h_R_CO2:=-393550,88
s_R_CO2:=213,739
g|o_R_CO2:=-457277,15
Cp_R_A_H2O:=33,448
h_R_A_H2O:=-241847,70
s_R_A_H2O:=188,717
g|o_R_A_H2O:=-298113,71
else
if (T_ar<1000) OR (T_ar=1000) then
Ru:=8,31451
N2_R[1]:=3,298677000E+00: N2_R[2]=1,408240400E-03: N2_R[3]=-3,963222000E-06:
N2_R[4]=5,641515000E-09: N2_R[5]=-2,444854000E-12
N2_R[6]:=-1,020899900E+03: N2_R[7]=3,950372000E+00
O2_R[1]:=3,212936000E+00: O2_R[2]=1,127486400E-03: O2_R[3]=-5,756150000E-07:
O2_R[4]=1,313877300E-09: O2_R[5]=-8,768554000E-13
O2_R[6]:=-1,005249000E+03: O2_R[7]=6,034737000E+00
H2O_R[1]:=3,386842000E+00: H2O_R[2]=3,474982000E-03: H2O_R[3]=-6,354696000E-06:
H2O_R[4]=6,968581000E-09: H2O_R[5]=-2,506588000E-12
H2O_R[6]:=-3,020811000E+04: H2O_R[7]=2,590232000E+00
CO2_R[1]:=2,275724000E+00: CO2_R[2]=9,922072000E-03: CO2_R[3]=-1,040911300E-05:
CO2_R[4]=6,866686000E-09: CO2_R[5]=-2,117280000E-12
CO2_R[6]:=-4,837314000E+04: CO2_R[7]=1,018848800E+01
AR_R[1]=2,500000000E+00: AR_R[2]=0,000000000E+00: AR_R[3]=0,000000000E+00:
AR_R[4]=0,000000000E+00: AR_R[5]=0,000000000E+00
AR_R[6]=-7,453750000E+02: AR_R[7]=4,366000000E+00
HE_R[1]=2,500000000E+00: HE_R[2]=0,000000000E+00: HE_R[3]=0,000000000E+00:
HE_R[4]=0,000000000E+00: HE_R[5]=0,000000000E+00
HE_R[6]=-7,453750000E+02: HE_R[7]=9,153489000E-01
Cp_R_A_H2O:=(H2O_R[1]+H2O_R[2]*T_ar+H2O_R[3]*T_ar^2+H2O_R[4]*T_ar^3+H2O_R[5]*T_ar^4)*R
u

```

$$h_{R\_A\_H_2O} := (H_2O\_R[1] + H_2O\_R[2]/2 * T_{ar} + H_2O\_R[3]/3 * T_{ar}^2 + H_2O\_R[4]/4 * T_{ar}^3 + H_2O\_R[5]/5 * T_{ar}^4 + H_2O\_R[6]/T_{ar}) * (Ru * T_{ar})$$

$$s_{R\_A\_H_2O} := (H_2O\_R[1] * \ln(T_{ar}) + H_2O\_R[2] * T_{ar} + H_2O\_R[3]/2 * T_{ar}^2 + H_2O\_R[4]/3 * T_{ar}^3 + H_2O\_R[5]/4 * T_{ar}^4 + H_2O\_R[7]) * Ru$$

$$g|o_{R\_A\_H_2O} := h_{R\_A\_H_2O} - s_{R\_A\_H_2O} * T_{ar}$$

$$Cp_{R\_N_2} := (N_2\_R[1] + N_2\_R[2] * T_{ar} + N_2\_R[3] * T_{ar}^2 + N_2\_R[4] * T_{ar}^3 + N_2\_R[5] * T_{ar}^4) * Ru$$

$$s_{R\_N_2} := (N_2\_R[1] * \ln(T_{ar}) + N_2\_R[2] * T_{ar} + N_2\_R[3]/2 * T_{ar}^2 + N_2\_R[4]/3 * T_{ar}^3 + N_2\_R[5]/4 * T_{ar}^4 + N_2\_R[7]) * Ru$$

$$h_{R\_N_2} := (N_2\_R[1] + N_2\_R[2]/2 * T_{ar} + N_2\_R[3]/3 * T_{ar}^2 + N_2\_R[4]/4 * T_{ar}^3 + N_2\_R[5]/5 * T_{ar}^4 + N_2\_R[6]/T_{ar}) * (Ru * T_{ar})$$

$$g|o_{R\_N_2} := h_{R\_N_2} - s_{R\_N_2} * T_{ar}$$

$$Cp_{R\_O_2} := (O_2\_R[1] + O_2\_R[2] * T_{ar} + O_2\_R[3] * T_{ar}^2 + O_2\_R[4] * T_{ar}^3 + O_2\_R[5] * T_{ar}^4) * Ru$$

$$s_{R\_O_2} := (O_2\_R[1] * \ln(T_{ar}) + O_2\_R[2] * T_{ar} + O_2\_R[3]/2 * T_{ar}^2 + O_2\_R[4]/3 * T_{ar}^3 + O_2\_R[5]/4 * T_{ar}^4 + O_2\_R[7]) * Ru$$

$$h_{R\_O_2} := (O_2\_R[1] + O_2\_R[2]/2 * T_{ar} + O_2\_R[3]/3 * T_{ar}^2 + O_2\_R[4]/4 * T_{ar}^3 + O_2\_R[5]/5 * T_{ar}^4 + O_2\_R[6]/T_{ar}) * (Ru * T_{ar})$$

$$g|o_{R\_O_2} := h_{R\_O_2} - s_{R\_O_2} * T_{ar}$$

$$Cp_{R\_CO_2} := (CO_2\_R[1] + CO_2\_R[2] * T_{ar} + CO_2\_R[3] * T_{ar}^2 + CO_2\_R[4] * T_{ar}^3 + CO_2\_R[5] * T_{ar}^4) * Ru$$

$$h_{R\_CO_2} := (CO_2\_R[1] + CO_2\_R[2]/2 * T_{ar} + CO_2\_R[3]/3 * T_{ar}^2 + CO_2\_R[4]/4 * T_{ar}^3 + CO_2\_R[5]/5 * T_{ar}^4 + CO_2\_R[6]/T_{ar}) * (Ru * T_{ar})$$

$$s_{R\_CO_2} := (CO_2\_R[1] * \ln(T_{ar}) + CO_2\_R[2] * T_{ar} + CO_2\_R[3]/2 * T_{ar}^2 + CO_2\_R[4]/3 * T_{ar}^3 + CO_2\_R[5]/4 * T_{ar}^4 + CO_2\_R[7]) * Ru$$

$$g|o_{R\_CO_2} := h_{R\_CO_2} - s_{R\_CO_2} * T_{ar}$$

$$Cp_{R\_AR} := (AR\_R[1] + AR\_R[2] * T_{ar} + AR\_R[3] * T_{ar}^2 + AR\_R[4] * T_{ar}^3 + AR\_R[5] * T_{ar}^4) * Ru$$

$$h_{R\_AR} := (AR\_R[1] + AR\_R[2]/2 * T_{ar} + AR\_R[3]/3 * T_{ar}^2 + AR\_R[4]/4 * T_{ar}^3 + AR\_R[5]/5 * T_{ar}^4 + AR\_R[6]/T_{ar}) * (Ru * T_{ar})$$

$$s_{R\_AR} := (AR\_R[1] * \ln(T_{ar}) + AR\_R[2] * T_{ar} + AR\_R[3]/2 * T_{ar}^2 + AR\_R[4]/3 * T_{ar}^3 + AR\_R[5]/4 * T_{ar}^4 + AR\_R[7]) * Ru$$

$$g|o_{R\_AR} := h_{R\_AR} - s_{R\_AR} * T_{ar}$$

$$Cp_{R\_HE} := (HE\_R[1] + HE\_R[2] * T_{ar} + HE\_R[3] * T_{ar}^2 + HE\_R[4] * T_{ar}^3 + HE\_R[5] * T_{ar}^4) * Ru$$

$$h_{R\_HE} := (HE\_R[1] + HE\_R[2]/2 * T_{ar} + HE\_R[3]/3 * T_{ar}^2 + HE\_R[4]/4 * T_{ar}^3 + HE\_R[5]/5 * T_{ar}^4 + HE\_R[6]/T_{ar}) * (Ru * T_{ar})$$

$$s_{R\_HE} := (HE\_R[1] * \ln(T_{ar}) + HE\_R[2] * T_{ar} + HE\_R[3]/2 * T_{ar}^2 + HE\_R[4]/3 * T_{ar}^3 + HE\_R[5]/4 * T_{ar}^4 + HE\_R[7]) * Ru$$

$$g|o_{R\_HE} := h_{R\_HE} - s_{R\_HE} * T_{ar}$$

else

$$Ru := 8,31451$$

$$N_2\_R[1] := 2,926640000E+00: N_2\_R[2] = 1,487976800E-03: N_2\_R[3] = -5,684760000E-07:$$

$$N_2\_R[4] = 1,009703800E-10: N_2\_R[5] = -6,753351000E-15$$

$$N_2\_R[6] := -9,227977000E+02: N_2\_R[7] = 5,980528000E+00$$

$$O_2\_R[1] := 3,697578000E+00: O_2\_R[2] = 6,135197000E-04: O_2\_R[3] = -1,258842000E-07:$$

$$O_2\_R[4] = 1,775281000E-11: O_2\_R[5] = -1,136435400E-15$$

O2\_R[6]:=-1,233930100E+03: O2\_R[7]=3,189165000E+00

H2O\_R[1]:=2,672145000E+00: H2O\_R[2]=3,056293000E-03: H2O\_R[3]=-8,730260000E-07:  
H2O\_R[4]=1,200996400E-10: H2O\_R[5]=-6,391618000E-15

H2O\_R[6]:=-2,989921000E+04: H2O\_R[7]=6,862817000E+00

CO2\_R[1]:=4,453623000E+00: CO2\_R[2]=3,140168000E-03: CO2\_R[3]=-1,278410500E-06:  
CO2\_R[4]=2,393996000E-10: CO2\_R[5]=-1,669033300E-14

CO2\_R[6]:=-4,896696000E+04: CO2\_R[7]=-9,553959000E-01

AR\_R[1]=2,500000000E+00: AR\_R[2]=0,000000000E+00: AR\_R[3]=0,000000000E+00:  
AR\_R[4]=0,000000000E+00: AR\_R[5]=0,000000000E+00

AR\_R[6]=-7,453750000E+02: AR\_R[7]=4,366000000E+00

HE\_R[1]=2,500000000E+00: HE\_R[2]=0,000000000E+00: HE\_R[3]=0,000000000E+00:  
HE\_R[4]=0,000000000E+00: HE\_R[5]=0,000000000E+00

HE\_R[6]=-7,453750000E+02: HE\_R[7]=9,153489000E-01

Cp\_R\_A\_H2O:=(H2O\_R[1]+H2O\_R[2]\*T\_ar+H2O\_R[3]\*T\_ar^2+H2O\_R[4]\*T\_ar^3+H2O\_R[5]\*T\_ar^4)\*Ru  
u

h\_R\_A\_H2O:=(H2O\_R[1]+H2O\_R[2]/2\*T\_ar+H2O\_R[3]/3\*T\_ar^2+H2O\_R[4]/4\*T\_ar^3+H2O\_R[5]/5\*T\_ar  
^4+H2O\_R[6]/T\_ar)\*(Ru\*T\_ar)

s\_R\_A\_H2O:=(H2O\_R[1]\*ln(T\_ar)+H2O\_R[2]\*T\_ar+H2O\_R[3]/2\*T\_ar^2+H2O\_R[4]/3\*T\_ar^3+H2O\_R[5]/  
4\*T\_ar^4+H2O\_R[7])\*Ru

g|o\_R\_A\_H2O:=h\_R\_A\_H2O-s\_R\_A\_H2O\*T\_ar

Cp\_R\_N2:=(N2\_R[1]+N2\_R[2]\*T\_ar+N2\_R[3]\*T\_ar^2+N2\_R[4]\*T\_ar^3+N2\_R[5]\*T\_ar^4)\*Ru

s\_R\_N2:=(N2\_R[1]\*ln(T\_ar)+N2\_R[2]\*T\_ar+N2\_R[3]/2\*T\_ar^2+N2\_R[4]/3\*T\_ar^3+N2\_R[5]/4\*T\_ar^4+N2  
\_R[7])\*Ru

h\_R\_N2:=(N2\_R[1]+N2\_R[2]/2\*T\_ar+N2\_R[3]/3\*T\_ar^2+N2\_R[4]/4\*T\_ar^3+N2\_R[5]/5\*T\_ar^4+N2\_R[6]/  
T\_ar)\*(Ru\*T\_ar)

g|o\_R\_N2:=h\_R\_N2-s\_R\_N2\*T\_ar

Cp\_R\_O2:=(O2\_R[1]+O2\_R[2]\*T\_ar+O2\_R[3]\*T\_ar^2+O2\_R[4]\*T\_ar^3+O2\_R[5]\*T\_ar^4)\*Ru

s\_R\_O2:=(O2\_R[1]\*ln(T\_ar)+O2\_R[2]\*T\_ar+O2\_R[3]/2\*T\_ar^2+O2\_R[4]/3\*T\_ar^3+O2\_R[5]/4\*T\_ar^4+O2  
\_R[7])\*Ru

h\_R\_O2:=(O2\_R[1]+O2\_R[2]/2\*T\_ar+O2\_R[3]/3\*T\_ar^2+O2\_R[4]/4\*T\_ar^3+O2\_R[5]/5\*T\_ar^4+O2\_R[6]/  
T\_ar)\*(Ru\*T\_ar)

g|o\_R\_O2:=h\_R\_O2-s\_R\_O2\*T\_ar

Cp\_R\_CO2:=(CO2\_R[1]+CO2\_R[2]\*T\_ar+CO2\_R[3]\*T\_ar^2+CO2\_R[4]\*T\_ar^3+CO2\_R[5]\*T\_ar^4)\*Ru

h\_R\_CO2:=(CO2\_R[1]+CO2\_R[2]/2\*T\_ar+CO2\_R[3]/3\*T\_ar^2+CO2\_R[4]/4\*T\_ar^3+CO2\_R[5]/5\*T\_ar^4+  
CO2\_R[6]/T\_ar)\*(Ru\*T\_ar)

s\_R\_CO2:=(CO2\_R[1]\*ln(T\_ar)+CO2\_R[2]\*T\_ar+CO2\_R[3]/2\*T\_ar^2+CO2\_R[4]/3\*T\_ar^3+CO2\_R[5]/4\*T  
\_ar^4+CO2\_R[7])\*Ru

g|o\_R\_CO2:=h\_R\_CO2-s\_R\_CO2\*T\_ar

Cp\_R\_AR:=(AR\_R[1]+AR\_R[2]\*T\_ar+AR\_R[3]\*T\_ar^2+AR\_R[4]\*T\_ar^3+AR\_R[5]\*T\_ar^4)\*Ru

h\_R\_AR:=(AR\_R[1]+AR\_R[2]/2\*T\_ar+AR\_R[3]/3\*T\_ar^2+AR\_R[4]/4\*T\_ar^3+AR\_R[5]/5\*T\_ar^4+AR\_R[6]  
/T\_ar)\*(Ru\*T\_ar)

s\_R\_AR:=(AR\_R[1]\*ln(T\_ar)+AR\_R[2]\*T\_ar+AR\_R[3]/2\*T\_ar^2+AR\_R[4]/3\*T\_ar^3+AR\_R[5]/4\*T\_ar^4+  
AR\_R[7])\*Ru

```

g|o_R_AR:=h_R_AR-s_R_AR*T_ar
Cp_R_HE:=(HE_R[1]+HE_R[2]*T_ar+HE_R[3]*T_ar^2+HE_R[4]*T_ar^3+HE_R[5]*T_ar^4)*Ru
h_R_HE:=(HE_R[1]+HE_R[2]/2*T_ar+HE_R[3]/3*T_ar^2+HE_R[4]/4*T_ar^3+HE_R[5]/5*T_ar^4+HE_R[6]/T_ar)*(Ru*T_ar)
s_R_HE:=(HE_R[1]*ln(T_ar)+HE_R[2]*T_ar+HE_R[3]/2*T_ar^2+HE_R[4]/3*T_ar^3+HE_R[5]/4*T_ar^4+HE_R[6]/T_ar)*Ru
g|o_R_HE:=h_R_HE-s_R_HE*T_ar
endif: endif
end

```

### "Procedimento para o calculo das propriedades dos produtos"

#### Procedure

```

propriproduc(T_P:Cp_CO;h_CO;s_CO;g|o_CO;Cp_CO2;h_CO2;s_CO2;g|o_CO2;Cp_H2;h_H2;s_H2;g|o_H2;Cp_H;h_H;s_H;g|o_H;Cp_OH;h_OH;s_OH;g|o_OH;Cp_H2O;h_H2O;s_H2O;g|o_H2O;Cp_N2;h_N2;s_N2;g|o_N2;Cp_NO;h_NO;s_NO;g|o_NO;Cp_SO2;h_SO2;s_SO2;g|o_SO2;Cp_CH4;h_CH4;s_CH4;g|o_CH4;Cp_O2;h_O2;s_O2;g|o_O2;Cp_O;h_O;s_O;g|o_O;Cp_AR;h_AR;s_AR;g|o_AR;Cp_HE;h_HE;s_HE;g|o_HE)

```

```

if (T_P<1000) OR (T_P=1000) then

```

```

Ru:=8,31451

```

```

CO[1]:=3,262451: CO[2]:=0,0015119409: CO[3]:=-0,000003881755: CO[4]:=0,000000005581944: CO[5]:=-0,000000000002474951: CO[6]:=-14310,539: CO[7]:=4,848897

```

```

CO2[1]:=2,275724: CO2[2]:=0,009922072: CO2[3]:=-0,000010409113: CO2[4]:=0,000000006866686: CO2[5]:=-0,00000000000211728: CO2[6]:=-48373,14: CO2[7]:=10,188488

```

```

H2[1]:=3,298124: H2[2]:=0,0008249441: H2[3]:=-0,0000008143015: H2[4]:=-0,00000000009475434: H2[5]:=4,134872E-13: H2[6]:=-1012,5209: H2[7]:=-3,294094

```

```

H[1]:=2,5: H[2]:=0: H[3]:=0: H[4]:=0: H[5]:=0: H[6]:=25471,62: H[7]:=-0,4601176

```

```

OH[1]:=3,637266: OH[2]:=0,000185091: OH[3]:=-0,0000016761646: OH[4]:=0,000000002387202: OH[5]:=-8,431442E-13: OH[6]:=3606,781: OH[7]:=1,3588605

```

```

H2O[1]:=3,386842: H2O[2]:=0,003474982: H2O[3]:=-0,000006354696: H2O[4]:=0,000000006968581: H2O[5]:=-0,000000000002506588: H2O[6]:=-30208,11: H2O[7]:=2,590232

```

```

N2[1]:=3,298677: N2[2]:=0,0014082404: N2[3]:=-0,000003963222: N2[4]:=0,000000005641515: N2[5]:=-0,000000000002444854: N2[6]:=-1020,8999: N2[7]:=3,950372

```

```

NO[1]:=3,376541: NO[2]:=0,0012530634: NO[3]:=-0,00000330275: NO[4]:=0,00000000521781: NO[5]:=-0,000000000002446262: NO[6]:=9817,961: NO[7]:=5,82959

```

```

SO2[1]:=2,911438: SO2[2]:=0,008103022: SO2[3]:=-0,00000690671: SO2[4]:=0,000000003329015: SO2[5]:=-8,777121E-13: SO2[6]:=-36878,81: SO2[7]:=11,117403

```

```

CH4[1]:=0,7787415: CH4[2]:=0,01747668: CH4[3]:=-0,00002783409: CH4[4]:=0,00000003049708: CH4[5]:=-0,000000000012239307: CH4[6]:=-9825,229: CH4[7]:=13,722195

```

```

O2[1]:=3,212936: O2[2]:=0,0011274864: O2[3]:=-0,000000575615: O2[4]:=0,0000000013138773: O2[5]:=-8,768554E-13: O2[6]:=-1005,249: O2[7]:=6,034737

```

```

O[1]:=2,946428: O[2]:=-0,0016381665: O[3]:=0,000002421031: O[4]:=-0,0000000016028431: O[5]:=3,890696E-13: O[6]:=29147,64: O[7]:=2,963995

```

```

AR[1]:=2,5: AR[2]:=0: AR[3]:=0: AR[4]:=0: AR[5]:=0: AR[6]:=-745,375: AR[7]:=4,366

```

```

HE[1]:=2,5: HE[2]:=0: HE[3]:=0: HE[4]:=0: HE[5]:=0: HE[6]:=-745,375: HE[7]:=0,9153488

```

```

Cp_CO:=(CO[1]+CO[2]*T_P+CO[3]*T_P^2+CO[4]*T_P^3+CO[5]*T_P^4)*Ru

```

$$h_{CO} := (CO[1] + CO[2]/2 * T_P + CO[3]/3 * T_P^2 + CO[4]/4 * T_P^3 + CO[5]/5 * T_P^4 + CO[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_{CO} := (CO[1] * \ln(T_P) + CO[2] * T_P + CO[3]/2 * T_P^2 + CO[4]/3 * T_P^3 + CO[5]/4 * T_P^4 + CO[7]) * Ru$$

$$g|o_{CO} := h_{CO} - s_{CO} * T_P$$

$$Cp_{CO2} := (CO2[1] + CO2[2] * T_P + CO2[3] * T_P^2 + CO2[4] * T_P^3 + CO2[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h_{CO2} := (CO2[1] + CO2[2]/2 * T_P + CO2[3]/3 * T_P^2 + CO2[4]/4 * T_P^3 + CO2[5]/5 * T_P^4 + CO2[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_{CO2} := (CO2[1] * \ln(T_P) + CO2[2] * T_P + CO2[3]/2 * T_P^2 + CO2[4]/3 * T_P^3 + CO2[5]/4 * T_P^4 + CO2[7]) * Ru$$

$$g|o_{CO2} := h_{CO2} - s_{CO2} * T_P$$

$$Cp_{H2} := (H2[1] + H2[2] * T_P + H2[3] * T_P^2 + H2[4] * T_P^3 + H2[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h_{H2} := (H2[1] + H2[2]/2 * T_P + H2[3]/3 * T_P^2 + H2[4]/4 * T_P^3 + H2[5]/5 * T_P^4 + H2[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_{H2} := (H2[1] * \ln(T_P) + H2[2] * T_P + H2[3]/2 * T_P^2 + H2[4]/3 * T_P^3 + H2[5]/4 * T_P^4 + H2[7]) * Ru$$

$$g|o_{H2} := h_{H2} - s_{H2} * T_P$$

$$Cp_H := (H[1] + H[2] * T_P + H[3] * T_P^2 + H[4] * T_P^3 + H[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h_H := (H[1] + H[2]/2 * T_P + H[3]/3 * T_P^2 + H[4]/4 * T_P^3 + H[5]/5 * T_P^4 + H[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_H := (H[1] * \ln(T_P) + H[2] * T_P + H[3]/2 * T_P^2 + H[4]/3 * T_P^3 + H[5]/4 * T_P^4 + H[7]) * Ru$$

$$g|o_H := h_H - s_H * T_P$$

$$Cp_{OH} := (OH[1] + OH[2] * T_P + OH[3] * T_P^2 + OH[4] * T_P^3 + OH[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h_{OH} := (OH[1] + OH[2]/2 * T_P + OH[3]/3 * T_P^2 + OH[4]/4 * T_P^3 + OH[5]/5 * T_P^4 + OH[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_{OH} := (OH[1] * \ln(T_P) + OH[2] * T_P + OH[3]/2 * T_P^2 + OH[4]/3 * T_P^3 + OH[5]/4 * T_P^4 + OH[7]) * Ru$$

$$g|o_{OH} := h_{OH} - s_{OH} * T_P$$

$$Cp_{H2O} := (H2O[1] + H2O[2] * T_P + H2O[3] * T_P^2 + H2O[4] * T_P^3 + H2O[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h_{H2O} := (H2O[1] + H2O[2]/2 * T_P + H2O[3]/3 * T_P^2 + H2O[4]/4 * T_P^3 + H2O[5]/5 * T_P^4 + H2O[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_{H2O} := (H2O[1] * \ln(T_P) + H2O[2] * T_P + H2O[3]/2 * T_P^2 + H2O[4]/3 * T_P^3 + H2O[5]/4 * T_P^4 + H2O[7]) * Ru$$

$$g|o_{H2O} := h_{H2O} - s_{H2O} * T_P$$

$$Cp_{N2} := (N2[1] + N2[2] * T_P + N2[3] * T_P^2 + N2[4] * T_P^3 + N2[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h_{N2} := (N2[1] + N2[2]/2 * T_P + N2[3]/3 * T_P^2 + N2[4]/4 * T_P^3 + N2[5]/5 * T_P^4 + N2[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_{N2} := (N2[1] * \ln(T_P) + N2[2] * T_P + N2[3]/2 * T_P^2 + N2[4]/3 * T_P^3 + N2[5]/4 * T_P^4 + N2[7]) * Ru$$

$$g|o_{N2} := h_{N2} - s_{N2} * T_P$$

$$Cp_{NO} := (NO[1] + NO[2] * T_P + NO[3] * T_P^2 + NO[4] * T_P^3 + NO[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h_{NO} := (NO[1] + NO[2]/2 * T_P + NO[3]/3 * T_P^2 + NO[4]/4 * T_P^3 + NO[5]/5 * T_P^4 + NO[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_{NO} := (NO[1] * \ln(T_P) + NO[2] * T_P + NO[3]/2 * T_P^2 + NO[4]/3 * T_P^3 + NO[5]/4 * T_P^4 + NO[7]) * Ru$$

$$g|o_{NO} := h_{NO} - s_{NO} * T_P$$

$$Cp_{SO2} := (SO2[1] + SO2[2] * T_P + SO2[3] * T_P^2 + SO2[4] * T_P^3 + SO2[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h_{SO2} := (SO2[1] + SO2[2]/2 * T_P + SO2[3]/3 * T_P^2 + SO2[4]/4 * T_P^3 + SO2[5]/5 * T_P^4 + SO2[6]/T_P) * (Ru * T_P)$$

$$s_{SO2} := (SO2[1] * \ln(T_P) + SO2[2] * T_P + SO2[3]/2 * T_P^2 + SO2[4]/3 * T_P^3 + SO2[5]/4 * T_P^4 + SO2[7]) * Ru$$

$$g|o_{SO2} := h_{SO2} - s_{SO2} * T_P$$

$$Cp_{CH4} := (CH4[1] + CH4[2] * T_P + CH4[3] * T_P^2 + CH4[4] * T_P^3 + CH4[5] * T_P^4) * Ru$$

$$h\_CH4:=(CH4[1]+CH4[2]/2*T\_P+CH4[3]/3*T\_P^2+CH4[4]/4*T\_P^3+CH4[5]/5*T\_P^4+CH4[6]/T\_P)*(Ru*T\_P)$$

$$s\_CH4:=(CH4[1]*\ln(T\_P)+CH4[2]*T\_P+CH4[3]/2*T\_P^2+CH4[4]/3*T\_P^3+CH4[5]/4*T\_P^4+CH4[7])*Ru$$

$$g|o\_CH4:=h\_CH4-s\_CH4*T\_P$$

$$Cp\_O2:=(O2[1]+O2[2]*T\_P+O2[3]*T\_P^2+O2[4]*T\_P^3+O2[5]*T\_P^4)*Ru$$

$$h\_O2:=(O2[1]+O2[2]/2*T\_P+O2[3]/3*T\_P^2+O2[4]/4*T\_P^3+O2[5]/5*T\_P^4+O2[6]/T\_P)*(Ru*T\_P)$$

$$s\_O2:=(O2[1]*\ln(T\_P)+O2[2]*T\_P+O2[3]/2*T\_P^2+O2[4]/3*T\_P^3+O2[5]/4*T\_P^4+O2[7])*Ru$$

$$g|o\_O2:=h\_O2-s\_O2*T\_P$$

$$Cp\_O:=(O[1]+O[2]*T\_P+O[3]*T\_P^2+O[4]*T\_P^3+O[5]*T\_P^4)*Ru$$

$$h\_O:=(O[1]+O[2]/2*T\_P+O[3]/3*T\_P^2+O[4]/4*T\_P^3+O[5]/5*T\_P^4+O[6]/T\_P)*(Ru*T\_P)$$

$$s\_O:=(O[1]*\ln(T\_P)+O[2]*T\_P+O[3]/2*T\_P^2+O[4]/3*T\_P^3+O[5]/4*T\_P^4+O[7])*Ru$$

$$g|o\_O:=h\_O-s\_O*T\_P$$

$$Cp\_AR:=(AR[1]+AR[2]*T\_P+AR[3]*T\_P^2+AR[4]*T\_P^3+AR[5]*T\_P^4)*Ru$$

$$h\_AR:=(AR[1]+AR[2]/2*T\_P+AR[3]/3*T\_P^2+AR[4]/4*T\_P^3+AR[5]/5*T\_P^4+AR[6]/T\_P)*(Ru*T\_P)$$

$$s\_AR:=(AR[1]*\ln(T\_P)+AR[2]*T\_P+AR[3]/2*T\_P^2+AR[4]/3*T\_P^3+AR[5]/4*T\_P^4+AR[7])*Ru$$

$$g|o\_AR:=h\_AR-s\_AR*T\_P$$

$$Cp\_HE:=(HE[1]+HE[2]*T\_P+HE[3]*T\_P^2+HE[4]*T\_P^3+HE[5]*T\_P^4)*Ru$$

$$h\_HE:=(HE[1]+HE[2]/2*T\_P+HE[3]/3*T\_P^2+HE[4]/4*T\_P^3+HE[5]/5*T\_P^4+HE[6]/T\_P)*(Ru*T\_P)$$

$$s\_HE:=(HE[1]*\ln(T\_P)+HE[2]*T\_P+HE[3]/2*T\_P^2+HE[4]/3*T\_P^3+HE[5]/4*T\_P^4+HE[7])*Ru$$

$$g|o\_HE:=h\_HE-s\_HE*T\_P$$

else

$$Ru:=8,31451$$

$$CO[1]:=3,025078: CO[2]:=0,0014426885: CO[3]:=-0,0000005630827: CO[4]:=0,00000000010185813:  
CO[5]:=-6,910951E-15: CO[6]:=-14268,35: CO[7]:=6,108217$$

$$CO2[1]:=4,453623: CO2[2]:=0,003140168: CO2[3]:=-0,0000012784105: CO2[4]:=0,0000000002393996:  
CO2[5]:=-1,6690333E-14: CO2[6]:=-48966,96: CO2[7]:=-0,9553959$$

$$H2[1]:=2,991423: H2[2]:=0,0007000644: H2[3]:=-0,00000005633828: H2[4]:=-0,00000000009231578:  
H2[5]:=1,5827519E-15: H2[6]:=-835,034: H2[7]:=-1,3551101$$

$$H[1]:=2,5: H[2]:=0: H[3]:=0: H[4]:=0: H[5]:=0: H[6]:=-25471,62: H[7]:=-0,4601176$$

$$OH[1]:=2,88273: OH[2]:=0,0010139743: OH[3]:=-0,0000002276877: OH[4]:=0,0000000002174683:  
OH[5]:=-5,126305E-16: OH[6]:=3886,888: OH[7]:=5,595712$$

$$H2O[1]:=2,672145: H2O[2]:=0,003056293: H2O[3]:=-0,000000873026: H2O[4]:=0,00000000012009964:  
H2O[5]:=-6,391618E-15: H2O[6]:=-29899,21: H2O[7]:=6,862817$$

$$N2[1]:=2,92664: N2[2]:=0,0014879768: N2[3]:=-0,000000568476: N2[4]:=0,00000000010097038: N2[5]:=-  
6,753351E-15: N2[6]:=-922,7977: N2[7]:=5,980528$$

$$N[1]:=2,450268: N[2]:=0,00010661458: N[3]:=-0,00000007465337: N[4]:=0,00000000001879652: N[5]:=-  
1,0259839E-15: N[6]:=56116,04: N[7]:=4,448758$$

$$NO[1]:=3,245435: NO[2]:=0,0012691383: NO[3]:=-0,000000501589: NO[4]:=0,00000000009169283:  
NO[5]:=-6,275419E-15: NO[6]:=9800,84: NO[7]:=6,417293$$

$$NO2[1]:=4,682859: NO2[2]:=0,002462429: NO2[3]:=-0,0000010422585: NO2[4]:=0,0000000001976902:  
NO2[5]:=-1,3917168E-14: NO2[6]:=-2261,292: NO2[7]:=0,9885985$$

SO2[1]:=5,254498: SO2[2]:=0,001978545: SO2[3]:=-0,0000008204226: SO2[4]:=0,0000000001576383:  
SO2[5]:=-1,1204512E-14: SO2[6]:=-37568,85: SO2[7]:=-1,1460563

CH4[1]:=1,683478: CH4[2]:=0,010237236: CH4[3]:=-0,000003875128: CH4[4]:=0,0000000006785585:  
CH4[5]:=-4,503423E-14: CH4[6]:=-10080,787: CH4[7]:=-9,623395

O2[1]:=3,697578: O2[2]:=0,0006135197: O2[3]:=-0,0000001258842: O2[4]:=0,00000000001775281: O2[5]:=-  
1,1364354E-15: O2[6]:=-1233,9301: O2[7]:=3,189165

O[1]:=2,542059: O[2]:=-0,00002755061: O[3]:=-0,000000003102803: O[4]:=0,000000000004551067: O[5]:=-  
4,368051E-16: O[6]:=29230,8: O[7]:=4,920308

AR[1]:=2,5: AR[2]:=0: AR[3]:=0: AR[4]:=0: AR[5]:=0: AR[6]:=-745,375: AR[7]:=4,366

HE[1]:=2,5: HE[2]:=0: HE[3]:=0: HE[4]:=0: HE[5]:=0: HE[6]:=-745,375: HE[7]:=0,9153489

Cp\_CO:=(CO[1]+CO[2]\*T\_P+CO[3]\*T\_P^2+CO[4]\*T\_P^3+CO[5]\*T\_P^4)\*Ru

h\_CO:=(CO[1]+CO[2]/2\*T\_P+CO[3]/3\*T\_P^2+CO[4]/4\*T\_P^3+CO[5]/5\*T\_P^4+CO[6]/T\_P)\*(Ru\*T\_P)

s\_CO:=(CO[1]\*ln(T\_P)+CO[2]\*T\_P+CO[3]/2\*T\_P^2+CO[4]/3\*T\_P^3+CO[5]/4\*T\_P^4+CO[7])\*Ru

g|o\_CO:=h\_CO-s\_CO\*T\_P

Cp\_CO2:=(CO2[1]+CO2[2]\*T\_P+CO2[3]\*T\_P^2+CO2[4]\*T\_P^3+CO2[5]\*T\_P^4)\*Ru

h\_CO2:=(CO2[1]+CO2[2]/2\*T\_P+CO2[3]/3\*T\_P^2+CO2[4]/4\*T\_P^3+CO2[5]/5\*T\_P^4+CO2[6]/T\_P)\*(Ru\*T\_P)

s\_CO2:=(CO2[1]\*ln(T\_P)+CO2[2]\*T\_P+CO2[3]/2\*T\_P^2+CO2[4]/3\*T\_P^3+CO2[5]/4\*T\_P^4+CO2[7])\*Ru

g|o\_CO2:=h\_CO2-s\_CO2\*T\_P

Cp\_H2:=(H2[1]+H2[2]\*T\_P+H2[3]\*T\_P^2+H2[4]\*T\_P^3+H2[5]\*T\_P^4)\*Ru

h\_H2:=(H2[1]+H2[2]/2\*T\_P+H2[3]/3\*T\_P^2+H2[4]/4\*T\_P^3+H2[5]/5\*T\_P^4+H2[6]/T\_P)\*(Ru\*T\_P)

s\_H2:=(H2[1]\*ln(T\_P)+H2[2]\*T\_P+H2[3]/2\*T\_P^2+H2[4]/3\*T\_P^3+H2[5]/4\*T\_P^4+H2[7])\*Ru

g|o\_H2:=h\_H2-s\_H2\*T\_P

Cp\_H:=(H[1]+H[2]\*T\_P+H[3]\*T\_P^2+H[4]\*T\_P^3+H[5]\*T\_P^4)\*Ru

h\_H:=(H[1]+H[2]/2\*T\_P+H[3]/3\*T\_P^2+H[4]/4\*T\_P^3+H[5]/5\*T\_P^4+H[6]/T\_P)\*(Ru\*T\_P)

s\_H:=(H[1]\*ln(T\_P)+H[2]\*T\_P+H[3]/2\*T\_P^2+H[4]/3\*T\_P^3+H[5]/4\*T\_P^4+H[7])\*Ru

g|o\_H:=h\_H-s\_H\*T\_P

Cp\_OH:=(OH[1]+OH[2]\*T\_P+OH[3]\*T\_P^2+OH[4]\*T\_P^3+OH[5]\*T\_P^4)\*Ru

h\_OH:=(OH[1]+OH[2]/2\*T\_P+OH[3]/3\*T\_P^2+OH[4]/4\*T\_P^3+OH[5]/5\*T\_P^4+OH[6]/T\_P)\*(Ru\*T\_P)

s\_OH:=(OH[1]\*ln(T\_P)+OH[2]\*T\_P+OH[3]/2\*T\_P^2+OH[4]/3\*T\_P^3+OH[5]/4\*T\_P^4+OH[7])\*Ru

g|o\_OH:=h\_OH-s\_OH\*T\_P

Cp\_H2O:=(H2O[1]+H2O[2]\*T\_P+H2O[3]\*T\_P^2+H2O[4]\*T\_P^3+H2O[5]\*T\_P^4)\*Ru

h\_H2O:=(H2O[1]+H2O[2]/2\*T\_P+H2O[3]/3\*T\_P^2+H2O[4]/4\*T\_P^3+H2O[5]/5\*T\_P^4+H2O[6]/T\_P)\*(Ru\*T\_P)

s\_H2O:=(H2O[1]\*ln(T\_P)+H2O[2]\*T\_P+H2O[3]/2\*T\_P^2+H2O[4]/3\*T\_P^3+H2O[5]/4\*T\_P^4+H2O[7])\*Ru

g|o\_H2O:=h\_H2O-s\_H2O\*T\_P

Cp\_N2:=(N2[1]+N2[2]\*T\_P+N2[3]\*T\_P^2+N2[4]\*T\_P^3+N2[5]\*T\_P^4)\*Ru

h\_N2:=(N2[1]+N2[2]/2\*T\_P+N2[3]/3\*T\_P^2+N2[4]/4\*T\_P^3+N2[5]/5\*T\_P^4+N2[6]/T\_P)\*(Ru\*T\_P)

s\_N2:=(N2[1]\*ln(T\_P)+N2[2]\*T\_P+N2[3]/2\*T\_P^2+N2[4]/3\*T\_P^3+N2[5]/4\*T\_P^4+N2[7])\*Ru

g|o\_N2:=h\_N2-s\_N2\*T\_P

```

Cp_NO:=(NO[1]+NO[2]*T_P+NO[3]*T_P^2+NO[4]*T_P^3+NO[5]*T_P^4)*Ru
h_NO:=(NO[1]+NO[2]/2*T_P+NO[3]/3*T_P^2+NO[4]/4*T_P^3+NO[5]/5*T_P^4+NO[6]/T_P)*(Ru*T_P)
s_NO:=(NO[1]*ln(T_P)+NO[2]*T_P+NO[3]/2*T_P^2+NO[4]/3*T_P^3+NO[5]/4*T_P^4+NO[7])*Ru
g|o_NO:=h_NO-s_NO*T_P
Cp_SO2:=(SO2[1]+SO2[2]*T_P+SO2[3]*T_P^2+SO2[4]*T_P^3+SO2[5]*T_P^4)*Ru
h_SO2:=(SO2[1]+SO2[2]/2*T_P+SO2[3]/3*T_P^2+SO2[4]/4*T_P^3+SO2[5]/5*T_P^4+SO2[6]/T_P)*(Ru*T_P)
s_SO2:=(SO2[1]*ln(T_P)+SO2[2]*T_P+SO2[3]/2*T_P^2+SO2[4]/3*T_P^3+SO2[5]/4*T_P^4+SO2[7])*Ru
g|o_SO2:=h_SO2-s_SO2*T_P
Cp_CH4:=(CH4[1]+CH4[2]*T_P+CH4[3]*T_P^2+CH4[4]*T_P^3+CH4[5]*T_P^4)*Ru
h_CH4:=(CH4[1]+CH4[2]/2*T_P+CH4[3]/3*T_P^2+CH4[4]/4*T_P^3+CH4[5]/5*T_P^4+CH4[6]/T_P)*(Ru*T_P)
s_CH4:=(CH4[1]*ln(T_P)+CH4[2]*T_P+CH4[3]/2*T_P^2+CH4[4]/3*T_P^3+CH4[5]/4*T_P^4+CH4[7])*Ru
g|o_CH4:=h_CH4-s_CH4*T_P
Cp_O2:=(O2[1]+O2[2]*T_P+O2[3]*T_P^2+O2[4]*T_P^3+O2[5]*T_P^4)*Ru
h_O2:=(O2[1]+O2[2]/2*T_P+O2[3]/3*T_P^2+O2[4]/4*T_P^3+O2[5]/5*T_P^4+O2[6]/T_P)*(Ru*T_P)
s_O2:=(O2[1]*ln(T_P)+O2[2]*T_P+O2[3]/2*T_P^2+O2[4]/3*T_P^3+O2[5]/4*T_P^4+O2[7])*Ru
g|o_O2:=h_O2-s_O2*T_P
Cp_O:=(O[1]+O[2]*T_P+O[3]*T_P^2+O[4]*T_P^3+O[5]*T_P^4)*Ru
h_O:=(O[1]+O[2]/2*T_P+O[3]/3*T_P^2+O[4]/4*T_P^3+O[5]/5*T_P^4+O[6]/T_P)*(Ru*T_P)
s_O:=(O[1]*ln(T_P)+O[2]*T_P+O[3]/2*T_P^2+O[4]/3*T_P^3+O[5]/4*T_P^4+O[7])*Ru
g|o_O:=h_O-s_O*T_P
Cp_AR:=(AR[1]+AR[2]*T_P+AR[3]*T_P^2+AR[4]*T_P^3+AR[5]*T_P^4)*Ru
h_AR:=(AR[1]+AR[2]/2*T_P+AR[3]/3*T_P^2+AR[4]/4*T_P^3+AR[5]/5*T_P^4+AR[6]/T_P)*(Ru*T_P)
s_AR:=(AR[1]*ln(T_P)+AR[2]*T_P+AR[3]/2*T_P^2+AR[4]/3*T_P^3+AR[5]/4*T_P^4+AR[7])*Ru
g|o_AR:=h_AR-s_AR*T_P
Cp_HE:=(HE[1]+HE[2]*T_P+HE[3]*T_P^2+HE[4]*T_P^3+HE[5]*T_P^4)*Ru
h_HE:=(HE[1]+HE[2]/2*T_P+HE[3]/3*T_P^2+HE[4]/4*T_P^3+HE[5]/5*T_P^4+HE[6]/T_P)*(Ru*T_P)
s_HE:=(HE[1]*ln(T_P)+HE[2]*T_P+HE[3]/2*T_P^2+HE[4]/3*T_P^3+HE[5]/4*T_P^4+HE[7])*Ru
g|o_HE:=h_HE-s_HE*T_P
endif
end
"Função erro"
erro1=base(TP;OP)
"Gás combustível"
CALL
gascomb(TP;Xg_CH4;Xg_C2H2;Xg_C2H4;Xg_C2H6;Xg_C3H6;Xg_C3H8;Xg_C4H8;Xg_C4H10;Xg_C5H12
;Xg_H2;Xg_CO2;Xg_N2;Xg_O2;Xg_CO:hfg;X_g;yg;zg;wg;m_g;HHVg)

```

### "Propriedades produtos"

CALL

propriproduc(T\_P:Cp\_CO;h\_CO;s\_CO;g|o\_CO;Cp\_CO2;h\_CO2;s\_CO2;g|o\_CO2;Cp\_H2;h\_H2;s\_H2;g|o\_H2;Cp\_H;h\_H;s\_H;g|o\_H;Cp\_OH;h\_OH;s\_OH;g|o\_OH;Cp\_H2O;h\_H2O;s\_H2O;g|o\_H2O;Cp\_N2;h\_N2;s\_N2;g|o\_N2;Cp\_NO;h\_NO;s\_NO;g|o\_NO;Cp\_SO2;h\_SO2;s\_SO2;g|o\_SO2;Cp\_CH4;h\_CH4;s\_CH4;g|o\_CH4;Cp\_O2;h\_O2;s\_O2;g|o\_O2;Cp\_O;h\_O;s\_O;g|o\_O;Cp\_AR;h\_AR;s\_AR;g|o\_AR;Cp\_HE;h\_HE;s\_HE;g|o\_HE)

### "Propriedades reagentes"

Callpropriedades(T\_ar:Cp\_R\_O2;h\_R\_O2;s\_R\_O2;g|o\_R\_O2;Cp\_R\_N2;h\_R\_N2;s\_R\_N2;g|o\_R\_N2;Cp\_R\_A R;h\_R\_AR;s\_R\_AR;g|o\_R\_AR;Cp\_R\_HE;h\_R\_HE;s\_R\_HE;g|o\_R\_HE;Cp\_R\_CO2;h\_R\_CO2;s\_R\_CO2;g|o\_R\_CO2;Cp\_R\_A\_H2O;h\_R\_A\_H2O;s\_R\_A\_H2O;g|o\_R\_A\_H2O)

### "Propriedades umidade combustível"

Cp\_R\_C\_H2O=33,448

h\_R\_C\_H2O=-241847,70

s\_R\_C\_H2O=188,717

g|o\_R\_C\_H2O=-298113,71

### "Propriedades a 298 K"

hf\_CO2=-393546

hf\_H2O=-285855

hf\_NO=90297

hf\_SO2=-296842

### "Peso molecular das espécies"

MW\_C=12,011

MW\_O=15,9994

MW\_H=1,0079

MW\_N=14,005

MW\_S=32,06

MW\_AR=39,948

MW\_HE=4,00260

MW\_A=100

MW\_CO2=MW\_C+2\*MW\_O

MW\_CO=MW\_C+MW\_O

MW\_O2=2\*MW\_O

MW\_H2=2\*MW\_H

MW\_H2O=2\*MW\_H+MW\_O

MW\_N2=2\*MW\_N

MW\_NO=MW\_N+MW\_O

MW\_OH=MW\_O+MW\_H

MW\_SO2=MW\_S+2\*MW\_O

MW\_CH4=MW\_C+4\*MW\_H

### "Valores Constantes"

$R_u=8,31451$  [kJ/kmol-K]

$T_R=298,15$  [K]

$P_{ref}=1$  [atm]

"Análise Elementar para fórmula empírica"

$x=(C_x \cdot m_{comb\_s})/(100 \cdot MW_C)$

$y=(H_y \cdot m_{comb\_s})/(100 \cdot MW_H)$

$z=(O_z \cdot m_{comb\_s})/(100 \cdot MW_O)$

$w=(N_w \cdot m_{comb\_s})/(100 \cdot MW_N)$

$v=(S_v \cdot m_{comb\_s})/(100 \cdot MW_S)$

$u=(A_u \cdot m_{comb\_s})/(100 \cdot MW_A)$

$AE_T=C_x+H_y+O_z+N_w+S_v+A_u$

"Razão de equivalência"

$Beta_{est}=N_{comb} \cdot (x+y/4-z/2+w/2+v)$

"FAR seco"

$FARs=m_{comb\_s}/m_{oxd}$

"AFR seco"

$AFRs=m_{oxd}/m_{comb\_s}$

"FAR úmido"

$FARu=m_{comb\_u}/m_{oxd}$

"AFR úmido"

$AFRu=m_{oxd}/m_{comb\_u}$

"Determinação da composição do oxidante de referência"

Call aire(O2\_1;a\_1;b\_1;c\_1;d\_1;e\_1;a;b;c;d;e)

"Número de moles dos reagentes"

$\alpha=(Umid \cdot m_{comb\_s})/(MW_{H_2O} \cdot (100-Umid))$

$N_{comb}=m_{comb\_s}/MW_{comb\_s}$

$N_{R\_C\_H_2O}=\alpha$

$N_{R\_O_2}=\beta$

$N_{R\_N_2}=a \cdot \beta$

$N_{R\_AR}=b \cdot \beta$

$N_{R\_HE}=c \cdot \beta$

$N_{R\_CO_2}=d \cdot \beta$

$N_{R\_A\_H_2O}=e \cdot \beta$

$N_R=N_{comb}+N_{R\_C\_H_2O}+N_{R\_O_2}+N_{R\_N_2}+N_{R\_AR}+N_{R\_HE}+N_{R\_CO_2}+N_{R\_A\_H_2O}$

"Fração molar dos reagentes"

$X_{comb}=N_{comb}/N_R$

$X_{R\_C\_H_2O}=\alpha/N_R$

$X_{R\_O_2}=N_{R\_O_2}/N_R$

$$X_{R\_N2} = N_{R\_N2} / N_R$$

$$X_{R\_AR} = N_{R\_AR} / N_R$$

$$X_{R\_HE} = N_{R\_HE} / N_R$$

$$X_{R\_CO2} = N_{R\_CO2} / N_R$$

$$X_{R\_A\_H2O} = N_{R\_A\_H2O} / N_R$$

$$X_R = X_{comb} + X_{R\_C\_H2O} + X_{R\_O2} + X_{R\_N2} + X_{R\_AR} + X_{R\_HE} + X_{R\_CO2} + X_{R\_A\_H2O}$$

"Peso molecular dos reagentes"

$$MW_{comb\_s} = x * MW_C + y * MW_H + z * MW_O + w * MW_N + v * MW_S + u * MW_A$$

$$MW_R = X_{comb} * MW_{comb\_s} + X_{R\_C\_H2O} * MW_{H2O} + X_{R\_O2} * MW_{O2} + X_{R\_N2} * MW_{N2} + X_{R\_AR} * MW_{AR} + X_{R\_HE} * MW_{HE} + X_{R\_CO2} * MW_{CO2} + X_{R\_A\_H2O} * MW_{H2O}$$

"Massa dos reagentes"

$$m_{comb\_u} = m_{comb\_s} + m_{R\_C\_H2O}$$

$$m_{R\_C\_H2O} = N_{R\_C\_H2O} * MW_{H2O}$$

$$m_{R\_O2} = N_{R\_O2} * MW_{O2}$$

$$m_{R\_N2} = N_{R\_N2} * MW_{N2}$$

$$m_{R\_AR} = N_{R\_AR} * MW_{AR}$$

$$m_{R\_HE} = N_{R\_HE} * MW_{HE}$$

$$m_{R\_CO2} = N_{R\_CO2} * MW_{CO2}$$

$$m_{R\_A\_H2O} = N_{R\_A\_H2O} * MW_{H2O}$$

$$m_R = m_{comb\_u} + m_{R\_O2} + m_{R\_N2} + m_{R\_AR} + m_{R\_HE} + m_{R\_CO2} + m_{R\_A\_H2O}$$

$$m_{oxd} = m_{R\_O2} + m_{R\_N2} + m_{R\_AR} + m_{R\_HE} + m_{R\_CO2} + m_{R\_A\_H2O}$$

"Fração mássica dos reagentes"

$$Y_{comb} = m_{comb\_s} / m_R$$

$$Y_{R\_C\_H2O} = m_{R\_C\_H2O} / m_R$$

$$Y_{R\_O2} = m_{R\_O2} / m_R$$

$$Y_{R\_N2} = m_{R\_N2} / m_R$$

$$Y_{R\_AR} = m_{R\_AR} / m_R$$

$$Y_{R\_HE} = m_{R\_HE} / m_R$$

$$Y_{R\_CO2} = m_{R\_CO2} / m_R$$

$$Y_{R\_A\_H2O} = m_{R\_A\_H2O} / m_R$$

$$Y_R = Y_{comb} + Y_{R\_C\_H2O} + Y_{R\_O2} + Y_{R\_N2} + Y_{R\_AR} + Y_{R\_HE} + Y_{R\_CO2} + Y_{R\_A\_H2O}$$

"Entalpia dos reagentes"

$$h_R = X_{comb} * h_{comb} + X_{R\_C\_H2O} * h_{R\_C\_H2O} + X_{R\_O2} * h_{R\_O2} + X_{R\_N2} * h_{R\_N2} + X_{R\_AR} * h_{R\_AR} + X_{R\_HE} * h_{R\_HE} + X_{R\_CO2} * h_{R\_CO2} + X_{R\_A\_H2O} * h_{R\_A\_H2O}$$

"Entalpia dos reagentes"

$$HH_R = h_{comb} + N_{R\_C\_H2O} * h_{R\_C\_H2O} + N_{R\_O2} * h_{R\_O2} + N_{R\_N2} * h_{R\_N2} + N_{R\_AR} * h_{R\_AR} + N_{R\_HE} * h_{R\_HE} + N_{R\_CO2} * h_{R\_CO2} + N_{R\_A\_H2O} * h_{R\_A\_H2O}$$

"Equações de equilíbrio"

$$N_{\text{comb}}*x+d*\text{Beta}=a1+a2+a12$$

$$N_{\text{comb}}*y+2*\alpha+2*e*\text{beta}=2*a3+2*a4+a5+a6+4*a12$$

$$N_{\text{comb}}*z+\alpha+\text{Beta}*(2+2*d+e)=2*a1+a2+a3+a6+2*a7+a8+a10+2*a11$$

$$N_{\text{comb}}*w+2*a*\text{Beta}=2*a9+a10$$

$$a11=N_{\text{comb}}*v$$

$$a13=b*\text{Beta}$$

$$a14=c*\text{Beta}$$

$$N_{\text{P}}=a1+a2+a3+a4+a5+a6+a7+a8+a9+a10+a11+a12+a13+a14$$

#### "Fração molar dos produtos"

$$X_{\text{CO2}}=a1/N_{\text{P}}; X_{\text{CO}}=a2/N_{\text{P}}; X_{\text{H2O}}=a3/N_{\text{P}}; X_{\text{H2}}=a4/N_{\text{P}}; X_{\text{H}}=a5/N_{\text{P}}$$

$$X_{\text{OH}}=a6/N_{\text{P}}; X_{\text{O2}}=a7/N_{\text{P}}; X_{\text{O}}=a8/N_{\text{P}}; X_{\text{N2}}=a9/N_{\text{P}}; X_{\text{NO}}=a10/N_{\text{P}}$$

$$X_{\text{SO2}}=a11/N_{\text{P}}; X_{\text{CH4}}=a12/N_{\text{P}}; X_{\text{AR}}=a13/N_{\text{P}}; X_{\text{HE}}=a14/N_{\text{P}}$$

$$X_{\text{P}}=X_{\text{CO2}}+X_{\text{CO}}+X_{\text{H2O}}+X_{\text{H2}}+X_{\text{O2}}+X_{\text{N2}}+X_{\text{NO}}+X_{\text{H}}+X_{\text{OH}}+X_{\text{O}}+X_{\text{SO2}}+X_{\text{CH4}}+X_{\text{AR}}+X_{\text{HE}}$$

#### "Peso molecular dos produtos"

$$\text{MW}_{\text{P}}=X_{\text{CO2}}*\text{MW}_{\text{CO2}}+X_{\text{CO}}*\text{MW}_{\text{CO}}+X_{\text{H2O}}*\text{MW}_{\text{H2O}}+X_{\text{H2}}*\text{MW}_{\text{H2}}+X_{\text{H}}*\text{MW}_{\text{H}}+X_{\text{OH}}*\text{MW}_{\text{OH}}+X_{\text{O2}}*\text{MW}_{\text{O2}}+X_{\text{O}}*\text{MW}_{\text{O}}+X_{\text{N2}}*\text{MW}_{\text{N2}}+X_{\text{NO}}*\text{MW}_{\text{NO}}+X_{\text{SO2}}*\text{MW}_{\text{SO2}}+X_{\text{CH4}}*\text{MW}_{\text{CH4}}+X_{\text{AR}}*\text{MW}_{\text{AR}}+X_{\text{HE}}*\text{MW}_{\text{HE}}$$

#### "Massa dos produtos"

$$m_{\text{CO2}}=a1*\text{MW}_{\text{CO2}}; m_{\text{CO}}=a2*\text{MW}_{\text{CO}}; m_{\text{H2O}}=a3*\text{MW}_{\text{H2O}}; m_{\text{H2}}=a4*\text{MW}_{\text{H2}}; m_{\text{H}}=a5*\text{MW}_{\text{H}}$$

$$m_{\text{OH}}=a6*\text{MW}_{\text{OH}}; m_{\text{O2}}=a7*\text{MW}_{\text{O2}}; m_{\text{O}}=a8*\text{MW}_{\text{O}}; m_{\text{N2}}=a9*\text{MW}_{\text{N2}}; m_{\text{NO}}=a10*\text{MW}_{\text{NO}}$$

$$m_{\text{SO2}}=a11*\text{MW}_{\text{SO2}}; m_{\text{CH4}}=a12*\text{MW}_{\text{CH4}}; m_{\text{AR}}=a13*\text{MW}_{\text{AR}}; m_{\text{HE}}=a14*\text{MW}_{\text{HE}}$$

$$m_{\text{A}}=A_{\text{u}}/100*m_{\text{comb}_s}$$

$$m_{\text{P}}=m_{\text{CO2}}+m_{\text{CO}}+m_{\text{H2O}}+m_{\text{H2}}+m_{\text{H}}+m_{\text{OH}}+m_{\text{O2}}+m_{\text{O}}+m_{\text{N2}}+m_{\text{NO}}+m_{\text{SO2}}+m_{\text{CH4}}+m_{\text{AR}}+m_{\text{HE}}+m_{\text{A}}$$

#### "Fração mássica dos produtos"

$$Y_{\text{CO2}}=m_{\text{CO2}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{CO}}=m_{\text{CO}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{H2O}}=m_{\text{H2O}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{H2}}=m_{\text{H2}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{H}}=m_{\text{H}}/m_{\text{P}}$$

$$Y_{\text{OH}}=m_{\text{OH}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{O2}}=m_{\text{O2}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{O}}=m_{\text{O}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{N2}}=m_{\text{N2}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{NO}}=m_{\text{NO}}/m_{\text{P}}$$

$$Y_{\text{SO2}}=m_{\text{SO2}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{CH4}}=m_{\text{CH4}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{AR}}=m_{\text{AR}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{HE}}=m_{\text{HE}}/m_{\text{P}}; Y_{\text{A}}=m_{\text{A}}/m_{\text{P}}$$

$$Y_{\text{P}}=Y_{\text{CO2}}+Y_{\text{CO}}+Y_{\text{H2O}}+Y_{\text{H2}}+Y_{\text{H}}+Y_{\text{OH}}+Y_{\text{O2}}+Y_{\text{O}}+Y_{\text{N2}}+Y_{\text{NO}}+Y_{\text{SO2}}+Y_{\text{CH4}}+Y_{\text{AR}}+Y_{\text{HE}}+Y_{\text{A}}$$

#### "Cp dos produtos"

$$\text{Cp}_{\text{P}}=X_{\text{CO2}}*\text{Cp}_{\text{CO2}}+X_{\text{CO}}*\text{Cp}_{\text{CO}}+X_{\text{H2O}}*\text{Cp}_{\text{H2O}}+X_{\text{H2}}*\text{Cp}_{\text{H2}}+X_{\text{H}}*\text{Cp}_{\text{H}}+X_{\text{OH}}*\text{Cp}_{\text{OH}}+X_{\text{O2}}*\text{Cp}_{\text{O2}}+X_{\text{O}}*\text{Cp}_{\text{O}}+X_{\text{N2}}*\text{Cp}_{\text{N2}}+X_{\text{NO}}*\text{Cp}_{\text{NO}}+X_{\text{SO2}}*\text{Cp}_{\text{SO2}}+X_{\text{CH4}}*\text{Cp}_{\text{CH4}}+X_{\text{AR}}*\text{Cp}_{\text{AR}}+X_{\text{HE}}*\text{Cp}_{\text{HE}}$$

#### "Entalpia dos produtos"

$$h_{\text{P}}=X_{\text{CO2}}*h_{\text{CO2}}+X_{\text{CO}}*h_{\text{CO}}+X_{\text{H2O}}*h_{\text{H2O}}+X_{\text{H2}}*h_{\text{H2}}+X_{\text{H}}*h_{\text{H}}+X_{\text{OH}}*h_{\text{OH}}+X_{\text{O2}}*h_{\text{O2}}+X_{\text{O}}*h_{\text{O}}+X_{\text{N2}}*h_{\text{N2}}+X_{\text{NO}}*h_{\text{NO}}+X_{\text{SO2}}*h_{\text{SO2}}+X_{\text{CH4}}*h_{\text{CH4}}+X_{\text{AR}}*h_{\text{AR}}+X_{\text{HE}}*h_{\text{HE}}$$

#### "Entropia dos produtos"

$s_P = X_{CO_2} s_{CO_2} + X_{CO} s_{CO} + X_{H_2O} s_{H_2O} + X_{H_2} s_{H_2} + X_H s_H + X_{OH} s_{OH} + X_{O_2} s_{O_2} + X_O s_O + X_{N_2} s_{N_2} + X_{NO} s_{NO} + X_{SO_2} s_{SO_2} + X_{CH_4} s_{CH_4} + X_{AR} s_{AR} + X_{HE} s_{HE}$

"Gibbs dos produtos"

$g|_o_P = X_{CO_2} g|_o_{CO_2} + X_{CO} g|_o_{CO} + X_{H_2O} g|_o_{H_2O} + X_{H_2} g|_o_{H_2} + X_H g|_o_H + X_{OH} g|_o_{OH} + X_{O_2} g|_o_{O_2} + X_O g|_o_O + X_{N_2} g|_o_{N_2} + X_{NO} g|_o_{NO} + X_{SO_2} g|_o_{SO_2} + X_{CH_4} g|_o_{CH_4} + X_{AR} g|_o_{AR} + X_{HE} g|_o_{HE}$

"Entalpia dos produtos"

$HH_P = a_1 h_{CO_2} + a_2 h_{CO} + a_3 h_{H_2O} + a_4 h_{H_2} + a_5 h_H + a_6 h_{OH} + a_7 h_{O_2} + a_8 h_O + a_9 h_{N_2} + a_{10} h_{NO} + a_{11} h_{SO_2} + a_{12} h_{CH_4} + a_{13} h_{AR} + a_{14} h_{HE}$

"Entalpia do gás"

$m_{gas} = m_P - m_A$

$h_{gas} = HH_P / m_{gas}$

"Calculo do PCI"

$LHV = HHV - 8,936 * 2442,94 * (H_y / 100)$

"Calculo do PCS úmido"

$HHV_u = HHV * (1 - U_{mid} / 100)$

"Calculo do PCI úmido"

$LHV_u = HHV * m_{comb_s} / m_{comb_u} - (m_{H_2O_c} + m_{R_C_H_2O}) / m_{comb_u} * 2442,94$

$m_{H_2O_c} = y / 2 * MW_{H_2O}$

"Calor de reação"

$Q_{CR} = HH_P - HH_R$

$P_{prod} = p_v * P_R * ((N_P * T_P) / (N_R * T_R) - 1) + P_R$