



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MATHEUS HENRIQUE CASTANHA CAVALCANTI

EFICIÊNCIA DE COMBUSTÃO DE UM QUEIMADOR A DIESEL UTILIZANDO H_2

Recife
2024

MATHEUS HENRIQUE CASTANHA CAVALCANTI

EFICIÊNCIA DE COMBUSTÃO DE UM QUEIMADOR A DIESEL UTILIZANDO H₂

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadora: Leonie Asfora Sarubbo Gama

Coorientadora: Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Recife

2024

Cavalcanti, Matheus Henrique Castanha.

Eficiência de combustão de um queimador a diesel utilizando H₂
/ Matheus Henrique Castanha Cavalcanti. - Recife, 2024.
106f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco,
Centro de Tecnologia e Geociência, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2024.

Orientação: Leonie Asfora Sarubbo.

Coorientação: Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Inclui referências.

1. Hidrôgeno; 2. Combustão; 3. Queimador Industrial. I.
Sarubbo, Leonie Asfora. II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de
Menezes. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

MATHEUS HENRIQUE CASTANHA CAVALCANTI

EFICIÊNCIA DE COMBUSTÃO DE UM QUEIMADOR A DIESEL UTILIZANDO H₂

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 30 / 08 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos
(Examinador Externo)
Universidade Católica de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais, que me apoiam mesmo nos momentos mais sombrios, esta conquista é dedicada a vocês. Vocês foram minha âncora quando me vi à deriva, me guiando com amor e compreensão quando quase desisti. Este mestrado é um testemunho do poder do amor e da resiliência que vocês me ensinaram.

Aos meus amigos e colegas de turma, que estenderam a mão quando me sentia mais sozinho do que nunca, agradeço por serem minha rede de apoio durante os momentos difíceis. Cada palavra de encorajamento foi um raio de luz em meio à escuridão, mostrando-me que nunca estive verdadeiramente sozinho.

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), aos meus professores e mentores, que não apenas me ensinaram, mas também me inspiraram a nunca desistir, mesmo quando tudo parecia perdido. Suas palavras de incentivo e orientação foram como faróis na tempestade, guiando-me de volta ao caminho mesmo quando eu me sentia perdido.

Essa conquista não é apenas minha, mas de todos que estiveram ao meu lado, me apoiando e acreditando em mim quando eu mesmo duvidava. Chegar até aqui é foi uma verdadeira superação pessoal. Que este seja apenas o começo de uma nova fase, onde continuarei a crescer e a superar desafios, inspirado pela força que encontrei dentro de mim.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do **Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP**, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao **PRH 30.1**, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O uso de combustíveis fósseis agrava a poluição ambiental, as mudanças climáticas e a crise energética. O hidrogênio é crucial na transição para uma economia de baixo carbono e para alcançar as metas de emissões líquidas zero de gases de efeito estufa. Sua combustão, livre de carbono, produz apenas água, reduzindo emissões de carbono em motores de combustão interna e melhorando a eficiência térmica. Para reduzir o consumo de óleo diesel na geração de energia elétrica industrial, estão sendo exploradas fontes alternativas de energia que sejam eficazes, rentáveis e operacionais, visando uma transição energética eficiente. Portanto, o objetivo deste trabalho é realizar o levantamento da eficiência de combustão de um motor de combustão interna à diesel (queimador) e realizar a mistura deste óleo com hidrogênio para constatar a possível melhoria da eficiência térmica do processo e da redução de gases do efeito estufa gerados pela reação química. Para obtenção destes dados foi construído o laboratório de processos termoquímicos e a eficiência térmica da combustão foi obtida através do balanço energético do sistema. Uma eficiência média de combustão do óleo diesel de $41,32\% \pm 4,4$ e de $47,33\% \pm 6,15$ para a mistura óleo diesel-H₂ foram calculadas. Os gases de exaustão da queima do óleo diesel foram analisados e valores médios de emissões foram obtidos através do analisador de gases, dentre os gases analisados foram registradas as concentrações médias de $6,56 \times 10^6$ ppm de CO₂, 43 ppm de NO_x e 3,13 ppm de SO₂, principais causadores do efeito estufa e chuva ácida. Também foi detectado 320 ppm de C_xH_y e <0,01 ppm para CO. As emissões da mistura produziram 6,5% menos NO_x e 13000 ppm a menos de CO₂. O *software* Aspen Plus foi capaz de simular um cenário em que maiores vazões de combustíveis fossem utilizadas, revelando elevadas temperaturas para os gases de exaustão e indicando quais variáveis influenciam de forma mais significativa na produção de energia na forma de calor. De acordo com a literatura, o hidrogênio melhora o processo de combustão devido a facilidade de queima, alto limite de inflamabilidade, poder calorífico e tamanho de chama quando comparado a combustíveis derivados de petróleo e também é capaz de aumentar a eficiência térmica da reação.

Palavras-chave: hidrogênio, eficiência térmica, queimador, transição energética, Aspen Plus.

ABSTRACT

The use of fossil fuels exacerbates environmental pollution, climate change, and the energy crisis. Hydrogen is crucial in the transition to a low-carbon economy and in achieving net-zero greenhouse gas emissions targets. Its carbon-free combustion produces only water, reducing carbon emissions in internal combustion engines and improving thermal efficiency. To reduce diesel oil consumption in industrial power generation, alternative energy sources that are effective, cost-efficient, and operational are being explored, aiming for an efficient energy transition. Therefore, the objective of this study is to assess the combustion efficiency of a diesel internal combustion engine (burner) and to mix this oil with hydrogen to determine the potential improvement in the thermal efficiency of the process and the reduction of greenhouse gases generated by the chemical reaction. To obtain these data, a thermochemical processes laboratory was constructed, and the thermal efficiency of combustion was obtained through the system's energy balance. An average combustion efficiency of $41.32\% \pm 4.4$ for diesel oil and $47.33\% \pm 6.15$ for the diesel oil-H₂ mixture was calculated. The exhaust gases from diesel oil combustion were analyzed, and average emission values were obtained using a gas analyzer. Among the gases analyzed, average concentrations of 6.56×10^6 ppm of CO₂, 43 ppm of NO_x, and 3.13 ppm of SO₂, the main causes of the greenhouse effect and acid rain, were recorded. Additionally, 320 ppm of C_xH_y and <0.01 ppm of CO were detected. The emissions from the mixture produced 6.5% less NO_x and 13000 ppm less CO₂. The Aspen Plus software was able to simulate a scenario with higher fuel flow rates, revealing elevated temperatures for the exhaust gases and indicating which variables most significantly influence energy production in the form of heat. According to the literature, hydrogen improves the combustion process due to its ease of ignition, high flammability limit, calorific value, and flame size compared to petroleum-derived fuels, and it is also capable of increasing the thermal efficiency of the reaction.

Keywords: hydrogen, thermal efficiency, burner, energy transition, Aspen Plus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Caracterização de combustíveis sólidos pelas razões atômicas H/C e O/C no diagrama de Van Krevelen	20
Figura 2 - Caracterização de combustíveis sólidos pelo poder calorífico e conteúdo volátil	20
Figura 3 - A influência do teor de oxigênio na densidade energética dos combustíveis líquidos	25
Figura 4 - Rotas tecnológicas para produção de H ₂	28
Figura 5 - Esquema de uma membrana trocadora de prótons (PEM)	28
Figura 6 – Esquema de uma membrana trocadora de ânions (AEM)	29
Figura 7 - Tecnologias de produção a partir de fontes fósseis e renováveis	30
Figura 8 - Chamas de GLP com crescente número de Reynolds, da esquerda para direita, (A) Pré-Misturadas e (B) Difusivas	35
Figura 9 - Uma representação visual da estrutura fundamental e dos componentes envolvidos em um processo de combustão industrial	37
Figura 10 – Esquema de um queimador de mistura por difusão	39
Figura 11 - Esquema de um queimador de pré-mistura	40
Figura 12 - Esquema de um queimador de pré-mistura parcial	41
Figura 13 - Esquema de um queimador de estágios	41
Figura 14 - Sistema simplificado de uma fornalha	48
Figura 15 - Impactos da oxidação do hidrogênio nas concentrações de gases de efeito estufa atmosféricos e no aquecimento global	52
Figura 16 - Cenário da oferta global de combustíveis fósseis	54
Figura 17 – Custo projetado até 2050 para o hidrogênio de baixo carbono produzido a partir de eletricidade renovável	57
Figura 18 - <i>Roadmap</i> do hidrogênio LAC 2023	59
Figura 19 - Variações no custo, desempenho e demandas de materiais por unidade em tecnologias de energia limpa selecionadas de 2010 a 2022	60
Figura 20 - Custos associados ao armazenamento e transmissão de hidrogênio por meio de gasodutos e navios, assim como os custos de liquefação e conversão do hidrogênio	63

Figura 21 - Mapa das possíveis dinâmicas de importação e exportação de hidrogênio de baixo carbono em 2040	63
Figura 22 - Demanda mundial de hidrogênio no Cenário de Emissões Líquidas Zero, no período de 2022 a 2050	65
Figura 23 - Tanque de armazenamento de óleo diesel	67
Figura 24 – Cilindro de gás hidrogênio	68
Figura 25 – Compressor de ar comprimido	68
Figura 26 – PD&I do laboratório de processos termoquímicos do IATI	69
Figura 27– Dispositivo de injeção acoplado à grade de suporte	70
Figura 28 – Vistas lateral direita e superior do queimador	71
Figura 29 – Queimador PRESS 140 P/NA	72
Figura 30 – Bico injetor do queimador	72
Figura 31 – Fornalha do laboratório de processos termoquímicos	73
Figura 32 – Chaminé	74
Figura 33 – Esquema do sistema e da tiragem natural da chaminé	75
Figura 34 – (A) Analisador de gases, (B) Haste (destacada em vermelho) com a sonda na ponta	75
Figura 35 – Local de inserção da haste do analisador	76
Figura 36 - Medidor de pressão diferencial TESTO 510	77
Figura 37 - Volume de controle para o cálculo do balanço de energia	78
Figura 38 – Definição dos componentes no Aspen Plus	81
Figura 39 – Fluxograma para a simulação de combustão	82
Figura 40 – Diagrama de Pareto para o planejamento experimental da carga térmica	94
Figura 41 – Gráfico de superfície de resposta para a interação entre vazão de óleo diesel e ar comprimido	95
Figura 42 – Gráfico de superfície de resposta para a interação entre vazão de óleo diesel e H ₂	95
Figura 43 – Gráfico de superfície de resposta para a interação entre vazão de H ₂ e ar comprimido	96

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação do hidrogênio em escala de cores	31
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos queimadores	47
Tabela 2 - Tempos de resposta das células de medição utilizadas no analisador	76
Tabela 3 – Matriz de níveis para a carga térmica	84
Tabela 4 – Matriz de experimentos para a carga térmica	85
Tabela 5 – Energia térmica produzida pela queima de óleo diesel e as propriedades da corrente de exaustão	86
Tabela 6 – Eficiência de combustão média para o óleo diesel	87
Tabela 7 – Concentração média dos gases de exaustão oriundos da queima da mistura óleo diesel	88
Tabela 8 – Energia térmica produzida pela queima do diesel com H ₂ e as propriedades médias da corrente de exaustão da mistura	89
Tabela 9 – Eficiência de combustão média para a mistura diesel-H ₂	89
Tabela 10 – Concentração média dos gases de exaustão oriundos da queima da mistura óleo diesel e H ₂	89
Tabela 11 – Resultados da simulação utilizando Aspen Plus® para obtenção da carga térmica da mistura diesel-H ₂	91
Tabela 12 – Gases de exaustão oriundos da queima de mistura diesel-H ₂	91
Tabela 13 – Efeitos estimados para planejamento fatorial tendo como variável resposta a carga térmica	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEL	Eletrolisadores Alcalinos (<i>Alkaline Electrolyzers</i>)
AFR	Razão ar/combustível (<i>Air-Fuel Ratio</i>)
AEM	Membrana de Troca de Ânions (<i>Anion Exchange Membrane</i>)
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CAGR	Taxa de Crescimento Anual Composta (<i>Compound Annual Growth Rate</i>)
CCUS	Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (<i>Carbon Capture, Utilization, and Storage</i>)
COP 26	26ª Conferência das Partes da UNFCCC
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido (<i>Fluid Catalytic Cracking</i>)
GEEs	Gases de Efeito Estufa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HFO	Óleo Combustível Pesado (<i>Heavy Fuel Oil</i>)
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IEA	Agência Internacional de Energia (<i>International Energy Agency</i>)
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
LAC	América Latina e Caribe (<i>Latin America and Caribbean</i>)
LFO	Óleo Combustível Leve (<i>Light Fuel Oil</i>)
MMSW	Resíduos Sólidos Urbanos Mistos (<i>Mixed Municipal Solid Waste</i>)
NZBA	<i>Net Zero Banking Alliance</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PAN	Nitrato de Peroxiacetila
PEM	Membrana de Troca de Prótons (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
PEMFC	Célula a Combustível de Troca de Prótons (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PLC	Controlador Lógico Programável (<i>Programmable Logic Controller</i>)
PV	Fotovoltaico (<i>Photovoltaic</i>)
QAV	Querosene de Aviação
SAF	Combustível de Aviação Sustentável (<i>Sustainable Aviation Fuel</i>)

SMR	Reforma a Vapor de Metano
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima

LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{Q}$	Vazão de calor
$\dot{m}$	Vazão mássica
cp	Calor específico
T	Temperatura
n	Eficiência térmica
PCI	Poder Calorífico Inferior

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	18
2.1.1	Combustíveis sólidos	19
2.1.2	Combustíveis Líquidos	21
2.1.3	Combustíveis gasosos	22
2.2	BIOCOMBUSTÍVEIS	23
2.2.1	Biocombustíveis “ <i>drop-in</i> ”	25
2.3	HIDROGÊNIO	26
2.3.1	Tecnologias de produção	27
2.3.2	Classificação do hidrogênio	31
2.4	COMBUSTÃO	32
2.5	QUEIMADORES – <i>BURNERS</i>	37
2.5.1	Classificação dos queimadores	38
2.5.1.1	Classificação dos queimadores baseada na mistura de ar/combustível	38
2.5.1.2	Queimadores de mistura por difusão	39
2.5.1.3	Queimadores de pré-mistura	39
2.5.1.4	Queimadores de pré-mistura parcial	40
2.5.1.5	Queimadores de estágio	41
2.5.2	Classificação dos queimadores baseados no combustível	42
2.5.2.1	Queimadores de combustível gasoso – <i>Gas burners</i>	42
2.5.2.2	Queimadores de combustível líquido – <i>Liquid burners</i>	43
2.5.2.3	Queimadores de combustível sólido – <i>Solid burners</i>	44
2.5.2.4	Queimadores de duplo combustível – <i>Dual fuel burners</i>	45
2.6	FORNALHA	48

2.7	EMISSÕES E MEIO AMBIENTE	50
2.8	ASPECTOS ECONÔMICOS	55
2.8.1	Economia do hidrogênio	56
2.8.2	Barreiras econômicas do armazenamento e transmissão	61
2.8.3	Perspectivas futuras	64
2.9	SOFTWARE ASPEN PLUS®	66
3	MATERIAL E MÉTODOS	67
3.1	FLUIDOS	67
3.1.1	Óleo diesel	67
3.1.2	Gás hidrogênio (H₂)	68
3.1.3	Ar comprimido	68
3.1.4	Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	69
3.2	LABORATÓRIO DE PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	69
3.3	EQUIPAMENTOS	70
3.3.1	Dispositivo de injeção	70
3.3.2	Queimador	71
3.3.3	Fornalha	73
3.3.4	Chaminé	74
3.3.5	Analizador de Gases de Combustão	75
3.3.6	Medidor de pressão diferencial	77
3.4	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA TÉRMICA DA COMBUSTÃO DO DIESEL	78
3.5	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA TÉRMICA DA COMBUSTÃO DA MISTURA DIESEL-H ₂	80
3.6	SIMULAÇÃO DA COMBUSTÃO UTILIZANDO O SOFTWARE ASPEN PLUS®	81
3.6.1	Definição dos componentes	81
3.6.2	Definição do método – <i>property method</i>	82

3.6.3	Fluxograma da simulação	82
3.6.4	Reações inseridas no reator	83
3.6.5	Planejamento experimental fatorial (DCCR) para o cálculo da eficiência térmica da combustão da mistura diesel-H₂	84
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
4.1	EFICIÊNCIA TÉRMICA DO ÓLEO DIESEL E ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO	86
4.2	EFICIÊNCIA TÉRMICA DA COMBUSTÃO DA MISTURA DIESEL-H₂ E ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO	88
4.3	SIMULAÇÃO DA COMBUSTÃO DA MISTURA DIESEL-H₂ NO ASPEN PLUS® E ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO TÉORICOS	90
5	CONCLUSÕES	98
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são explorados os conceitos fundamentais relacionados aos combustíveis fósseis e biocombustíveis, com ênfase no hidrogênio e suas técnicas de produção. São discutidos os princípios elementares da queima, os diversos tipos de queimadores e fornalhas empregados na indústria, assim como as consequências ambientais das emissões gasosas. Além disso, são analisados os aspectos econômicos associados ao uso do hidrogênio, incluindo desafios e perspectivas futuras. O capítulo também destaca a aplicação do software Aspen Plus® na simulação de processos de combustão, evidenciando sua relevância para modelagem e análise de dados experimentais.

2.1 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Os combustíveis são substâncias que ao receberem calor reagem quimicamente com um oxidante (normalmente oxigênio), liberando energia como

produto. A aplicação de um combustível é ditada em sua maioria com base no custo, disponibilidade e facilidade de manuseio e seu uso deve estar em conformidade com as regulamentações ambientais. Algumas das principais propriedades físicas são: densidade relativa, massa molecular, pressão de vapor, viscosidade, ponto de fulgor, faixa de inflamabilidade, entalpia, calor específico e latente. A maioria dos combustíveis utilizados em sistemas de combustão é derivada de fontes fósseis não renováveis, mas há exceções, como hidrogênio, etanol, metanol e os biocombustíveis. (Lefebvre, 2010; Mcallister et al., 2011).

Os combustíveis fósseis são formados a partir da matéria orgânica oriunda de restos de animais e plantas que se acumularam em reservatórios subterrâneos e entraram em decomposição há milhões de anos, sob pressões e temperaturas elevadas. Essa matéria passou por uma série de processos de maturação, transformando-se em sedimentos orgânicos no interior da crosta terrestre e tornando-se fonte de energia. O uso desses combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão mineral) agravam os efeitos do aquecimento global devido à quantidade líquida positiva de emissões de dióxido de carbono provenientes da queima dos hidrocarbonetos contidos em suas estruturas moleculares, estes podendo ser parafinas, olefinas, naftenos ou aromáticos. É comum classificar os combustíveis com base no seu estado físico: sólido, gás ou líquido (Mcallister et al., 2011; Speight, 2019; Mullinger, 2022).

2.1.1 Combustíveis sólidos

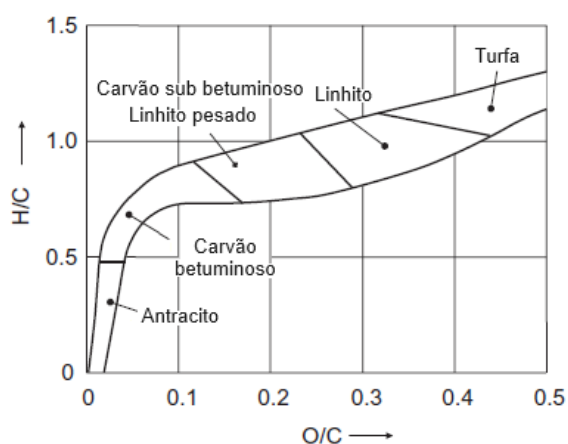
Os combustíveis sólidos constituem as matérias orgânicas oriundas de diversas fontes como madeira, turfa, linhito e carvão e outras formas de biomassa que por séculos foram utilizados para produzir energia e criar chama. O carvão foi um dos primeiros combustíveis sólidos utilizados na geração de energia, principalmente durante a revolução industrial, sendo bastante utilizado no abastecimento dos fornos e dos motores da época. Existem predominantemente três classes de combustíveis sólidos: biomassa (madeira, polpa de licor¹, cascas de arroz, resíduos de algodão,

¹ Resíduo obtido através do processo Kraft da madeira.

grãos de café, etc.), fóssil (carvão²) e residual (ou do inglês, *mixed municipal solid waste* (MMSW)), que incluem os rejeitos urbanos como papel, comida, plásticos, lixo hospitalar, produtos químicos, etc. (Tillman, 2012).

Combustíveis sólidos podem ser caracterizados pelo seu grau de carbonização. Na Figura 1, diferentes combustíveis sólidos são apresentados no diagrama de Van Krevelen. Com base nesta figura, as razões atômicas H/C e O/C são altas para combustíveis com baixo grau de carbonização, como turfa e linhito. As respectivas razões diminuem com o aumento do grau de carbonização.

Figura 1 - Caracterização de combustíveis sólidos pelas razões atômicas H/C e O/C no diagrama de Van Krevelen

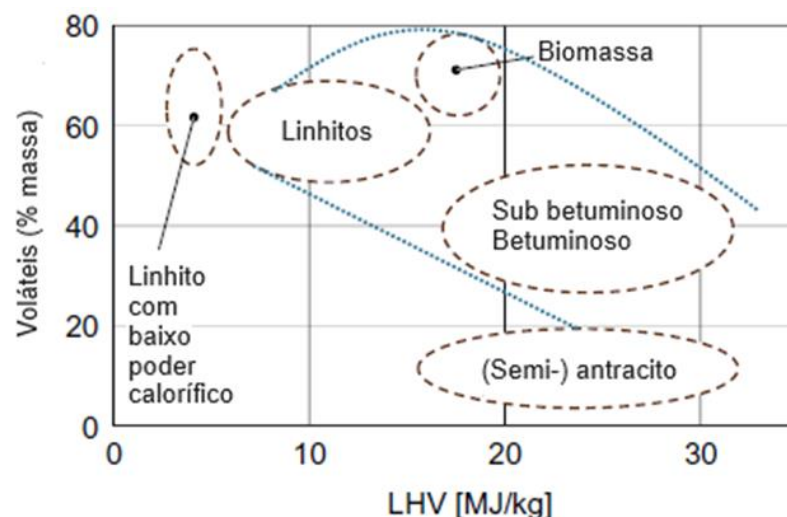


Fonte: Adaptado de Agraniotis et al. (2017)

Na Figura 2, os combustíveis sólidos tem sua classificação apresentada com base em seu poder calorífico e seu conteúdo de matéria volátil. O valor calorífico líquido varia entre 3,5 e 33 MJ/kg e a faixa de conteúdo volátil é de 4% a 70% em peso (livre de cinzas secas).

Figura 2 - Caracterização de combustíveis sólidos pelo poder calorífico e conteúdo volátil.

² Os carvões combustíveis podem ser: turfa, linhito, hulha e antracito; cada um deles possuem teores de carbono diferentes.



Fonte: Adaptado de Agraniotis et al. (2017)

2.1.2 Combustíveis Líquidos

Os combustíveis líquidos são amplamente utilizados na indústria pelas facilidades de armazenamento, operação e transporte. A maioria dos combustíveis líquidos é baseada no petróleo, embora no passado os combustíveis líquidos tenham sido produzidos a partir de alcatrões de carvão³ (Mullinger, 2022). São combustíveis líquidos os seguintes derivados de petróleo: gasolina, óleo diesel, querosene de aviação (QAV) e óleo combustível. As principais propriedades físicas dos combustíveis são: densidade (kg/m^3 no S.I), massa específica, viscosidade ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ no S.I ou St), ponto de fulgor (K, no S.I), calor específico ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ no S.I) e poder calorífico ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ no S.I). (Lefebvre, 2010; Mcallister et al., 2011, Mullinger, 2022).

A gasolina é um produto obtido a partir do refino do petróleo e sua composição depende de sua origem, dos processos de refino do petróleo e da sua utilização, seja na aviação caracterizando-se por apresentar alto desempenho, possuindo uma mistura de hidrocarbonetos de 5 a 10 átomos de carbono e ponto de ebulição dos seus componentes entre 30° a 170°C ou no setor automotivo, sendo um combustível para refinarias, automóveis e uso militar, apresenta uma mistura de hidrocarbonetos de 4 a 12 átomos de carbono, com ponto de ebulição dos seus componentes entre 30° a 225°C). Com base no seu número de octano, as gasolinas automotivas são classificadas, de modo geral, em dois tipos: “regular” e “premium”. No Brasil, a Agência

³ Líquido preto e espesso derivado do carvão. Subproduto da produção de coque.

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, (ANP) especifica três tipos de gasolinas automotivas, tipo A, tipo B e tipo C, sendo a gasolina do tipo B de uso exclusivo das forças armadas de sua origem e dos processos de refino do petróleo (PETROBRAS, 2021a).

O óleo diesel é um combustível composto principalmente por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos. Possui diferentes tipos, classificados de acordo com os teores máximos de enxofre: S-10, S-500 e S-1800. O S-10 é utilizado em transporte de cargas e passageiros, indústria, geração de energia e maquinário. O S-500 é adequado para veículos a diesel fabricados antes de 2012, como ônibus e caminhões. O S-1800 é usado na geração de energia, transporte ferroviário e mineração a céu aberto. O óleo diesel marítimo é destinado a embarcações. Além disso, o óleo diesel pode conter adição de biodiesel dentro dos limites legais (PETROBRAS, 2021b).

O querosene de aviação Jet-A1 ou QAV, é um derivado de petróleo obtido por destilação direta com faixa de temperatura de 150 a 300°C, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos de 9 a 15 átomos de carbono, utilizado em turbinas aeronáuticas. O óleo combustível (ou combustível “*bunker*”) é frequentemente utilizado para geração de energia térmica em aplicações industriais e comumente utilizado em setores como transporte marítimo. Pode ser classificado em diferentes categorias, como óleo combustível pesado (HFO - *Heavy Fuel Oil*) e óleo combustível leve (LFO - *Light Fuel Oil*) ou tipos A1/A2 e B1/B2 conforme definido no site da ANP com base na viscosidade, teor de enxofre e ponto de fluidez (PETROBRAS, 2021c).

2.1.3 Combustíveis gasosos

Os combustíveis gasosos podem ser naturais ou manufaturados, estes últimos geralmente são obtidos a partir do petróleo (gás liquefeito de petróleo - GLP), carvão ou biomassa e são mais utilizados para reabastecimento da própria planta. Ambos os tipos variam amplamente em composição química e características físicas. O combustível gasoso mais utilizado é o gás natural, sua composição é majoritariamente metano e depende do reservatório e do grau de tratamento que lhe foi dado; na natureza geralmente é encontrado comprimido em rochas porosas. Porém, recentemente a diminuição da sua oferta elevou o interesse em combustíveis

alternativos, como o biodiesel e (H₂) (Lefebvre, 2010; Mcallister et al., 2011; Mullinger, 2022).

2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

O uso intensivo de combustíveis fósseis tem desencadeado efeitos adversos na saúde pública e na qualidade de vida, devido à emissão de poluentes atmosféricos e partículas finas. Estima-se pela Organização Mundial da Saúde (OMS) que, anualmente, cerca de 4,2 milhões de pessoas perdem a vida prematuramente por causa da contaminação atmosférica, com uma previsão de aumento para 250.000 óbitos anuais adicionais entre 2030 e 2050, atribuíveis às consequências das alterações climáticas. Historicamente, a dependência dos combustíveis fósseis tem sido responsável por um incremento de cerca de 1,1 °C na temperatura média global, comparando-se com a era pré-industrial (Pereira, 2023; INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2023; WORLD HEALTH ORGANIZATION et al., 2014).

Diante desses desafios, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (do inglês, IPCC) enfatiza a necessidade de medidas imediatas para conter o aumento da temperatura global em no máximo 1,5 °C acima dos patamares pré-industriais. Essa ação poderia atenuar significativamente os impactos negativos sobre o clima, a saúde das populações e a integridade dos ecossistemas. Apesar dos claros avanços proporcionados pela utilização de combustíveis fósseis na sociedade contemporânea, tal modelo de crescimento mostra-se inviável a longo prazo, devido ao potencial de danos irreparáveis ao meio ambiente do planeta, o que ameaça a disponibilidade de recursos e serviços ecológicos vitais para a existência humana (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2023; WORLD HEALTH ORGANIZATION et al., 2014).

Biocombustíveis, combustíveis derivados de fontes renováveis, representam alternativas potencialmente atraentes aos combustíveis fósseis e atualmente são objeto de intensa pesquisa e desenvolvimento, visando à redução de emissões de CO₂. Os biocombustíveis são qualquer tipo de combustível sólido, líquido ou gasoso derivado da biomassa, ou seja, matéria orgânica renovável de origem vegetal, animal ou microbiana. Existem vários tipos de biocombustíveis: óleo vegetal, biodiesel,

bioálcoois, biogás, biocombustíveis sólidos (madeira, carvão, etc.) e gás de síntese (Mcallister et al., 2011).

O óleo vegetal puro pode ser usado em alguns motores a diesel, mas geralmente é primeiro convertido em biodiesel. O biodiesel é um combustível líquido obtido a partir de óleos e gorduras por meio de um processo chamado transesterificação. Comparado ao diesel tradicional, o biodiesel pode reduzir substancialmente as emissões de hidrocarbonetos não queimados (C_xH_y), monóxido de carbono (CO), sulfatos e material particulado, exceto óxidos de nitrogênio (NOx) (Knothe, 2017).

Os bioálcoois, como etanol, propanol e butanol, são produzidos por microrganismos e enzimas que fermentam açúcares, amido ou celulose (bioetanol). Devido aos avanços recentes na engenharia de cultivos e processos de fermentação, o bioetanol e biodiesel são substitutos viáveis e sustentáveis para os combustíveis derivados do petróleo. O bioetanol é derivado do milho e da cana-de-açúcar nos Estados Unidos e no Brasil, respectivamente, e juntos correspondem a 84% da produção global total. Atualmente, nos Estados Unidos, o etanol é frequentemente misturado à gasolina normal em cerca de 5% em volume para aumentar a eficiência e reduzir as emissões. No Brasil, o projeto de lei 528/2020 chamado de “combustíveis do futuro” prevê aumento de até 35% no teor de etanol na gasolina e até 20% de biodiesel no etanol (Mcallister et al., 2011, Liu, et al., 2021).

O biogás é gerado a partir da digestão anaeróbia de material orgânico, como resíduos urbanos (aterros) e resíduos animais. Quando esses materiais se decompõem, eles liberam metano (CH_4). Se esse gás for coletado e usado para geração de energia, as emissões de gases de efeito estufa são reduzidas tanto diretamente quanto indiretamente, reduzindo a quantidade de metano liberada na atmosfera e substituindo o uso de combustíveis não renováveis (Mcallister et al., 2011).

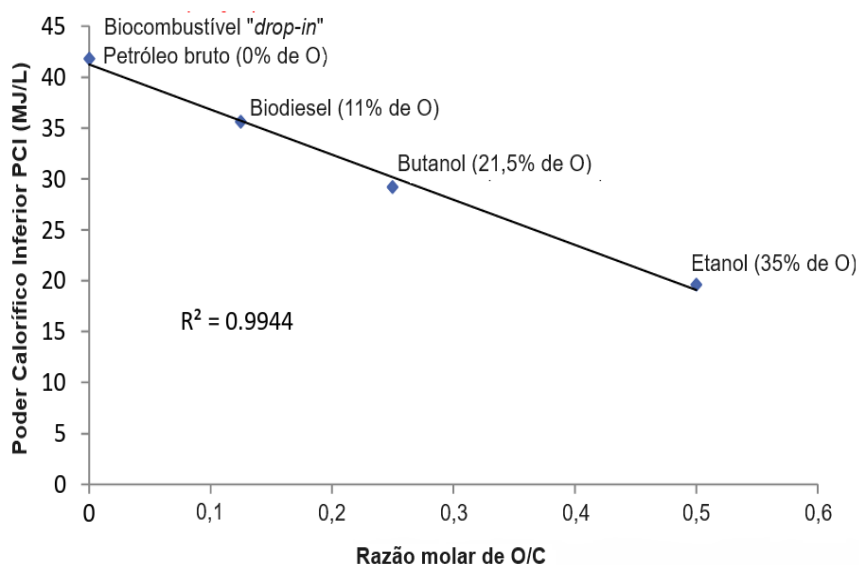
O gás de síntese (*syngas*), é uma mistura de gases combustíveis produzidos pela gaseificação de um combustível contendo carbono, como carvão/resíduos urbanos ou por meio da reforma a vapor do gás natural. Normalmente, o gás de síntese é uma combinação de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2). A vantagem do gás de síntese é que ele converte a matéria-prima

sólida em uma forma gasosa que pode ser mais facilmente usada para geração de energia (McAllister et al., 2011).

2.2.1 Biocombustíveis “drop-in”

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) combustíveis “drop-in” são definidos como “bio-hidrocarbonetos líquidos que tem a funcionalidade equivalente a combustíveis derivados do petróleo e que são totalmente compatíveis com a infraestrutura petrolífera existente”, como o bioetanol e o biodiesel. As rotas tecnológicas pelas quais podem ser produzidos são basicamente a oleoquímica, termoquímica, bioquímica e híbrida, as principais matérias-primas são lipídios e biomassa. O oxigênio presente na biomassa em forma de ésteres, éteres e grupo hidroxila é indesejável pois reduz sua densidade energética, como mostra a Figura 3, a sua remoção é suportada pelo uso do hidrogênio (Kargbo et al., 2021).

Figura 3 - A influência do teor de oxigênio na densidade energética dos combustíveis líquidos



Fonte: Adaptado de Van Dyk et al. (2019)

Com o avanço das tecnologias para obtenção de hidrogênio de forma mais acessível, a problemática da remoção das elevadas concentrações de moléculas de oxigênio nas matérias primas pode ser resolvida, tornando o acesso à molécula de hidrogênio um desafio vencido para o desenvolvimento dos biocombustíveis *drop-in* (Karatzos et al., 2014; Yazdanparast et al., 2022).

A produção destes biocombustíveis geralmente ocorre em duas etapas, a produção de um intermediário que é posteriormente utilizado para produzir o combustível final (*drop in*). Atualmente, a dessulfuração por hidrogênio ou hidrodesulfurização no intermediário é o tratamento capaz de produzir volumes significativos deste tipo de biocombustível, reduzindo bastante o teor de enxofre e se enquadrando nas regulamentações ambientais, alimentando particularmente os mercados de diesel renovável e biocombustível para aviação (Combustível de Aviação Sustentável/SAF). O desenvolvimento de tecnologias termoquímicas utilizando biomassa poderá incrementar este volume de produção, contudo, é imprescindível que as refinarias de petróleo sejam integradas às biorrefinarias e que algumas etapas no tratamento da matéria prima e do intermediário sejam inseridas, viabilizando a obtenção destes biocombustíveis sem que haja mudanças na infraestrutura já existente. A utilização dessa infraestrutura para o coprocessamento dos intermediários irá facilitar a expansão dos *drop-in* e é chave para a sua comercialização em larga escala. A utilização do craqueamento catalítico fluido (do inglês, FCC) tem sido alvo de pesquisa para o coprocessamento pois é bastante tolerante a vários tipos de matérias-primas e não requer adição de H₂ (Van Dyk et al., 2019; Velvizhi et al., 2023).

2.3 HIDROGÊNIO

As iniciativas e o esforço de inovação no setor do H₂ estão sendo impulsionados pelo contexto tecnológico, econômico e político atual. Metas de descarbonização da economia, estabelecidas no Acordo de Paris e reforçadas na COP 26, destacam a necessidade de alternativas tecnológicas para a redução das emissões de setores dependentes de energias fósseis, principalmente transporte e indústria energointensiva⁴. Além disso, surgiram impulsionadores adicionais, como a aliança *Net Zero Bank Alliance* (NZBA), liderada pela ONU, que estabelece diretrizes para disponibilidade de crédito baseadas no compromisso dos investidores em resolver a questão climática e nas emissões de carbono de cada projeto financiado (CNI, 2022). O H₂ tem sido altamente estudado para tornar-se protagonista da redução

⁴ Setor industrial que utiliza processos que consomem grandes quantidades de energia elétrica, calor ou combustíveis para produzir bens ou materiais.

das emissões de carbono, principalmente dos setores de difícil redução de emissões (*hard to abate*) e da efetiva transição energética, pois, sua combustão é livre de emissões de carbono e altamente energética (Kanwal, 2022).

O H_2 é naturalmente um gás com alto poder calorífico que pode ser obtido a partir de diversas fontes de matéria-prima e utilizado em diferentes aplicações energéticas e não energéticas. Existe nele um crescente interesse em todo o mundo, por se tratar de uma forma de energia que contribui para a redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE), quando produzido a partir de fontes renováveis de energia. (CNI, 2022). Pode atuar como um agente energético versátil, com potencial para armazenamento, geração de eletricidade e calor, além de sua aplicação em variadas indústrias, oferecendo uma alternativa sustentável que contribui para a mitigação das mudanças climáticas. Ele tem o papel vital de garantir a segurança energética e impulsionar inovações significativas em diversos campos, minimizando as emissões de carbono pela substituição de combustíveis fósseis em setores de alta emissão, incluindo o transporte de carga e a indústria petroquímica (Castro et al., 2023).

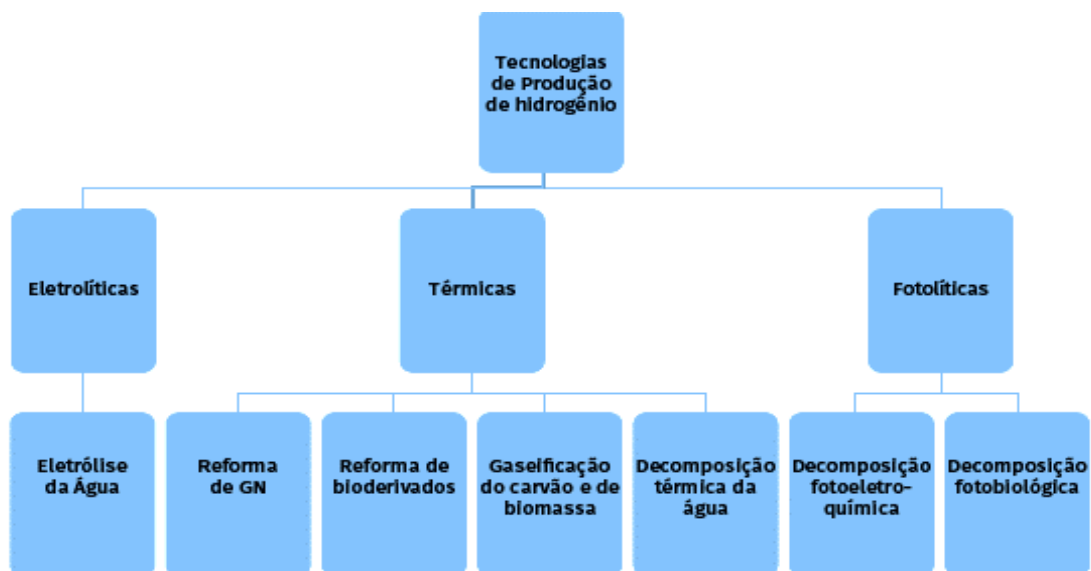
O H_2 é provavelmente o gás mais próximo de um combustível ideal. É caracterizado por altas velocidades de chama, amplos limites de queima, fácil ignição e ausência de formação de fuligem quando oxidado. Dentre todos os combustíveis, o H_2 é o que possui a maior quantidade de energia por unidade de massa (142 kJ. g^{-1}), cerca de três vezes o poder calorífico dos combustíveis derivados de petróleo. Além disso, o H_2 líquido tem uma capacidade de resfriamento muito superior à de qualquer outro combustível. As principais desvantagens do H_2 atualmente residem em sua baixa densidade e ponto de ebulição, exigindo tecnologias de armazenamento robustas, sua produção ainda é custosa e não há infraestrutura madura e consolidada para sua produção efetiva (Zohuri, 2019).

2.3.1 Tecnologias de produção

O H_2 não é um combustível primário e está geralmente associado a outros elementos químicos. Ele é raramente encontrado na natureza em forma pura, com apenas algumas jazidas naturais existentes. Para usá-lo como fonte de energia, é necessário extrair o H_2 de sua fonte de origem, o que normalmente requer um certo

consumo de energia (Lefebvre, 2010). As tecnologias mais conhecidas de produção do H_2 são apresentadas na Figura 4.

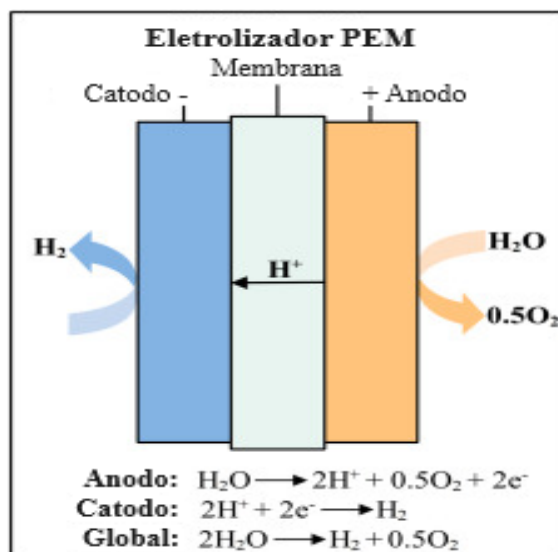
Figura 4 - Rotas tecnológicas para produção de H_2



Fonte: Nikolaidis; Poullikkas (2017); Nazir et al. (2020); Wanniarachnichi et al. (2022)

A produção H_2 por via eletrolítica, utiliza eletrolisadores que realizam a separação de hidrogênio e oxigênio da água através de um fluxo de corrente contínua, em solução aquosa alcalina e à temperatura ambiente. O processo envolve reações eletroquímicas específicas nos eletrodos (catodo e anodo) separados por uma membrana que permite a separação dos gases e a migração de íons de carga negativa). Além dos eletrolisadores alcalinos existentes (AEL), a membrana trocadora de prótons (PEM) (Figura 5), é uma tecnologia mais recente, cujo princípio é o inverso daquele utilizado nas células a combustível de troca de prótons (PEMFC). Consiste em uma membrana separada por dois eletrodos que permite apenas o fluxo de íons (H^+) e são utilizados metais nobres como catalisadores (Nikolaidis, 2017; Castro et al., 2023; Razmi, 2023).

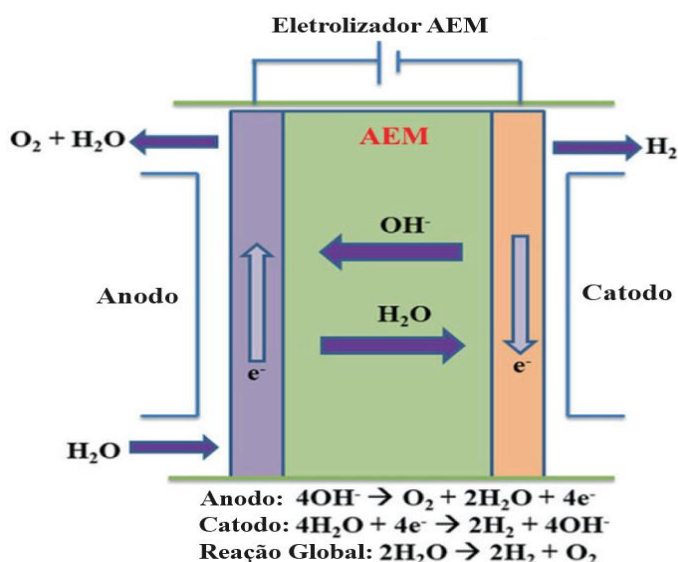
Figura 5 - Esquema de uma membrana trocadora de prótons (PEM)



Fonte: Adaptado de Razmi et al. (2023)

Existe ainda uma variante da PEM, a AEM (Figura 6), cuja membrana permite apenas o fluxo de ânions OH^- e não utiliza metais nobres como catalisadores. Ambas as tecnologias PEM e AEM oferecem vantagens na integração com fontes de energia renováveis, devido à sua capacidade de responder rapidamente às flutuações de corrente (Castro et al., 2023).

Figura 6 – Esquema de uma membrana trocadora de ânions (AEM)



Fonte: Adaptado de Peng (2023)

A geração de hidrogênio através da eletrólise da água, proveniente do uso de energias renováveis, apresenta-se como uma estratégia promissora para alcançar

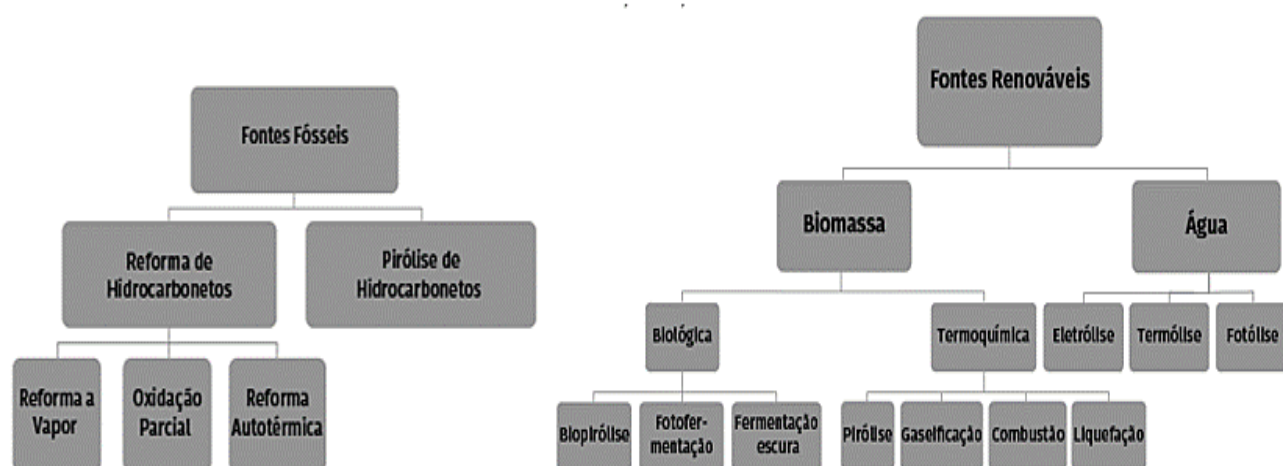
uma sustentabilidade energética no futuro. No entanto, os custos atrelados ao alto consumo de energia elétrica continuam a ser desafios significativos que limitam o desenvolvimento dessa tecnologia (Irena, 2023).

As tecnologias térmicas, destacam-se na produção de H_2 por serem mais custo-efetivas, aproximadamente US\$ 7/GJ. Entretanto, toda a cadeia de valor dessa tecnologia pode aumentar o custo final do H_2 em 20% a 30%, devido as etapas de captura e armazenamento dos gases do efeito estufa. O uso de biomassa em processos térmicos exige análises aprofundadas que levam em consideração os métodos de pré-tratamento, o efeito da concentração do substrato, pH, temperatura, dentre outros fatores (Kanwal, 2022; Castro et al., 2023).

Nas tecnologias eletrolíticas, a decomposição fotoeletroquímica da água é vista como um método promissor para produzir H_2 a partir de fontes renováveis, devido à sua eficiência e potencial de custo, apesar de ainda estar em fase experimental. Esse método emprega semicondutores fotoativos que absorvem a radiação solar e através de reações redox separam a água em O_2 e H_2 , dependendo do tipo de semicondutor e da intensidade solar. Contudo, os desafios incluem o alto custo e as eficiências extremamente baixas atualmente reportadas. A viabilidade a longo prazo requer investimentos significativos em pesquisa e desenvolvimento, especialmente em fotocatalisadores e membranas separadoras. Paralelamente, a decomposição fotobiológica da água, que utiliza organismos fotossintéticos como algas verdes e cianobactérias para produzir H_2 , mostra potencial com rendimentos de até 10% em condições experimentais, mas ainda não é viável para produção em larga escala, desafios como a inibição da atividade enzimática gerada pelo oxigênio produzido pela fotossíntese e a necessidade de uma fonte de luz constante precisam ser enfrentados e solucionados (Nikolaidis, 2017; Castro et al., 2023; Kanwal, 2022).

Na literatura também é comum encontrar as tecnologias de produção de H_2 partindo-se dos tipos de combustíveis, fósseis ou renováveis, como pode-se observar na Figura 7.

Figura 7 - Tecnologias de produção a partir de fontes fósseis e renováveis



Fonte: Adaptado de Castro et al. (2023)

2.3.2 Classificação do hidrogênio

A classificação do hidrogênio é constantemente referida na literatura por cores, onde cada cor representa a sua via de produção/obtenção. De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética – EPE, no Quadro 1, tem-se as seguintes classificações de hidrogênio:

Quadro 1 - Classificação do hidrogênio em escala de cores

Cor	Classificação	Descrição
	Hidrogênio preto	Produzido por gaseificação do carvão mineral (antracito), sem CCUS
	Hidrogênio marrom	Produzido por gaseificação do carvão mineral (hulha), sem CCUS
	Hidrogênio cinza	Produzido por reforma a vapor do gás natural, sem CCUS
	Hidrogênio azul	Produzido por reforma a vapor do gás natural (eventualmente, também de outros combustíveis fósseis), sem CCUS
	Hidrogênio verde	Produzido via eletrólise da água com energia de fontes renováveis (particularmente, energias eólica e solar)
	Hidrogênio branco	Produzido por extração de hidrogênio natural ou geológico
	Hidrogênio turquesa	Produzido por pirólise do metano, sem gerar CO ₂
	Hidrogênio musgo	Produzido por reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa, com ou sem CCUS
	Hidrogênio rosa	Produzido com fonte de energia nuclear

Fonte: EPE (2021)

O Brasil possui características que o colocam em uma posição privilegiada para se envolver de forma competitiva na cadeia do H₂ sustentável. O país possui uma

diversidade de recursos renováveis, como energia eólica, solar, etanol e hidrelétrica, que podem ser utilizados na produção de H_2 , seja por meio de eletrólise ou da reforma a vapor de gás natural. A produção de H_2 também fornece um meio para armazenar a energia gerada a partir de fontes normalmente limitadas por sua variabilidade, devido a sazonalidade (i.e., solar e eólica). Além disso, a posição geográfica e o vasto território do Brasil ampliam as oportunidades para a exploração do H_2 tanto no mercado interno, na indústria e no setor de transporte, quanto no mercado externo, por meio de exportações, especialmente para a Europa (CNI, 2022; Mcallister et al., 2011).

2.4 COMBUSTÃO

A combustão é uma reação oxidativa exotérmica na qual o combustível reage rapidamente com o oxidante (geralmente ar^5 ou O_2) e produz energia na forma de calor à medida que os reagentes estão sendo transformados em produtos. É uma reação comumente presente quando se há utilização de hidrocarbonetos, em sua maioria combustíveis, em aplicações como aquecimento residencial e industrial, na geração de vapor para processos industriais e produção de energia elétrica, na incineração de resíduos e na propulsão de motores de combustão interna, turbinas a gás e foguetes. É necessário que haja alguma fonte de calor/ignição para iniciar a reação, fornecendo a energia de ativação necessária para que o combustível ultrapasse sua temperatura de ignição. Além disso, a razão $ar/combustível^6$ deve estar dentro de um intervalo adequado para que a combustão se inicie. Uma vez iniciada, a própria energia gerada na forma de calor ancora a reação até que haja equilíbrio térmico entre produtos e reagentes e ela termine. Pode-se comparar a quantidade de energia gerada por cada litro de combustível em relação a gasolina na Tabela 1 (Çengel, 2013; NASA, 2021).

A reação de combustão pode ser completa ou incompleta. Na combustão completa ou estequiométrica, todo combustível utilizado é queimado até o final, diferentemente da incompleta, onde há parte do combustível não queimado nos

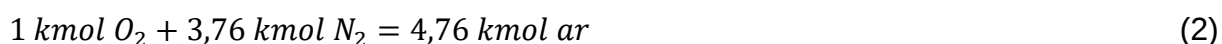
⁵ Normalmente refere-se ao ar seco: 21% de O_2 e 79% de N_2

⁶ Esta pode ser referida em massa, volume ou base molar.

produtos. A combustão padrão de hidrocarbonetos com oxigênio puro, por exemplo, dá-se de acordo com a Equação 1:



sendo x, y e z os coeficientes estequiométricos. A estequiometria para utilização do ar seco como comburente em reações de combustão, como alternativa ao oxigênio puro, usualmente é descrita conforme a Equação 2:



No processo de combustão, o nitrogênio atua como um gás inerte, não participando em reações químicas com outras substâncias, embora contribua minimamente para a formação de óxidos nítricos. A presença de nitrogênio, contudo, influencia significativamente o desempenho da combustão. Isso ocorre porque o nitrogênio é introduzido na câmara de combustão em volume considerável e a temperaturas baixas, e é expelido a temperaturas muito mais elevadas. Este comportamento resulta na absorção de uma parte substancial da energia química liberada durante o processo de combustão. (Çengel, 2013).

A quantidade mínima de ar necessária para a combustão completa de um combustível é chamada de ar estequiométrico ou ar teórico. Assim, quando um combustível é queimado completamente com o ar teórico, nenhum oxigênio não combinado estará presente nos gases do produto (Çengel, 2013; Speight, 2019). A combustão completa requer que as seguintes condições sejam satisfeitas:

- a) Um suprimento adequado de ar atmosférico (ou oxigênio);
- b) Uma razão adequada de combustível/ar⁷;
- c) Uma temperatura apropriada no combustor para a ignição do combustível;
- d) Um tempo de residência adequado no combustor para a combustão completa;

No processo de combustão real, normalmente utiliza-se excesso de ar teórico para aumentar as chances de combustão completa ou para controlar a temperatura da câmara de combustão. Um fluxo exacerbado de excesso de ar leva ao desperdício

⁷ A quantidade de ar usada nos processos de combustão pode ser expressa pela taxa de equivalência, que é a relação entre a razão real combustível/ar e a razão estequiométrica combustível/ar.

de combustível, aumentando a energia perdida pelo sistema, enquanto uma quantidade insuficiente de ar levará a uma combustão incompleta aumentando a emissão de gases poluentes. É importante destacar que simplesmente colocar um combustível em contato com o oxigênio/ar não garante o início da combustão. Felizmente isso não é suficiente, pois se fosse, seria um risco constante de incêndio global. Para que a combustão ocorra espontaneamente sem que haja necessidade de uma fonte de oxigênio constante⁸, ele precisa ser aquecido até atingir sua temperatura de ignição/autoignição. (Çengel, 2013; Lefebvre, 2010; Speight, 2019).

A combustão ocorre de várias formas, nem todas acompanhadas por chama ou luminescência. Dois regimes importantes de combustão devem ser destacados: deflagração e detonação. A deflagração, é uma combustão subsônica caracterizada pela presença de uma chama que se propaga, normalmente por condutividade térmica, pela mistura de água e vapor não queimada, envolvendo gradientes acentuados de temperatura e concentrações de espécies, acompanhada de luminescência. A detonação é uma onda de combustão supersônica que consiste em uma onda de choque impulsionada pela liberação de energia numa zona de reações químicas. Essas ondas viajam a velocidades muito superiores à velocidade do som, frequentemente atingindo velocidades de *Mach 5*, como no caso de uma mistura de combustível de hidrogênio e ar (Lefebvre, 2010; Rosato et al., 2021; Thakur, 2019).

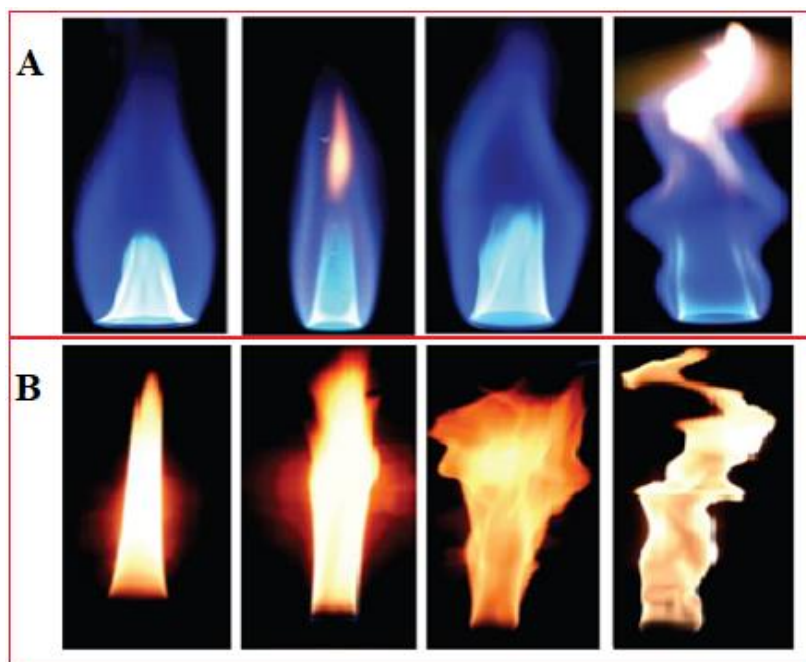
Experimentos mostram que uma chama se propagará apenas dentro de uma faixa de concentrações de mistura, entre os chamados limites inferior e superior de inflamabilidade. Se pequenas quantidades de gás combustível ou vapor combustível forem gradualmente adicionadas ao ar, haverá um ponto em que a mistura se tornará inflamável. A porcentagem de gás combustível nesse ponto é chamada de limite inferior de inflamabilidade, isto é, a mistura mais pobre que permitirá a propagação estável da chama. Se mais combustível for adicionado, eventualmente será atingido outro ponto em que a mistura não queimará mais. A porcentagem de gás combustível nesse ponto é chamada de limite superior de inflamabilidade, que representa uma mistura mais rica (Lefebvre, 2010; Turns, 2012).

⁸ A menor temperatura na qual um combustível começa a evaporar e emitir vapores em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar é chamada de ponto de fulgor (do inglês, *flash point*), que é sempre menor que o ponto de ignição.

Geralmente em processos de combustão, a energia liberada produz uma chama que pode se propagar pelo espaço com velocidade subsônica emitindo uma determinada frequência de onda, esta irá depender do grau de excitação dos átomos e da presença de impurezas presentes no combustível que está sendo oxidado. A combustão engloba a área da física estudando transporte de massa e energia, termodinâmica e, em sistemas com fluxo de reagentes, transporte de momento; e a química com o estudo das reações, níveis de emissões, liberação de calor e radiação. (Lefebvre, 2010; Speight, 2019).

A maioria dos estudos fundamentais da combustão de chamas é realizada utilizando combustíveis gasosos ou pré-vaporizados. Sob um fluxo contínuo de mistura ar/combustível, as chamas podem ser divididas em duas principais classes: chamas pré-misturadas e chamas de difusão. Se o combustível e o ar são misturados antes da ignição, caracteriza-se por chama pré-misturada, e geralmente tende a produzir menos fuligem e NOx e possui eficiência de combustão elevada. As chamas difusivas são introduzidas separadamente no local da combustão e misturadas inicialmente por difusão na zona de chama, geralmente produzem mais fuligem e NOx devido a combustão mais pobre quando comparada as chamas pré-misturadas. Dependendo das velocidades de fluxo predominantes, ambos os tipos de chama podem ser ainda classificados como laminar ou turbulenta, esses aspectos podem ser visualizados na Figura 8 (Çengel, 2013; Lefebvre, 2010; Speight, 2019):

Figura 8 - Chamas de GLP com crescente número de Reynolds, da esquerda para direita, (A) Pré-Misturadas e (B) Difusivas.



Fonte: Kotal et al. (2020)

A eficiência de combustão é uma medida de quão completamente uma mistura entra em combustão. Os cálculos de eficiência de combustão pressupõem uma combustão completa do combustível e são baseados em três fatores: a química do combustível, a temperatura líquida dos gases de exaustão e a porcentagem de oxigênio ou CO_2 por volume após a combustão. Uma eficiência de combustão de aproximadamente 90% é considerada um evento de combustão bem-sucedido. A falha em alcançar altos níveis de eficiência de combustão geralmente é considerada inaceitável, em parte porque a ineficiência de combustão representa um desperdício de combustível, mas principalmente porque se manifesta na forma de emissões de poluentes, como hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono (McAllister et al., 2011).

A eficiência de combustão aumenta com o aumento da temperatura dos reagentes, o tempo de contato entre eles, as pressões de vapor, as áreas de superfície e a energia química armazenada. O calor específico de combustão é uma propriedade química que se refere à quantidade de energia que teoricamente pode ser extraída de um reagente com eficiência de combustão de 100%. Nos sistemas de combustão práticos, a taxa máxima de liberação de calor, sob quaisquer condições operacionais, pode ser governada pela taxa de evaporação, mistura ou reação química, mas raramente por todos os três ao mesmo tempo (Lefebvre, 2010; Speight, 2019).

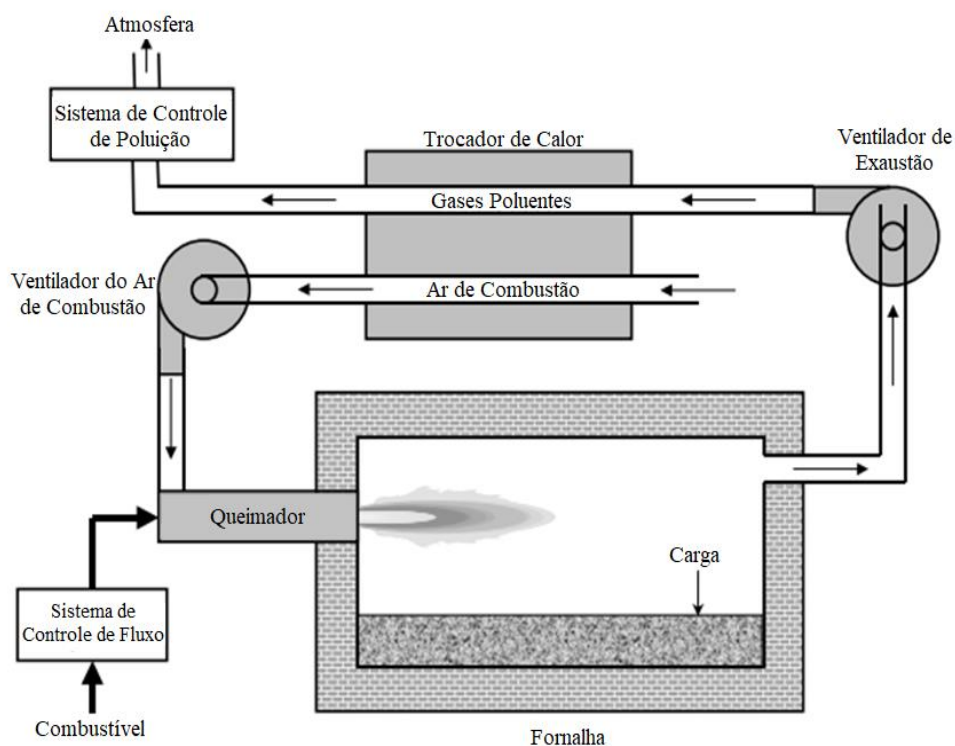
2.5 QUEIMADORES – *BURNERS*

O queimador é um dos principais equipamentos que compõem uma linha de combustão. Sua função é basicamente converter a energia química por meio da queima de combustíveis (sólidos, líquidos ou gasosos), em energia térmica através da reação de combustão. Eles são tradicionalmente alimentados por uma variedade de combustíveis, os mais comuns são o gás natural, petroquímicos, óleo e carvão (Baukal, 2013).

Existem diversos fatores envolvidos no projeto de um queimador, como transferência de calor e emissões de poluentes. Recentemente, houve mudanças significativas nos projetos tradicionais de queimadores, principalmente devido ao crescente interesse em reduzir as emissões de poluentes. No passado, o foco principal dos projetistas de queimadores era a obtenção de uma combustão eficiente do combustível e a transferência de energia para altas cargas térmicas. No entanto, regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas exigiram a consideração das emissões de poluentes geradas pelo queimador. Em muitos casos, reduzir as emissões de poluentes e maximizar a eficiência da combustão são objetivos que podem ser alcançados simultaneamente (Baukal, 2003).

Um bom queimador detém algumas características como, alta eficiência térmica, baixa emissão de gases nocivos e fuligem, taxa de modulação (*turn-down ratio*), estabilidade da chama, confiabilidade e capacidade de operar com vários tipos de combustíveis (Sengupta et al., 2021). O princípio de funcionamento de um queimador varia de acordo com seus parâmetros de projeto. Na Figura 9 está representado o esquema de uma linha de combustão padrão, utilizada em processos de combustão em indústrias.

Figura 9 - Uma representação visual da estrutura fundamental e dos componentes envolvidos em um processo de combustão industrial



Fonte: Adaptado de Baukal (2003)

2.5.1 Classificação dos queimadores

Existem inúmeras maneiras de classificar os queimadores, como força motriz, emissão de NO_x, formato da chama, tipo de combustível, razão ar/combustível (Platvoet, 2013). Algumas delas são discutidas a seguir.

2.5.1.1 Classificação dos queimadores baseada na mistura de ar/combustível.

Podem ser classificados como queimadores de mistura difusivos, pré-misturados, parcialmente pré-misturados e de estágio, baseando-se no fenômeno de mistura do combustível e oxidante, este que, na maioria dos casos é o ar atmosférico estequiométrico ($O_2 + \frac{79}{21} N_2$)⁹, porém, em aplicações reais, este ar pode conter mais (combustão, do inglês, *oxy/fuel*) ou menos mols de O₂. (Mcallister et al., 2011; Sengupta et al., 2021).

⁹ Supondo que o ar atmosférico em questão tenha composição, em volume, de 21% de O₂ e 79% de N₂. Então, para cada 1 mol de O₂, têm-se 3,76 mols de N₂.

2.5.1.2 Queimadores de mistura por difusão

O combustível e o oxidante são fornecidos separadamente na câmara de combustão ou no conjunto do queimador, como mostra a Figura 10. À medida que o combustível e o oxidante entram na zona de combustão, cria-se um gradiente de concentração. Usualmente, ambos passam por um difusor ou *spinner*, que é um componente especialmente projetado para esse tipo de queimador, fornecendo energia mecânica necessária para garantir que o combustível e o ar sejam completamente misturados antes da combustão (Baukal, 2003).

Figura 10 – Esquema de um queimador de mistura por difusão



Fonte: Adaptado de Baukal (2000)

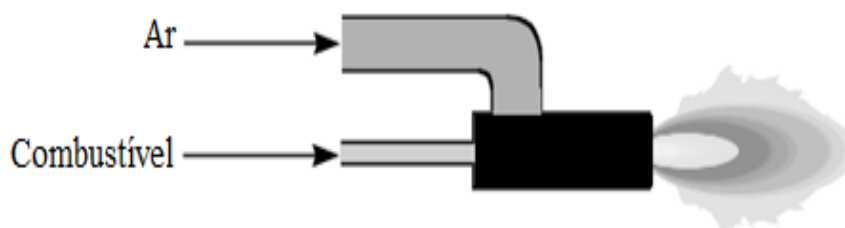
Assim que a mistura atingir o seu *range* de inflamabilidade, é acesa por uma faísca ou chama piloto e a reação de combustão acontece, resultando em uma chama teoricamente estável. Os queimadores de difusão normalmente têm chamas mais longas do que os queimadores pré-misturados, não têm um ponto quente tão alto e geralmente têm uma distribuição de temperatura e fluxo de calor mais uniforme. Esse tipo de queimador é conhecido por sua alta produção de calor e eficiência, já que são projetados para garantir a combustão completa do óleo combustível, reduzindo as emissões (Baukal, 2003).

2.5.1.3 Queimadores de pré-mistura

Os queimadores pré-misturados, ilustrados na Figura 11, são um tipo de queimador que mistura o combustível e o ar antes de passar pelo bico e entrarem na zona de combustão. O combustível e o ar são entregues geralmente por canais separados, como mostra a Figura 11, em seguida, misturados em um misturador ou em uma câmara de combustão antes de serem inflamados na fornalha. Eles

geralmente produzem chamas mais curtas e intensas, em comparação com as chamas difusivas. A razão da mistura pode ser ajustada para alcançar as características de combustão desejadas, como forma da chama, temperatura e estabilidade (Ighodalo, 2011; Sengupta et al., 2021).

Figura 11 - Esquema de um queimador de pré-mistura



Fonte: Adaptado de Baukal (2000)

São comumente usados em aplicações industriais, como processos de aquecimento, fusão e secagem, onde alta eficiência e baixas emissões são críticas. Também são usados em motores de turbina a gás para geração de energia e propulsão de aeronaves, onde sua capacidade de operar em altitudes elevadas e em condições extremas é importante. Esse tipo de queimador admite uma ampla gama de combustíveis, incluindo gás natural, propano, diesel e hidrogênio, tornando-os versáteis e adaptáveis a diferentes aplicações. Queimadores de radiação térmica e queimadores de parede radiante geralmente são do tipo pré-misturado (Baukal, 2003).

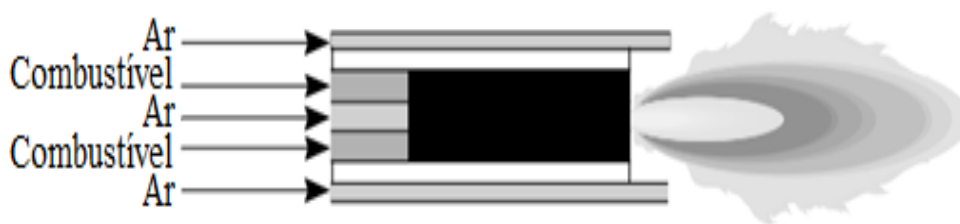
2.5.1.4 Queimadores de pré-mistura parcial

Nos queimadores parcialmente pré-misturados, o combustível e o ar são tipicamente misturados em um processo de combustão em estágios. Isso geralmente é feito por razões de estabilidade e segurança, em que a pré-mistura parcial ajuda a ancorar a chama, enquanto não pré-misturar totalmente diminui a chance de *flashback*. Este tipo de queimador geralmente tem um comprimento de chama, uma distribuição de temperatura e fluxo de calor entre as chamas totalmente pré-misturadas e as chamas de difusão (BAUKAL, 2003).

A mistura se dá em duas etapas, ilustradas na Figura 12. Na primeira etapa, o combustível é injetado na câmara de combustão e misturado com uma porção do ar.

Isso cria uma mistura rica em combustível que é acendida e queimada na zona de combustão primária. Na segunda etapa, ar adicional é introduzido na câmara de combustão para criar uma mistura pobre em combustível. Essa mistura queima na zona de combustão secundária, o que ajuda a reduzir as emissões de poluentes e a melhorar a eficiência da combustão (Lezcano-Benítez et al., 2011).

Figura 12 - Esquema de um queimador de pré-mistura parcial

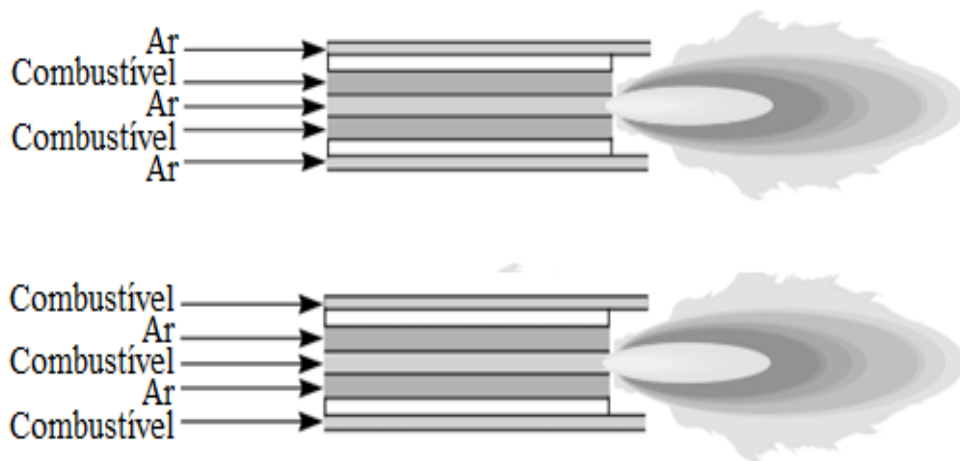


Fonte: Adaptado de Baukal, (2000)

2.5.1.5 Queimadores de estágio

Uma outra classificação de queimadores, baseada na mistura, é conhecida como tipo estágio: estágio de ar e estágio de combustível, a diferença entre eles será na injeção de ar ou combustível adicional após a ignição, como pode ser observado na Figura 13. Nesse tipo de queimador, injetores secundários e, às vezes, terciários, são usados para injetar uma porção do combustível e/ou do oxidante na chama, a jusante da base da chama. Esse sistema é frequentemente utilizado para controlar a transferência de calor, produzir chamas mais longas e reduzir as emissões de poluentes. As chamas resultantes do estágio costumam ter uma temperatura de pico mais baixa e uma distribuição de fluxo de calor mais uniforme do que as chamas pré-misturadas. No entanto, as múltiplas chamas mais longas podem interagir entre si e produzir consequências imprevisíveis em comparação com uma única chama curta (Baukal, 2003).

Figura 13 - Esquema de um queimador de estágios.



Fonte: Adaptado de Baukal (2000)

No diagrama superior há injeção de ar adicional após a ignição. No diagrama inferior tem-se a injeção de combustível após a ignição.

2.5.2 Classificação dos queimadores baseados no combustível

2.5.2.1 Queimadores de combustível gasoso – *Gas burners*

Queimadores a gás são dispositivos que produzem uma chama controlada pela combinação de um gás combustível, como acetileno, gás natural ou propano, com um oxidante, como oxigênio ou ar ambiente e produzem menos cinzas e materiais particulados. São amplamente utilizados em aplicações que vão desde soldagem e brasagem até uso doméstico, seus principais componentes incluem um misturador, bocal do queimador e um dispositivo estabilizador. A principal desvantagem dos combustíveis gasosos é a sua baixa densidade e a exigência de grande espaço de armazenamento. O princípio fundamental de funcionamento é o efeito Venturi, onde a mistura de ar e combustível é conduzida através de um tubo que varia em diâmetro, causando flutuações na pressão e na velocidade de fluxo da mistura. Esse tipo de queimador pode ser classificado pelo range de pressão, variando de 5 kN/m² a mais de 300 kN/m², e pelo tipo de operação: queimadores por difusão, por injeção e turbinas a gás (Raghavan, 2021; Brumbaugh, 2004; Ugboya, 2019).

Queimadores de difusão misturam combustível gasoso e ar na câmara de combustão, criando uma temperatura uniforme ao longo da frente de combustão, sendo comuns em fornos e caldeiras industriais. Já os queimadores de injeção

utilizam a energia do fluxo de gás para injetar o ar necessário para a combustão, podendo operar com mistura completa ou parcial de ar e combustível. Os de turbinas a gás, por sua vez, misturam combustível e ar na câmara de combustão, gerando gases quentes que impulsionam turbinas para a geração de eletricidade, convertendo energia mecânica em energia elétrica. Este processo ocorre em altas temperaturas e pressões, exigindo controle meticuloso da combustão para evitar danos aos componentes da turbina. Queimadores sem chama, ou de radiação infravermelha, estão ganhando espaço por sua eficiência, operando com combustão em superfícies radiantes e sendo utilizados para aquecimento de grandes espaços, descongelamento de solos e secagem de superfícies. Esses queimadores são reconhecidos por sua alta eficiência, confiabilidade e baixas emissões (Brumbaugh, 2004; Ugboya, 2019).

2.5.2.2 Queimadores de combustível líquido – *Liquid burners*

Os combustíveis líquidos possuem uma vantagem sobre os combustíveis gasosos devido à sua maior densidade energética. No entanto, ao contrário dos combustíveis gasosos, eles precisam ser gaseificados ou vaporizados antes de poderem participar da reação de combustão. A vaporização é influenciada pela volatilidade do combustível líquido que é governada por propriedades como ponto de ebulição, calor latente de vaporização e calor específico. Um dos desafios específicos é vaporizar o líquido em gotas pequenas o suficientes para queimá-lo completamente, a viscosidade influencia bastante esse processo. Os queimadores de combustível líquido podem ser classificados com base nos mecanismos empregado para vaporizar o combustível líquido e misturar o vapor do combustível com o ar/oxidante: Queimadores de pavio (*wick*), de pré-vaporização, de vaporização, porosos e atomizador (Raghavan, 2021).

Queimadores de líquidos utilizam a mistura controlada de combustível e ar para gerar energia, os combustíveis mais utilizados são gasolina, querosene, diesel e alguns álcoois. Para a atomização ou *spray*, o combustível geralmente é transportado ao queimador a partir de um tanque de armazenamento através de uma bomba ou por gravidade e passa por um filtro para reter quaisquer impurezas que possam prejudicar a performance do equipamento. Os combustíveis são vaporizados ou atomizados em gotículas antes de serem injetados na câmara de combustão. Ele é

pressurizado e atomizado por um bico (do inglês, *nozzle*¹⁰) de alta pressão. As gotículas do combustível formam uma névoa que irão se misturar com o ar, formando uma mistura de combustíveis; este ar geralmente é fornecido por um soprador ou ventilador. A mistura é acesa, produzindo uma chama. Isso pode ser feito usando uma faísca elétrica ou usando uma chama piloto. A vazão do combustível e a quantidade de ar fornecida ao queimador podem ser ajustadas para controlar o tamanho e a intensidade da chama a depender da sua aplicação (Raghavan, 2021; Basu, 2012; Brumbaugh, 2004; Ugboya, 2019).

Queimadores modernos geralmente possuem controles eletrônicos que monitoram e ajustam a operação do queimador para otimizar a eficiência e o desempenho. Esses controles podem incluir sensores que medem a temperatura, pressão e relação ar/combustível do queimador. Eles também podem incluir recursos de segurança que desligam o queimador em caso de problema, como uma falha de ignição, por exemplo. A operação e manutenção adequadas de um queimador são essenciais para garantir uma operação segura e eficiente e evitar problemas como envenenamento por monóxido de carbono, riscos de incêndio e danos ao sistema de aquecimento. A manutenção regular, incluindo limpeza e ajuste do queimador, pode ajudar a garantir uma operação confiável e estender a vida útil do sistema de aquecimento (Brumbaugh, 2004; Ugboya, 2019).

2.5.2.3 Queimadores de combustível sólido – *Solid burners*

Os queimadores de combustíveis gasosos podem ser amplamente classificados em queimadores de chama aberta (ou direta) e queimadores fechados (ou indiretos). Nos queimadores de chama aberta, diferentes tipos de chamas podem ser estabelecidos na câmara de combustão, com os gases quentes transferindo calor diretamente para o sistema e saindo através de um exaustor. Podem ser ainda classificados como queimadores não pré-misturados (não aerados), parcialmente pré-misturados (parcialmente aerados) e pré-misturados (aerados). Em queimadores

¹⁰ O bico ou *nozzle* nos queimadores de óleo é um dispositivo projetado para fornecer uma quantidade fixa de combustível à câmara de combustão em um padrão de pulverização uniforme e um ângulo de pulverização adequado às necessidades daquele queimador em específico. O bico do queimador de óleo atomiza o óleo combustível (ou seja, o transforma em gotículas extremamente pequenas) para que a vaporização necessária para a combustão possa ser realizada mais rapidamente. Os números no bico evidenciam o ângulo, o formato do spray e a vazão [específica](#), geralmente em GPM ou LPH.

indiretos, não há troca direta de calor da chama ou dos gases quentes. Exemplos desses queimadores incluem fornos de tubo radiante, tubos de imersão, queimadores sem chama (radiantes escuros) e elementos radiantes (Raghavan, 2021).

O combustível fóssil mais utilizado é o carvão, seguido dos renováveis: madeira¹¹ ou biomassa. Todo combustível sólido tem em sua composição umidade, uma certa quantidade de carbono, minerais e até enxofre, que variam para cada tipo. Esses queimadores são comumente utilizados em indústrias que têm fácil acesso a eles, como a indústria de madeira e papel, ou em regiões onde os combustíveis sólidos são mais facilmente disponíveis e mais econômicos do que os combustíveis líquidos ou gasosos (Brumbaugh, 2004; Ugboya, 2019).

Uma das principais vantagens dos queimadores industriais de combustíveis sólidos é a sua alta eficiência térmica, eles possuem alta densidade de energia, o que significa que podem produzir uma grande quantidade de calor para uma quantidade relativamente pequena de combustível. Isso pode ajudar a reduzir os custos de combustível e melhorar a eficiência geral do sistema de aquecimento. Porém, além de requererem uma manutenção frequente e periódica, eles contêm impurezas, como nitrogênio e enxofre, que podem aumentar significativamente as emissões de poluentes. Alguns combustíveis sólidos também podem conter produtos químicos perigosos que podem gerar emissões de poluentes carcinogênicos (Brumbaugh, 2004; Ugboya, 2019).

2.5.2.4 Queimadores de duplo combustível – *Dual fuel burners*

Como o nome sugere, os queimadores de duplo combustível são capazes de queimar dois tipos diferentes de combustível, normalmente gás e óleo. A vantagem de usá-los é que ele fornece flexibilidade na seleção de combustível e permite que o usuário alterne entre os dois tipos de combustível com base na disponibilidade, custo ou outros fatores, além de vantagens como baixa manutenção, alta eficiência e baixas emissões. São comumente usados em indústrias como refinarias, plantas petroquímicas e instalações de geração de energia (Ugboya, 2019).

¹¹ O uso extensivo da madeira pode causar desmatamento se não houverem políticas e incentivos de reflorestamento.

Os queimadores de duplo combustível normalmente funcionam misturando o combustível (gás e óleo) com ar e posteriormente queimando-a, a quantidade de combustível utilizada é controlada ajustando as taxas de fluxo de combustível e ar. Eles podem operar em várias razões de ar/combustível, tornando-os versáteis e adaptáveis a diferentes condições de operação. Existem dois tipos de queimadores de duplo combustível: monobloco e duobloco (Deheri, 2020).

O queimador monobloco combina ambos os queimadores de gás e óleo em uma única unidade, o que simplifica o processo de instalação. São comumente usados em aplicações de aquecimento de pequeno a médio porte, como caldeiras, fornos e secadores. Seu design geralmente consiste em uma cabeça de combustão, que abriga os queimadores de gás e óleo, um ventilador para fornecer ar de combustão e um painel de controle para monitorar e controlar a operação do queimador. Oferecem alta eficiência e baixas emissões, normalmente são capazes de queimar uma ampla gama de combustíveis, incluindo gás natural, propano, óleo combustível leve e pesado (Deheri, 2020; Ugboya, 2019).

Ao contrário dos queimadores monobloco, os queimadores duobloco possuem queimadores de gás e óleo separados, geralmente conectados por um acoplamento flexível e cada parte ser controlada individualmente. O bloco de gás geralmente contém uma válvula de gás, um coletor de gás e um queimador de gás. O bloco de óleo contém uma bomba de combustível a óleo, um bico de óleo e um queimador de óleo. Os blocos são projetados para trabalhar em conjunto, com os queimadores de gás e óleo sendo controlados independentemente para fornecer controle preciso sobre o processo de combustão. Também são capazes de queimar uma grande variedade de combustíveis (Deheri, 2020; Ugboya, 2019).

No quesito instalação, os queimadores monoblocos são mais fáceis de instalar e requerem menos espaço em comparação com os queimadores duobloco, que possuem blocos separados que precisam ser montados em lados opostos da caldeira ou forno. Em termos de flexibilidade de combustível, o tipo duobloco são mais versáteis, pois podem ser facilmente configurados para queimar diferentes tipos de combustíveis, enquanto os monoblocos são precisamente projetados para queimar aquele tipo específico de combustível previamente definido. Os queimadores duobloco oferecem controle mais preciso sobre o processo de combustão, pois podem ser controlados independentemente, enquanto os queimadores monoblocos

geralmente possuem um único painel de controle para monitorar e controlar a operação do queimador (Deheri, 2020; Ugboya, 2019).

Além das classificações abordadas acima, são encontradas na literatura diversas outras formas de classificá-los, como mostra a Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Classificação dos queimadores

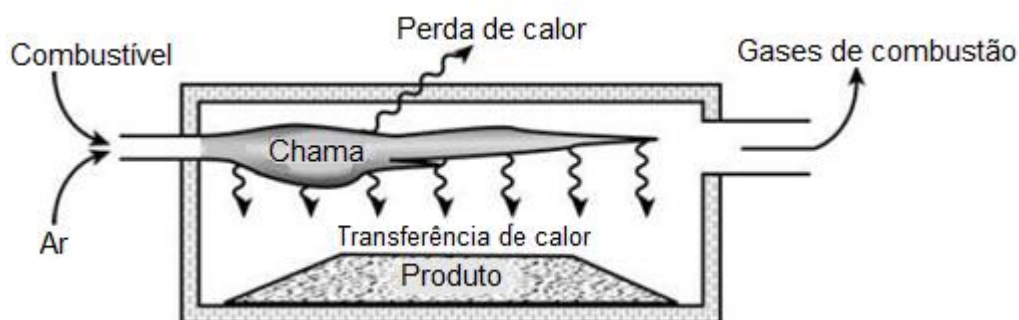
Classificação	Tipos de Queimadores
Processo de Combustão	- Atmosféricos - De potência (<i>power burners</i>) - De alta velocidade - De combustão por estágios
Orientação	- Queimadores horizontais - Queimadores verticais - Queimadores com chama direcionada para cima - Queimadores com chama direcionada para baixo
Aplicabilidade	- Queimadores para aquecimento industrial - Queimadores para secagem industrial - Queimadores para fundição industrial - Queimadores de incineração - Queimadores de caldeiras - Queimadores de fornos - Queimadores de fornalhas
Capacidade	- Queimadores de pequena escala - Queimadores de média escala - Queimadores de grande escala
Design	- Queimadores de estágio único - Queimadores de múltiplos estágios - Queimadores com turbilhonamento de chama (<i>swirl burners</i>) - Queimadores de pré-mistura - Queimadores de combustão superficial - Queimadores de retenção
Sistema de controle	- Queimadores com controle manual - Queimadores com controle automático - Queimadores modulantes
Emissões	- Queimadores com baixo NO_x - Queimadores com ultra-baixo NO_x - Queimadores com ultra-baixas emissões - Queimadores com altas emissões

Fonte: O Autor (2024)

2.6 FORNALHA

As fornalhas são estruturas fechadas, geralmente de formato retangular, construída com materiais que suportem processos de aquecimento intenso em temperaturas que podem variar de 100°C a mais de 2000°C. São utilizadas em processos de fabricação que lidam com materiais como metais, produtos químicos, vidro, cimento, etc. O principal objetivo de uma fornalha é atingir uma temperatura de processamento mais alta do que pode ser alcançada no ar livre. Embora alguns processos possam ser realizados ao ar livre, fazê-lo seria muito menos eficiente, o consumo de combustível seria muito maior e o controle do processo seria muito mais difícil (Mullinger, 2022). A estrutura básica de um forno pode ser vista na Figura 14 abaixo:

Figura 14 - Sistema simplificado de uma fornalha



Fonte: Mullinger (2008, p. 4)

Alguns tipos de fornalhas são descritos na literatura com base na fonte de energia (carvão, gás, óleo, eletricidade e energia química), na temperatura e operação (secagem, calcinação, cozimento, reaquecimento, arco de plasma, etc.), formato (vertical, horizontal, rotatórios, leito fluidizado, lareiras, etc.), transferência de calor (condução, convecção, radiação), localização do sistema de aquecimento (queima de topo, queima de fundo, queima direta e indireta) e atmosfera de trabalho (fornos com atmosfera redutora, oxidante e inerte). Alguns componentes básicos são a câmara interna do forno (sendo revestida com materiais resistentes, como refratários e chapas de aço), fonte geradora de energia (como queimadores), sistema de exaustão (chaminés, ventiladores) e um sistema de recuperação de energia (Gupta, 2016).

A operação e controle da fornalha requerem muitos instrumentos e indicadores para diversas funções. A temperatura, pressão e vazão são parâmetros principais que

exigem instrumentos adequados para medir e indicar no painel de controle. A temperatura é uma medida numérica do estado térmico de um corpo, em fornalhas geralmente é medida através de um termopar acoplado no corpo da fornalha, mas também pode ser feita utilizando pirômetros portáteis (ópticos e infravermelhos). As medições de pressão são feitas em comparação com a pressão atmosférica, geralmente utiliza-se manômetros para verificar essa grandeza. A medição da taxa de fluxo para fluidos (gases de combustão e água de resfriamento) é necessária durante sua operação, os medidores de fluxo são baseados nos seguintes princípios de medição: pressão diferencial do fluido, velocidade do fluido, deslocamento positivo do fluido e massa do fluido (Gupta, 2016).

Para controlar o processo, sabe-se que os sistemas pneumáticos estão obsoletos, e todas as novas fornalhas e demais modernizações utilizam Programadores Lógicos Controláveis-PLCs para o controle individual da fornalha, ou as fornalhas são controladas por meio do sistema de controle distribuído da planta como um todo (Mullinger, 2022).

O sistema de controle de processo deve atender a um ou mais dos seguintes objetivos:

- I. Maximizar a capacidade de produção da fornalha;
- II. Garantir a qualidade satisfatória do produto;
- III. Minimizar o consumo de combustível;
- IV. Minimizar as emissões;
- V. Controlar o aquecimento da fornalha;
- VI. Permitir a transição suave entre diferentes produtos;

Os sistemas de controle da fornalha geralmente tentam alcançar esses objetivos controlando um ou mais dos seguintes parâmetros:

- I. Taxa de fluxo de combustível(es) ou entrada de calor para a fornalha;
- II. Taxa de fluxo de ar de combustão ou relação ar/combustível;
- III. Temperatura do ar de combustão;
- IV. Temperatura(s) da fornalha;
- V. Composição dos gases de saída da fornalha;

- VI. Temperatura dos gases de saída da fornalha;
- VII. Taxa de alimentação de matéria-prima para a fornalha;
- VIII. Composição física e química da matéria-prima para a fornalha;
- IX. Temperatura de saída do produto.

2.7 EMISSÕES E MEIO AMBIENTE

Hidrocarbonetos são introduzidos no meio ambiente por meio de seu amplo uso como combustíveis, bem como por vazamentos ou derramamentos acidentais durante a exploração, produção, refino ou transporte do petróleo. A contaminação antropogênica por hidrocarbonetos no solo e na atmosfera é um grave problema global devido à persistência dos contaminantes e ao impacto negativo na saúde humana (Mullinger, 2022).

A maioria da poluição do ar é gerada pela combustão de combustíveis fósseis (carvão, diesel, gasolina, óleo e gás natural) para setores elétricos, de aquecimento e transporte. Os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente na atmosfera, enquanto os poluentes secundários são formados por reações químicas ou fotoquímicas dos poluentes primários após serem liberados na atmosfera e expostos à luz solar. Hidrocarbonetos não queimados, NO_x , particulados e óxidos de enxofre (SO_x) são exemplos de poluentes primários. O peroxiacilnitrato (PAN^{12}), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), ozônio e outros gases voláteis são exemplos de poluentes secundários e que estão associados a doenças respiratórias (Mullinger, 2022; Turns, 2012).

Os gases emitidos pela combustão de hidrocarbonetos geralmente são CO, dióxido de carbono (CO_2), vapor de água (H_2O), material particulado/fuligem (principalmente carbono), NO_x , SO_x e oxigênio e nitrogênio atmosféricos em excesso. O CO é altamente tóxico e é o resultado da combustão incompleta. Sempre há algum CO residual nos gases de combustão da fornalha pois a reação em processos reais não é estequiométrica, havendo a formação de subprodutos indesejáveis. A reação de formação do CO ela é significativamente mais rápida comparada a reação de formação do CO_2 sendo favorecida pelo aumento da temperatura, geralmente as

¹² Nitrato orgânico que se forma na atmosfera como um produto secundário da oxidação dos hidrocarbonetos na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) sob a influência da luz solar.

emissões de poluentes atmosféricos podem ser reduzidas aumentando a temperatura da combustão, incrementando a disponibilidade de oxigênio e permitindo um tempo de reação mais longo. (Russel, 2013; Mullinger, 2022).

A fuligem é composta por uma extensa gama de moléculas orgânicas. Estas moléculas incluem desde compostos muito grandes e de baixa volatilidade até espécies semivoláteis. Pode ser formada a partir dos HPAs emitidos pela combustão incompleta de hidrocarbonetos que reagem continuamente e originam cadeias aromáticas grandes, via poliacetilenos ou pela remoção do hidrogênio de uma carboxila (fuligem possui uma razão de H:C muito baixa). À medida que a temperatura diminui, pequenos aglomerados da ordem de nanômetros começam a se formar (nucleação) podendo crescer por coalescência e por condensação de substâncias mais pesadas sobre sua superfície (Russel, 2013).

Na combustão do H_2 não há formação de subprodutos prejudiciais a atmosfera e a saúde humana. Sua reação altamente exotérmica tem como produto apenas água na forma de vapor. Como o hidrogênio puro é tão raro na Terra, sua alta reatividade somente o possibilita estar presente na água e em compostos orgânicos. O H_2 usado é obtido a partir de outros compostos, dependendo de como é produzido pode-se gerar um grande impacto ambiental. Ultimamente, cerca de 95% da produção de H_2 é de combustíveis fósseis, como gás natural e carvão, resultando na emissão de 830 milhões de toneladas de CO_2 a cada ano para produzir 74 milhões de toneladas de H_2 . Combinar a produção de H_2 baseada em combustíveis fósseis com a captura e armazenamento de carbono (CCUS) e realizar a eletrólise da água com o suporte de energias renováveis como solar, eólica, hidráulica, geotérmica, diminuem de maneira significativa estas emissões (Pareek et al., 2020).

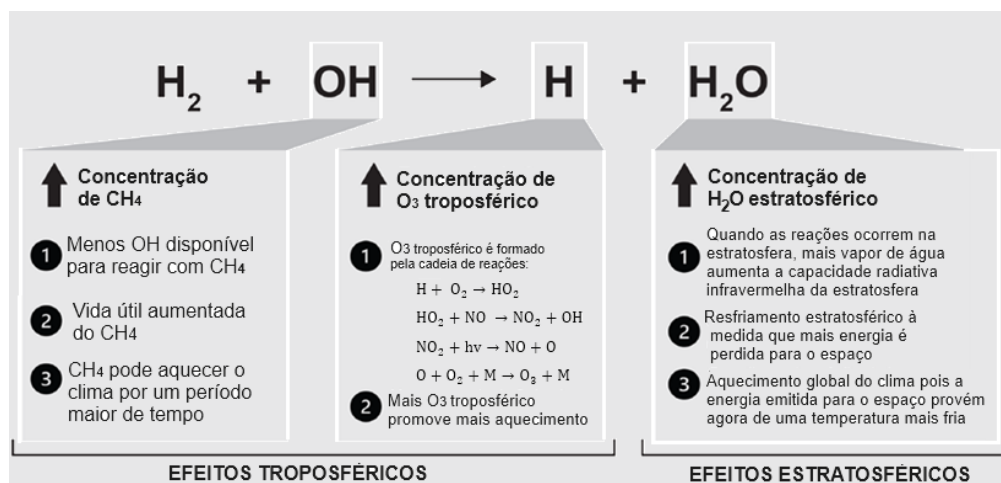
Estudos recentes apontam que, ao ser liberado na atmosfera, o hidrogênio azul pode contribuir com o aumento de gases como metano, ozônio e vapor de água, ocasionando, indiretamente, impactos negativos no aquecimento global. Quando o H_2 é liberado na atmosfera, sua trajetória envolve principalmente dois destinos: aproximadamente 70% a 80% dele se estima que seja removido pelos solos através de difusão e absorção bacteriana (*soil uptake*), enquanto os restantes 20% a 30% sofrem oxidação ao reagir com o radical hidroxila (OH). Leva pelo menos uma década para que a força radiativa atmosférica se equilibre após a perturbação causada pelas emissões de H_2 . A oxidação do H_2 na atmosfera contribui para o aumento das

concentrações de gases de efeito estufa, tanto na troposfera quanto na estratosfera (Ocko, 2022; Alhumaidan, et al., 2023; Paulot, 2021; Warwick, 2022; Arrigoni, 2022).

Na troposfera, quase 50% dos impactos causados pela emissão do H_2 é o ocasionado pelo prolongamento do tempo de vida do metano na atmosfera. Com a liberação do H_2 no ambiente, devido a sua alta reatividade, é possível reduzir a demanda de radicais hidroxila (OH) impedindo a sua reação com o CH_4 , prolongando sua vida útil na atmosfera. Além disso, como há presença de hidroperóxido (HO_2) formado pela oxidação da hidroxila e excesso do metano, forma-se ozônio (O_3), um gás do efeito estufa que representa cerca de 20% dos impactos radioativos do hidrogênio e o restante atribui-se a vapor de água (Ocko, 2022; Paulot, 2021; Arrigoni, 2022).

Na estratosfera, a oxidação do H_2 aumenta a quantidade de vapor d'água, que por sua vez, aumenta a capacidade radiativa infravermelha da estratosfera, resultando no resfriamento estratosférico e um efeito geral de aquecimento no clima, pois a troca térmica com o espaço passa a ser menos eficiente, retendo mais calor nesta camada contribuindo com a destruição da Camada de Ozônio. Estes efeitos da oxidação do H_2 podem ser vistos de forma esquematizada na Figura 15. Estudos recentes mostram que os efeitos de aquecimento indireto do H_2 são duas vezes maiores do que os relatados anteriormente. Isso se deve à inclusão de efeitos estratosféricos os quais não foram considerados até recentemente. Pesquisas relatam que a influência no aquecimento global do H_2 é cerca de 200 vezes maior que o dióxido de carbono e o metano, porém assim como o metano, seus efeitos tem curta duração alguns ainda menores que o do metano (Ocko, 2022; Paulot, 2021; Warwick, 2022; Forster, 2021).

Figura 15 - Impactos da oxidação do hidrogênio nas concentrações de gases de efeito estufa atmosféricos e no aquecimento global



Fonte: Adaptado de Ocko, (2022)

Outra perspectiva é, que como a molécula de H_2 , no estado gasoso, é a menos densa de toda tabela periódica, é difícil conter possíveis vazamentos durante sua produção, armazenamento e distribuição, além disso, quanto maior o caminho que se é percorrido, seja em tubulações da própria planta ou no transporte por gasodutos, por exemplo, maior o potencial de vazamento. O H_2 pode vazar ao longo de toda a cadeia de valor, incluindo os eletrolisadores, compressores, tanques de armazenamento, armazenamento geológico, gasodutos, caminhões, trens, navios e estações de abastecimento (Ocko, 2022; Alhumaidan, et al., 2023; Consultancy, 2022).

Em situações de alto vazamento, as emissões de H_2 podem produzir quase o dobro de aquecimento nos primeiros cinco anos após a substituição de seus equivalentes de combustíveis fósseis. Mas se as taxas de vazamento forem mínimas, o H_2 pode produzir uma diminuição de 80% no aquecimento durante esse mesmo período de tempo. Porém diante do enorme desafio que é a transição energética global, se concretizado o uso do H_2 no futuro substituindo quase que totalmente os combustíveis fósseis, a contenção de vazamentos será um desafio relativamente simples (Alhumaidan, et al., 2023).

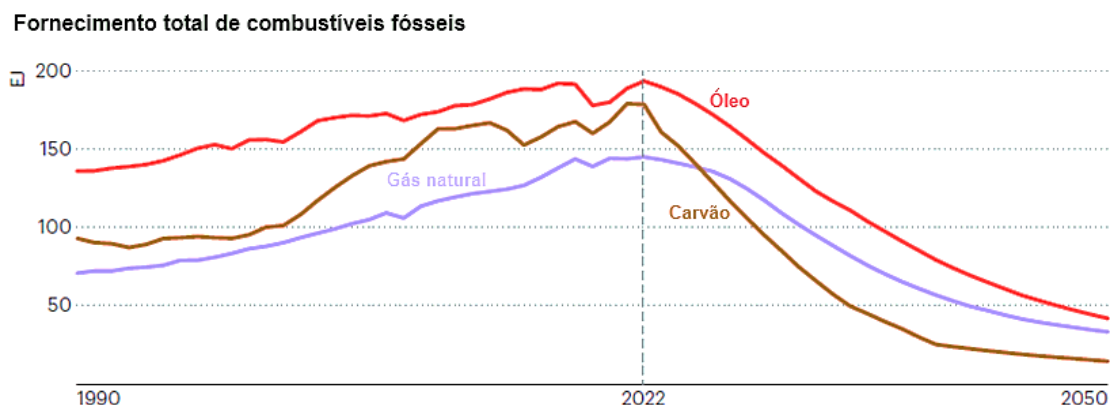
Portanto, o papel fundamental do H_2 na realização dos objetivos globais de descarbonização é evidente. No entanto, todo esse cenário é permeado por incertezas, seja na forma de medição e quantificação precisa de possíveis vazamentos, na projeção de emissões devido à ausência de uma rota padrão de produção de H_2 , que pode variar entre baixo ou zero carbono, ou na falta de métricas climáticas específicas para estimar seus efeitos radiativos diretos e indiretos. A

métrica prevalente em estudos recentes tem sido o Potencial de Aquecimento Global (PAG), que calcula o efeito relativo de aquecimento ao longo de um intervalo de tempo específico a partir da emissão de uma “pulsagem” de um agente climático em comparação com uma emissão pulsada equivalente em massa de CO₂. Todavia, utilizar esse método para comparar os efeitos climáticos entre um agente climático de curta duração, como o H₂ e, principalmente, o metano, e um agente climático de longa duração, como o CO₂, é uma tarefa complexa (Ocko, 2022; Arrigoni, 2022; IEA, 2021).

O H₂ não emite CO₂ quando queimado ou utilizado em células de combustível. O H₂ livre de carbono e seus combustíveis derivados podem desempenhar um papel crucial na descarbonização de setores em que as emissões são particularmente desafiadoras de reduzir, como transporte marítimo, aviação, caminhões de longa distância, indústrias de ferro e aço e química. Essas áreas enfrentam desafios significativos na implantação de outras tecnologias de energia limpa. O gás natural e o carvão são as principais fontes da produção anual de H₂, destinadas principalmente à fabricação de fertilizantes e ao uso em refinarias de petróleo (ISLAM et al., 2018).

Como parte do Cenário de Emissões Líquidas Zero de 2021-2050, o H₂ e os combustíveis à base de H₂ podem evitar até 60 gigatoneladas (Gt) de emissões de CO₂ até meados do século - equivalente a 6% do total de reduções cumulativas de emissões, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA). De acordo com a IEA, até 2050 a queda na demanda por combustíveis fósseis será suficientemente acentuada, como mostra a Figura 16, de modo que não haverá necessidade de novos projetos convencionais de petróleo e gás de longo prazo no setor de exploração e produção, nem de novas minas de carvão ou expansões de minas. Isto representará 97% de redução de GEE's advindas de combustíveis fósseis (WORLD ECONOMIC FORUM, 2023; IEA, 2023a).

Figura 16 - Cenário da oferta global de combustíveis fósseis



Fonte: Adaptado de IEA, (2023a, p.105)

Em 2050, as emissões residuais de CO₂ provenientes da combustão de combustíveis permanecerão concentradas nos setores industrial (0,2 Gt) e de transporte (0,6 Gt). Os setores de eletricidade, construção e outras transformações respondem por 0,4 Gt de emissões residuais, enquanto os processos industriais contribuem com cerca de mais 0,4 Gt (IEA, 2023a).

2.8 ASPECTOS ECONÔMICOS

A energia é uma parte integral do nosso cotidiano e é necessária para realizar grande parte das atividades humanas. No entanto, a energia não é um recurso infinito e sua crise está se aproximando gradativamente caso atitudes rigorosas não sejam tomadas. Os combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e carvão, fornecem mais de 80% de toda a energia consumida globalmente. A excessiva dependência desses combustíveis fósseis emergiu como um desafio global crucial na atual economia, uma vez que suas reservas estão se esgotando rapidamente. Isso gera não apenas um aumento no consumo de energia, mas também representa uma ameaça à segurança energética e econômica em escala global. Além disso, esses combustíveis não são ambientalmente amigáveis, liberando gases de efeito estufa e outros poluentes que contribuem significativamente para o aquecimento global (Baquero, 2024).

Antropogenicamente, a humanidade está ingressando em uma fase em que, se medidas sérias não forem adotadas para mitigar o desafio energético atual, a vida no planeta Terra pode tornar-se insustentável. Muitos cientistas e engenheiros concordam que a busca por uma fonte de energia ambientalmente limpa, acessível e

sustentável, capaz de substituir eficazmente o atual sistema de combustíveis fósseis, pode oferecer soluções concretas para essa problemática (ABE, 2019)

Durante o ano de 2022, visando a transição energética, as nações ao redor do globo investiram quase 44 bilhões de dólares em pesquisa e desenvolvimento de energia, destinando mais de 80% desse valor para a energia limpa. Esse aumento é notável quando comparado aos cerca de 30 bilhões de dólares investidos em 2015, dos quais 70% eram para projetos de energia limpa. É importante destacar que grande parte desse crescimento nos investimentos em P&D de energia ocorreu na China, que agora se destaca como o principal investidor nessa área. (IEA, 2023a).

2.8.1 Economia do hidrogênio

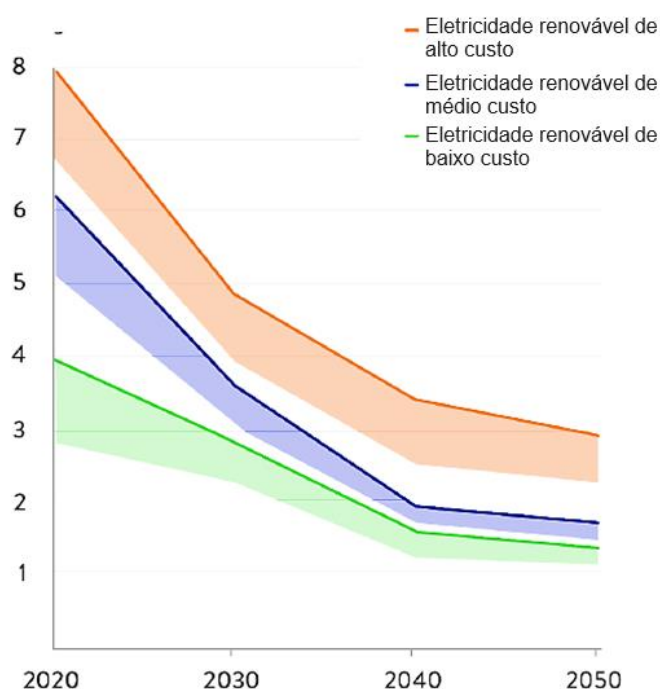
O hidrogênio, devido às suas propriedades excepcionais, emerge como um promissor e ideal veículo de energia sustentável para o futuro. A economia do H₂ é um sistema proposto no qual o H₂ é produzido e utilizado extensivamente como o principal meio de transporte de energia. O desenvolvimento bem-sucedido da economia do H₂ traz inúmeras vantagens para o meio ambiente, a economia e os usuários finais. Estima-se que até 2040, o hidrogênio de baixo carbono poderá desempenhar um papel crucial nos sistemas de energia e nas transições energéticas globais. No contexto da transição energética, o H₂ não apenas apoia os esforços dos países para atingir as metas do Acordo de Paris, mas também contribui para a diversificação e segurança de seus portfólios energéticos (ABE, 2019; WORLD ENERGY COUNCIL, 2021).

A economia relativa dependerá principalmente dos recursos disponíveis na região ou da opção de importação de menor custo quando o suprimento local não puder atender à demanda interna. Custos para produção de H₂ de baixo carbono podem variar de acordo com cada região e com o avançar do desenvolvimento de novas tecnologias ao longo do tempo (WORLD ENERGY COUNCIL, 2021; Franzmann, 2023).

O mercado de H₂ tem seu foco principal na refinação de petróleo bruto, na produção de fertilizantes de amônia e no processamento de metais. O tamanho do mercado global de geração de H₂ foi avaliado em USD 155,35 bilhões em 2022 e espera-se que cresça a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 9,3%

de 2023 a 2030. Além disso, o tamanho do mercado global de H₂ livre de carbono foi avaliado em USD 4,47 bilhões em 2022 e espera-se que ultrapasse os USD 134,38 bilhões até 2032, com crescimento previsto (CAGR) de 40,6% de 2023 a 2032. Até 2050 prevê-se uma redução substancial no custo do H₂ de baixo carbono, como pode ser visto na Figura 17 (GRAND VIEW RESEARCH, 2023).

Figura 17 – Custo projetado até 2050 para o hidrogênio de baixo carbono produzido a partir de eletricidade renovável



Fonte: Adaptado de *World Energy Council*, (2023, p.16)

Com base em projetos em operação e em construção, estima-se que os gastos com instalações de eletrolisadores atingiram um novo recorde em 2022, totalizando USD 0,6 bilhão globalmente, o dobro do valor de 2021. Alcançar os USD 41 bilhões de gastos em instalações de eletrolisadores em 2030, conforme previsto no Cenário de Emissões Líquidas Zero até 2050 (Cenário NZE), exigiria um crescimento anual de investimento de 70% pelo restante desta década (IEA, 2023b).

Dois dos maiores projetos atuais envolvendo a produção de H₂ verde estão em desenvolvimento na Ásia. A Arábia Saudita, por meio da NEOM Green Energy Company (NGEC), está projetando a maior estação de produção de H₂ verde para a obtenção de amônia verde, com capacidade para 600 toneladas de H₂ verde por dia. Em Omã, a ACME Group está prevendo a produção de 1,2 milhões de toneladas por

ano. Ambos os projetos estimam iniciar as operações em 2026 (EPBR ,2023; Reuters, 2023).

Na China, mais especificamente em Xinjiang, o projeto piloto de geração de H₂ via eletrolise PEM, utilizando energia solar e eólica da *SINOPEC Group*, entrou em operação em julho de 2023. O projeto visa produzir 200 mil toneladas de H₂ verde por ano e impulsionar cerca de 50 mil carros movidos a H₂ até 2025 (SINOPEC, 2023).

A Shell está investindo na construção da Holland Hydrogen I, que será a maior fábrica de H₂ renovável da Europa e estará operacional em 2025. Um eletrolisador de 200 MW será construído em Tweede Maasvlakte, no porto de Rotterdam, e terá a capacidade de produzir até 60.000 quilogramas de H₂ renovável por dia (SHELL GLOBAL, 2023).

Estados Unidos e Canadá estão concentrando esforços na produção de H₂ por meio de CCUS e estimam capturar mais de 90% de CO₂ a partir de 2025. A Índia estabeleceu uma meta ambiciosa, visando a produção de 5 milhões de toneladas por ano (MTA) de H₂ verde até 2030, com início previsto para o final do segundo semestre de 2023 (IEA, 2023b; INVEST INDIA, 2023).

A União Europeia anunciou no primeiro semestre de 2023, que iria investir 2 bilhões de euros na indústria de H₂ do Brasil, este investimento faz parte do *Global Gateway Program* da EU. O compromisso com o setor de H₂ no Brasil faz parte de um pacote mais amplo de 10 bilhões de euros para outros investimentos em energia limpa na América Latina e no Caribe (LAC). A presidente da União Europeia, Ursula Von der Leyen, ressaltou o "potencial ilimitado" do Brasil para energia renovável e, especificamente, H₂ verde (Nadaleti, 2022).

O projeto "H₂ Brasil", concebido e executado pela GIZ (*Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit*) para promover o desenvolvimento corporativo do H₂ por meio de parcerias entre Brasil e Alemanha, evidencia um notável aumento no interesse pela produção de H₂ verde no país. No momento, aproximadamente 42 projetos em diversos estágios de desenvolvimento foram identificados em várias regiões brasileiras, com uma concentração marcante no nordeste do país, que se destaca pela sua abundante capacidade solar. Adicionalmente, o projeto destaca a identificação de mais de 800 empresas e instituições distribuídas em 12 setores distintos da cadeia de valor do H₂ verde em cinco regiões do Brasil (Garlet et al., 2024).

O Brasil consolidou duas parcerias significativas, sendo a primeira estabelecida no início deste ano com a Alemanha durante o Encontro Econômico Brasil-Alemanha (EEBA). Nesse acordo, aproximadamente R\$ 21 milhões foram alocados para projetos de H₂ verde, com foco em iniciativas de pequenas e médias empresas, incluindo *startups*, bem como institutos de pesquisa e tecnologia. Além disso, foi formalizado um acordo de cooperação entre associações brasileiras, denominado "Pacto Brasileiro pelo Hidrogênio Renovável". Este pacto tem como principal objetivo a definição de um marco regulatório e o fomento do desenvolvimento de mercado para a aplicação do H₂ verde, entre outros objetivos (Garlet et al., 2024; SEMACE, 2023; PECÉM, 2023).

O estado do Ceará, ao ser o pioneiro na adesão a esse pacto, reforça sua liderança, sendo também o precursor na produção de H₂ renovável no país. O atual projeto piloto em desenvolvimento no Complexo Termelétrico do Pecém visa a produção em larga escala desse biocombustível, consolidando o compromisso do estado com a inovação sustentável. A localização estratégica dos portos no Nordeste, combinada com a presença de consumidores industriais, destaca-se como um diferencial significativo para o Brasil na corrida pelo H₂ verde. Além disso, as condições climáticas e geográficas favoráveis oferecem uma base sólida para a produção em larga escala de energia limpa (Garlet et al., 2024; SEMACE, 2023).

Chile, Colômbia e Uruguai estão ativamente integrando a produção de H₂ verde em suas políticas energéticas como parte de seus esforços para reduzir as emissões de gases do efeito estufa, contribuindo para o notável impulso do mercado de H₂ desde 2022. Segundo o Índice de Hidrogênio da LAC, Chile e Colômbia estão consolidando os estágios iniciais de desenvolvimento de projetos que buscam diminuir a dependência de combustíveis fósseis, adotando estratégias de investimento e políticas públicas alinhadas com uma economia de baixo carbono. Além disso, Peru, Colômbia e Argentina já apresentaram projetos de lei relacionados ao H₂, com foco na promoção da produção e incentivo ao desenvolvimento desse mercado. A Figura 18 abaixo destaca o progresso das legislações relacionadas à produção e utilização do H₂, bem como os setores específicos nos quais sua produção está sendo direcionada (Hinício, 2023).

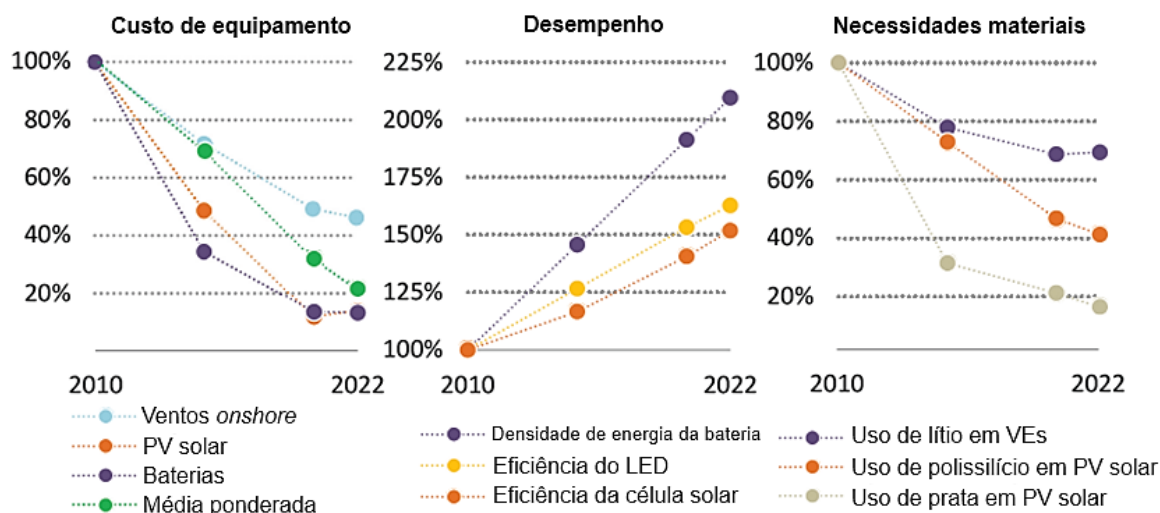
Figura 18 - Roadmap do hidrogênio LAC 2023



Fonte: Adaptado de Hinicio & NewEnergy, (2023)

Dentre as formas de obtenção de H₂ verde, a rota de produção através de energia solar é uma rota livre de emissões de carbono. Sua obtenção através da energia térmica solar tem enorme potencial técnico e financeiro para ser uma das principais formas de obtenção nas próximas décadas, seu custo atualmente gira torno de USD 2,25-7,27/kg, se tornando a técnica mais barata, dentre outros processos de produção como células fotovoltaicas e eletrolisadores que ainda apresentam um custo elevado de produção. Porém estes custos já tiveram expressiva redução desde a década passada acarretada pelos avanços tecnológicos e a crescente demanda de geração de energia limpa, como mostra a Figura 19. Estudos mostram que a obtenção de H₂ através de turbinas eólicas também pode ser economicamente atrativa dependendo da força dos ventos na região e da potência do eletrolisador, ainda que possua alto custo de investimento. Alguns autores estimam que, diante destas condições, o custo da produção do H₂ pode variar de USD 0,35/kg a USD 6,64/kg. Estimativas revelam que a geração de eletricidade proveniente de fontes renováveis crescerá de 30% em 2022 para quase 60% em 2030 no Cenário de Emissões Líquidas Zero (NZE). Nesse mesmo período, a parcela combinada de energia solar fotovoltaica (PV) e energia eólica poderá aumentar de 12% para 40% (IEA, 2023a; Gökçek, 2010; Greiner, 2007; Jørgensen, 2008; Nazir, 2023).

Figura 19 - Variações no custo, desempenho e demandas de materiais por unidade em tecnologias de energia limpa selecionadas de 2010 a 2022



Fonte: IEA, (2023a, p.105)

A energia geotérmica também apresenta potencial participação para produção de H_2 no futuro. Porém uma série de fatores ainda impedem seu desenvolvimento e maior exploração como altos custos de perfuração do solo, a reação química requer altas temperaturas para garantir boa eficiência, dependendo da origem da água poderá haver contaminantes e gases prejudiciais à saúde. No que diz respeito a energia obtida por biomassa, a gaseificação é o método mais utilizado para obtenção de H_2 . Estima-se que o custo da produção de H_2 através da gaseificação da biomassa seja de USD 52,3/kg em 2040. Ainda assim, durante a gaseificação pode haver liberação de alguns hidróxidos e halogênios a depender da fonte de biomassa utilizada. A quantidade de pré-tratamentos que biomassa necessita também torna esta via custosa, além disso, não está acessível a todos os países de forma abundante (Nazir, 2023; Osman, 2022).

2.8.2 Barreiras econômicas do armazenamento e transmissão

O armazenamento de energia é necessário para garantir que a eletricidade gerada seja entregue com sucesso quando houver déficits entre oferta e demanda. As escolhas e custos da infraestrutura de entrega são, portanto, de importância crítica. Hoje, o H_2 geralmente é armazenado e entregue em forma de gás comprimido ou líquido, mas o futuro exigirá uma variedade muito mais ampla de opções de armazenamento. Desde a década de 1970 no Reino Unido e na década de 1980 nos Estados Unidos, as cavernas de sal têm sido empregadas para o armazenamento de

H₂ pelo setor químico. Com custos geralmente inferiores a USD 0,6/kgH₂, uma eficiência em torno de 98% e baixo risco de contaminação do H₂ armazenado, essas cavernas oferecem uma opção viável e econômica. Misturar H₂ em redes de gás natural existentes também pode ser uma alternativa atrativa economicamente, dependendo do método utilizado e do pós tratamento, o preço pode variar entre USD 3/kgH₂ e USD 6/kgH₂ (COP28, 2023; IEA, 2019).

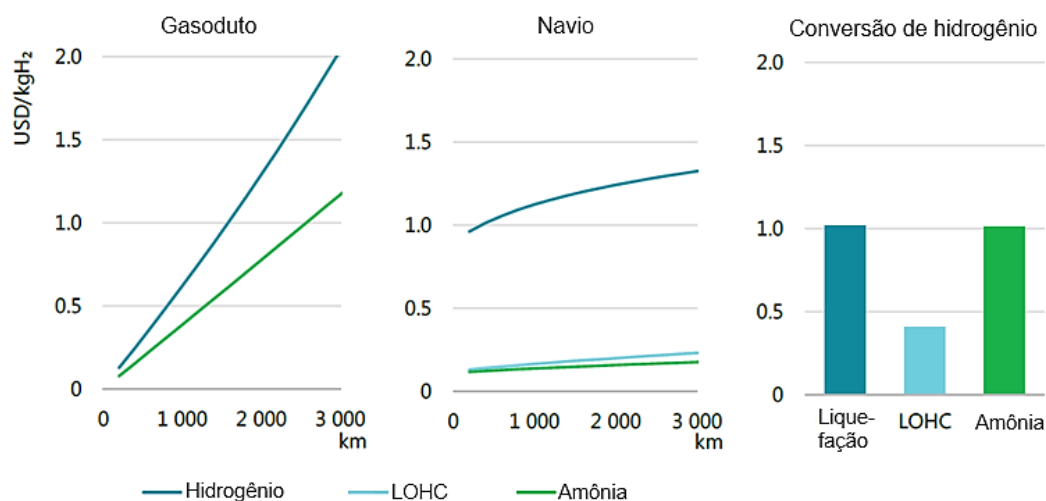
Até o momento, a viabilidade técnica e a atratividade econômica para o desenvolvimento de baterias de armazenamento de energia em larga escala, baseadas em íon de lítio e sazonais, podem apresentar desafios para sua implementação e fornecimento de energia durante períodos de alta demanda. Essa limitação pode ser superada ao armazenar o excesso de energia renovável quimicamente, na forma de H₂, em aquíferos subterrâneos, cavernas de sal e/ou reservatórios esgotados de hidrocarbonetos, o chamado Armazenamento Subterrâneo Sazonal de Hidrogênio (ASSH) (OSMAN, 2022).

Atualmente, a produção de H₂ está centralizada próximo aos locais de uso, mas alguns países estão focando na criação de vales ou hubs de hidrogênio. Se o H₂ puder ser usado próximo ao local de produção, os custos de transporte e armazenamento podem ser próximos de zero. No entanto, se o H₂ precisar percorrer uma longa distância antes de ser utilizado, os custos de transmissão e distribuição podem ser três vezes maiores do que o custo de produção do hidrogênio (IEA, 2019).

O transporte de longa distância é desafiador, sendo os navios a opção mais econômica para distâncias superiores a 4.000 km, segundo a IRENA, 2022. A conversão para amônia e a reconversão para H₂ após o transporte são opções promissoras, embora demandem alta energia e custos. Os transportadores líquidos orgânicos de H₂ (do inglês, LOHC) estão em estudo, mas o processo é considerado caro e energeticamente intensivo. Para distâncias médias, novos gasodutos dedicados de hidrogênio, ou o uso dos gasodutos de gás natural existentes que podem ser reaproveitados para o transporte de H₂ puro são a forma mais eficaz em termos de custo para transportar grandes volumes. Transportes de curta distância (local) são realizados por caminhões. A Figura 20 expressa os custos envolvendo o armazenamento e transmissão do H₂. O aumento da demanda por H₂ de baixas emissões significa que mais de 20.000 km de gasodutos serão necessários até 2030 no Cenário NZE, em comparação com os atuais 5.000 km, junto com cerca de 25

navios-tanque de LH₂ (160.000 m³), e cerca de 70 novos navios-tanque de amônia, em comparação com os atuais 40 que transportam amônia durante todo o ano (IEA, 2023a; WORLD ENERGY COUNCIL, 2021; IRENA, 2023).

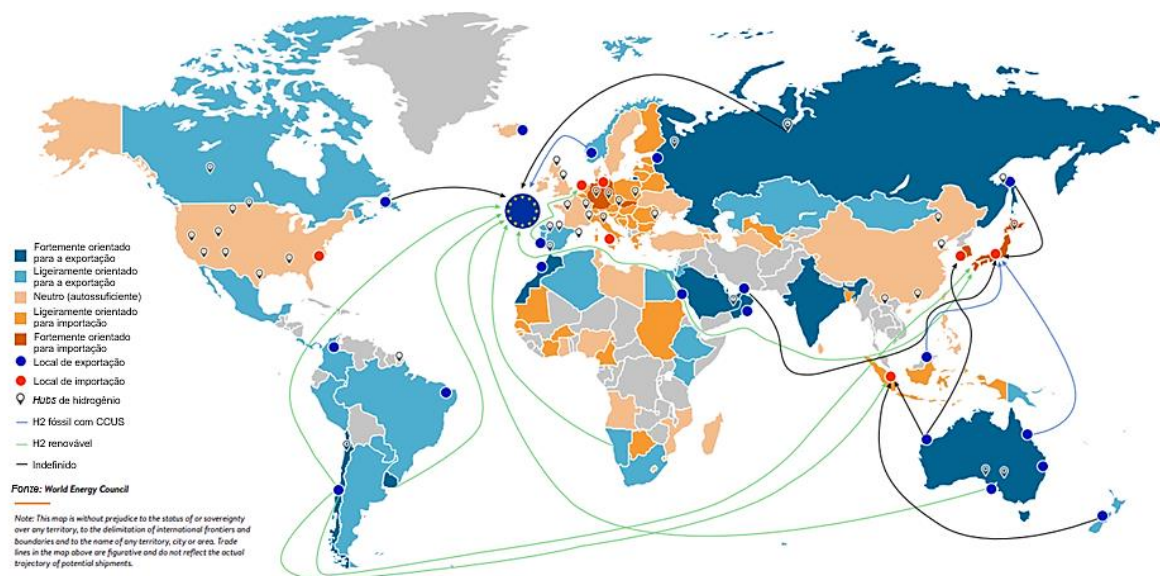
Figura 20 - Custos associados ao armazenamento e transmissão de hidrogênio por meio de gasodutos e navios, assim como os custos de liquefação e conversão do hidrogênio



Fonte: IEA, (2019)

Devido aos custos elevados associados ao transporte de H₂, é previsto que a maior parte seja consumida no país ou na região de sua produção. Os dois principais mercados de energia, China e EUA, provavelmente alcançarão uma considerável autossuficiência em H₂. Apesar disso, existe a perspectiva de estabelecer fluxos substanciais no comércio global de H₂ e produtos à base de H₂, caso haja cooperação efetiva em níveis regional e global. A Figura 21 revela uma estimativa do cenário dos potenciais transações ao redor do globo do H₂ de baixo custo, essa estimativa foi fundamentada em estratégias nacionais de H₂, projetos já anunciados e tendências de mercado, permitindo uma projeção das futuras rotas comerciais (WORLD ENERGY COUNCIL, 2021).

Figura 21 - Mapa das possíveis dinâmicas de importação e exportação de hidrogênio de baixo carbono em 2040



Fonte: World Energy Council, (2022, p. 14)

2.8.3 Perspectivas futuras

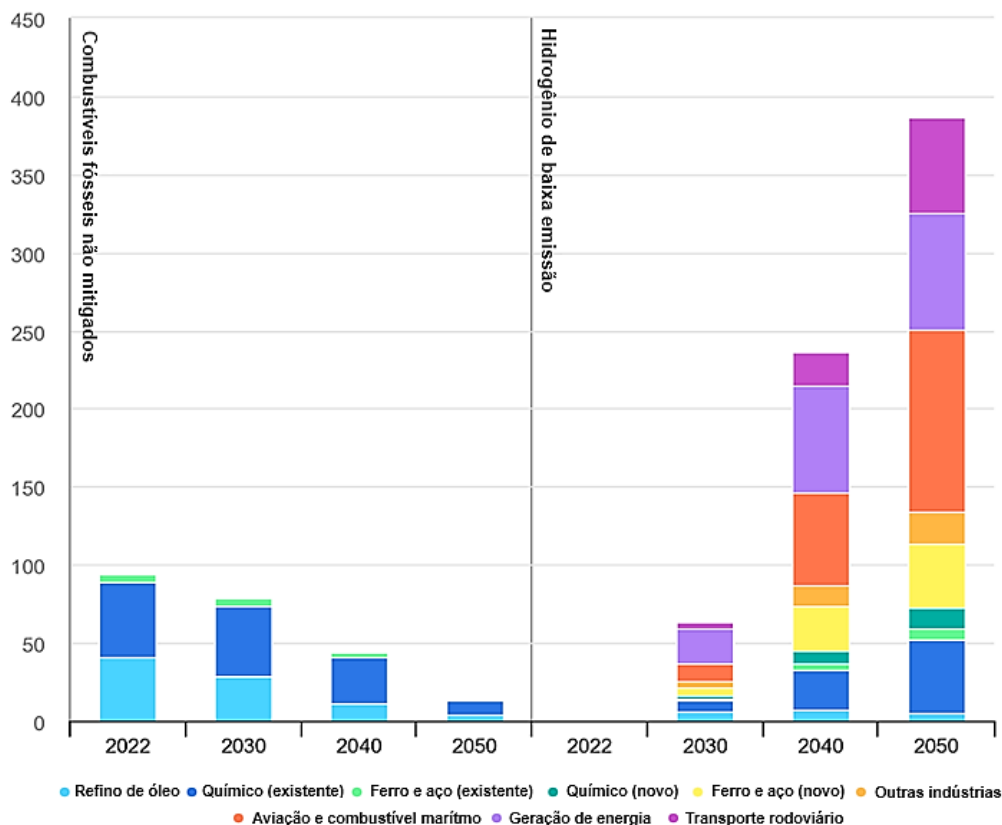
De acordo com o relatório de pesquisa de mercado, espera-se que o mercado global de geração de hidrogênio aumente de US\$ 158,8 bilhões em 2023 para US\$ 257,9 bilhões em 2028, com um CAGR de 10,2%. Mesmo diante deste cenário promissor, o custo de construção e operação de uma usina geradora de H₂ ainda é significativo quando comparado aos combustíveis fósseis, pois além de necessitar de tecnologias de ponta, não há dados históricos ou experiência prévia neste encargo. Ainda é um setor marcado por um conjunto de incertezas sobre seu futuro, regulamentos díspares, falta de infraestrutura e desafios associados a transporte e armazenamento que precisam ser enfrentados para acelerar a comercialização deste biocombustível e a transição energética (Calabrese et al., 2024).

Se todos os novos projetos anunciados pela indústria se concretizarem em conjunto com o aumento planejado na capacidade de fabricação, é possível que os custos dos eletrolisadores diminuam consideravelmente, chegando a uma redução de 70% até 2030 em comparação com os preços de 2022. Esse cenário se assemelha às significativas quedas de preços que impulsionaram uma maior adesão a energia eólica e solar. Se concretizados, representam 55% do nível no Cenário de Emissões Líquidas Zero (NZE) em 2030 (IEA, 2023a; WORLD ECONOMIC FORUM, 2023).

Espera-se que até 2050 o mercado de H₂ integre-se aos diversos setores industriais corroborando o atendimento da expectativa da urgente redução de gases

do efeito estufa (GGEs) e transição energética, a Figura 22 expressa bem o panorama futuro do que se espera do uso do H₂.

Figura 22 - Demanda mundial de hidrogênio no Cenário de Emissões Líquidas Zero, no período de 2022 a 2050



Fonte: IEA, (2023c)

Nos últimos anos houve avanços significativos nas inovações de tecnologias para a descarbonização global: demonstradores de produção de H₂ de baixo carbono através de eletrólise óxido sólido começaram a serem estudados e comercializados nos últimos anos, esse tipo de tecnologia é considerado promissora pela sua alta eficiência (Kupecki, 2023). Pela primeira vez, no segundo semestre de 2021, foi produzido aço, sem o uso de combustíveis fósseis, utilizando H₂ no seu processo de fabricação através do projeto HYBRIT na Suécia; células de combustível de H₂ de pequena escala começaram a operar na Noruega e nos Estados Unidos em 2023. A China vem avançando no desenvolvimento de tecnologias como módulos de reatores nucleares, projeto de parques eólicos *offshore*, aperfeiçoamento de células solares para futura comercialização juntamente com baterias de íon de sódio para carros

elétricos firmando sua posição de líder mundial nesse segmento (IEA, 2023a; Reuters, 2023; Zhou, 2022).

2.9 SOFTWARE ASPEN PLUS®

Com o avanço tecnológico, tornou-se possível realizar a modelagem e predição de variáveis através do uso de softwares de engenharia. Tratando-se de processos químicos, envolvendo altas temperaturas e sistemas reativos, medições diretas nem sempre são viáveis. Isso representa um desafio quando deseja-se analisar os resultados de determinado processo nas suas condições reais de operação. Para superar essas dificuldades, muitos engenheiros e pesquisadores estão usando o *software* comercial Aspen Plus®, um simulador de processos químicos que pode ser usado premeditar um provável comportamento de um sistema, desde operações unitárias até plantas químicas completas, refinarias e para otimização de projetos conceituais (Sotelo et al., 2019; Ibrahim et al., 2020).

O *Aspen Plus*® é amplamente usado no ramo da engenharia química por possibilitar realizar simulações dinâmicas e estáticas além da criação de modelos de processos utilizando equações complexas para prever a sua performance, visando, principalmente, a possibilidade de melhorias que possam ser implementadas na vida real. É bastante utilizado pelos principais produtores de petróleo e gás, refinarias e empresas de engenharia para otimização de processos complexos como operações unitárias dedicadas para a indústria de refinaria (*crackers*, *coker*, reformador, unidade FCC, etc.), sistemas de separação de múltiplas colunas, reatores químicos, simulação de óleos brutos de petróleo, reações químicas, balanços e diversas outras possibilidades (Schefflan, 2016).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo explora os recursos e métodos empregados para analisar a eficiência térmica da queima de óleo diesel e suas combinações com hidrogênio. Os fluidos considerados são o óleo diesel, o hidrogênio, o ar comprimido e o GLP, com informações detalhadas sobre cada um deles. A metodologia inclui cálculos da eficiência térmica para a queima do diesel e sua mistura com hidrogênio usando equações específicas. Além disso, foram feitas simulações no software Aspen Plus®, baseando-se no sistema real para avaliar os efeitos do aumento das vazões dos fluidos, caso fosse possível de serem implementados no processo real, na eficiência térmica.

3.1 FLUIDOS

3.1.1 Óleo diesel

O óleo diesel (Figura 23) utilizado neste trabalho foi adquirido no Posto Petro Abdias - Dislub GNV, localizado no bairro do Prado, na cidade do Recife, Pernambuco, Brasil. A especificação desse óleo deverá seguir a recomendação descrita pelo Manual do Óleo Diesel da Petrobras (PETROBRAS, 2021b). O armazenamento foi feito em um tanque de polietileno de alta densidade (PEAD).

Figura 23 - Tanque de armazenamento de óleo diesel



Fonte: O Autor (2024)

3.1.2 Gás hidrogênio (H_2)

O H_2 , Figura 24, foi adquirido pelo fornecedor Air Liquide Brasil, de acordo com a seguinte especificação: Pressão: 150 kgf/cm³, Volume: 7 m³, Grau de pureza: 99,999%.

Figura 24 – Cilindro de gás hidrogênio



Fonte: Air Liquide (2023)

3.1.3 Ar comprimido

O ar comprimido foi fornecido pelo compressor da rede local, Figura 25, previamente instalado, nas dependências do Instituto Avançado de Tecnologia e Inovação – IATI, Pernambuco e possui as seguintes especificações: Marca: Wayne, Modelo: W96011H, Volume: 425 L, Potência: 15 hp.

Figura 25 – Compressor de ar comprimido



Fonte: O Autor (2024)

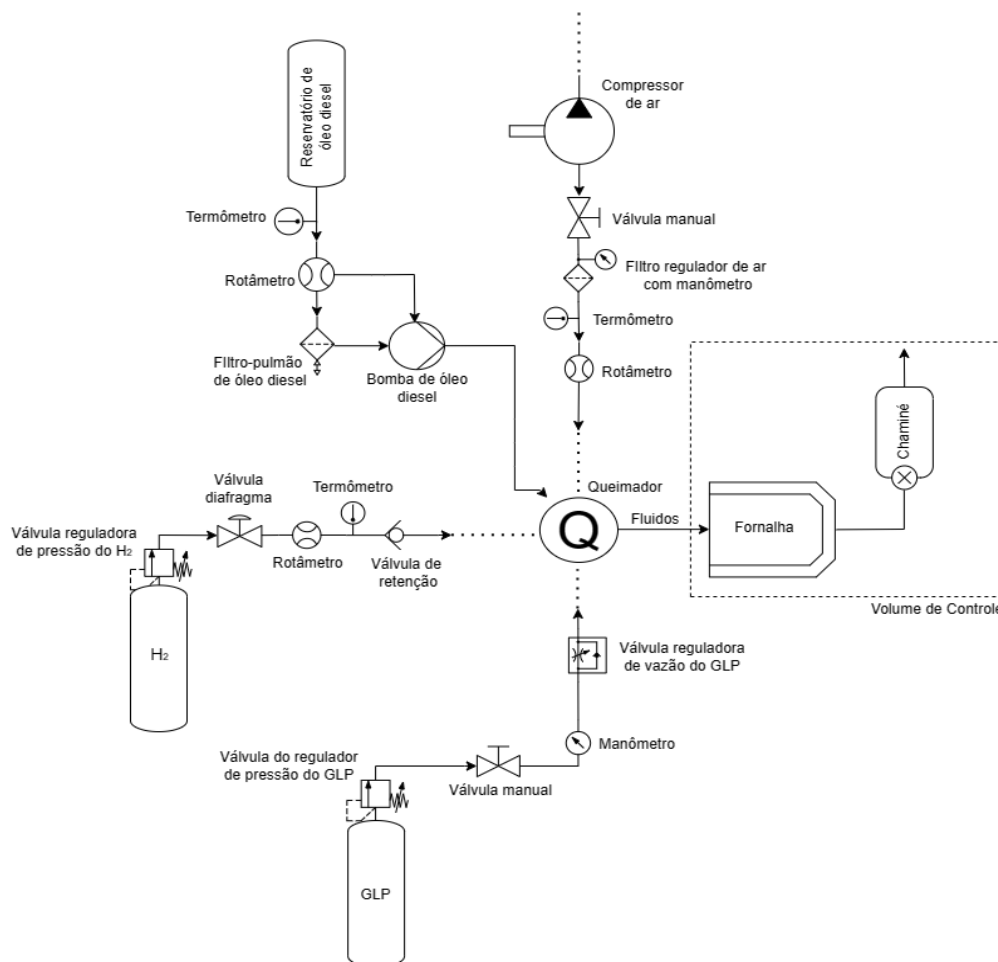
3.1.4 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

Um ignitor é um dispositivo instalado nos equipamentos que tem como função fornecer a energia de ignição necessária para a queima do combustível, iniciando a reação de combustão. Faísca, centelha ou chama piloto são métodos comuns de ignição quando se trata de queimadores. O GLP, foi o fluido responsável por realizar a ignição da mistura dos combustíveis através de uma chama piloto.

3.2 LABORATÓRIO DE PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Para viabilizar o presente estudo, foi projetada e construída uma oficina em que fosse possível a realização dos testes práticos de combustão. Localizado no IATI – Instituto Avançado de Tecnologia e Inovação, o laboratório consta com uma série de equipamentos e válvulas para operacionalizar variados ensaios termoquímicos, como o de combustão, como mostra a Figura 26.

Figura 26 – PD&I do laboratório de processos termoquímicos do IATI



Fonte: O Autor (2024)

3.3 EQUIPAMENTOS

3.3.1 Dispositivo de injeção

A combustão, tradicionalmente, dá-se da seguinte forma: Fluido(s)> Ignição> Reação química> Produtos. O dispositivo de injeção (Figura 27), foi o equipamento responsável para realizar a transferência do óleo diesel juntamente com a bomba do queimador para o bico, garantindo também baixa perda de carga e confiabilidade diante de possíveis vazamentos.

Figura 27– Dispositivo de injeção acoplado à grade de suporte

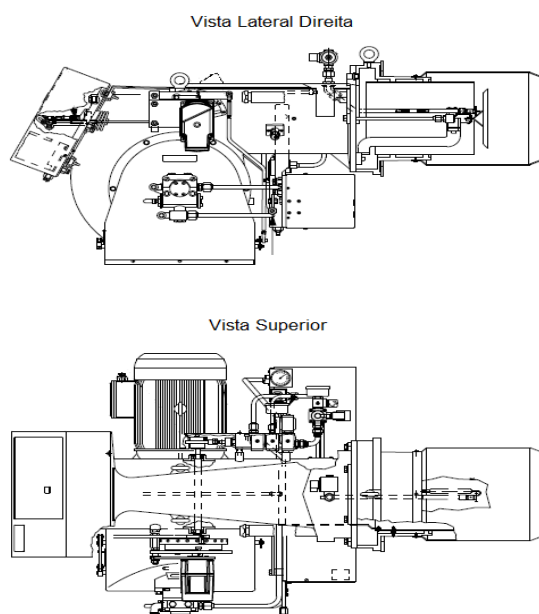


Fonte: O Autor (2024)

3.3.2 Queimador

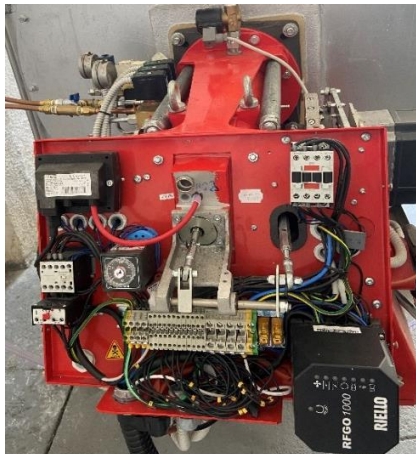
O queimador transforma a energia química do combustível em energia térmica utilizando as reações químicas que acontecem na chama gerada dentro da fornalha pela reação de oxidação dos fluidos. Foi utilizado um queimador fabricado pela Riello Burners®, (Figuras 28 e 29), do tipo monobloco de tiragem forçada com operação progressiva ou modulante de dois estágios, modelo PRESS 140 P/NA.

Figura 28 – Vistas lateral direita e superior do queimador



Fonte: Manual PRESS 140 P/NA Riello Burners

Figura 29 – Queimador PRESS 140 P/NA



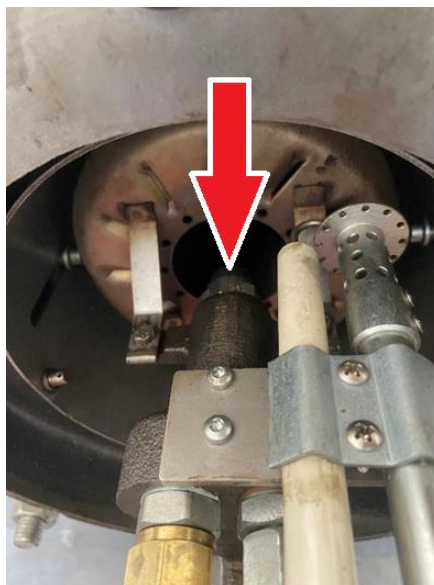
Fonte: O Autor (2024)

O equipamento é responsável, principalmente, pela queima dos combustíveis, da forma mais eficiente possível diante das condições apresentadas, como também, pela regulagem da razão ar/combustível para realizar a ignição, garantindo a operação de combustão de forma intermitente. Além disso, na fase inicial de cada ensaio também é responsável pela “purga” visando a reduzir qualquer residual de fluidos dentro da fornalha, fruto de ensaios anteriores.

O equipamento também conta com uma fotocélula, um dispositivo elétrico capaz de detectar a presença da chama através da captação da radiação emitida por ela, dessa forma, é capaz de controlar a chama, atuando em falhas desligando o equipamento ou permitindo continuidade da operação. O queimador dispõe de um quadro elétrico, que monitora o tempo de operação de cada ensaio, a temperatura de saída dos gases e de um botão emergencial caso haja anomalias do decorrer dos ensaios.

O *start-up* do queimador foi realizado após a instalação do bico injetor (indicado pela seta) na cabeça do queimador, Figura 30, próximo a zona de combustão e após a regulagem das válvulas controladoras de vazão, servo motores e *damper*, garantindo a padronização e o controle da AFR (*air-fuel ratio*). Este é o bico que irá atomizar o diesel que participará da reação de combustão.

Figura 30 – Bico injetor do queimador



Fonte: O Autor (2024)

3.3.3 Fornalha

Como mencionado, a fornalha é uma câmara, onde em seu interior são mantidas temperaturas na faixa de (80°C~2000°C) para a realização de alguns processos relacionados à indústria, pesquisa ou vida doméstica, sua fonte de energia pode ser baseada em sólidos, fluidos, energia elétrica e/ou química (GUPTA, 2016). A fornalha utilizada está apresentada na Figura 31, e será utilizada para hospedar a chama gerada pela queima dos combustíveis propostos. Foi utilizada uma fornalha cilíndrica, na horizontal, construída, da camada mais interna para a mais externa, com: argamassa refratária, tijolo refratário, tijolo isolante, chapa de aço de 3/8", manta cerâmica e folha de alumínio. A fornalha deve operar com pressões positivas e os gases resultantes da combustão são direcionados para a chaminé.

Figura 31 – Fornalha do laboratório de processos termoquímicos



Fonte: O Autor (2024)

3.3.4 Chaminé

A chaminé tem como função principal a dispersão adequada dos produtos de combustão no meio ambiente. Foi utilizada uma chaminé, Figura 32, com cerca de 3 metros de altura, feita de chapa de aço carbono de $\frac{1}{4}$ ", manta cerâmica e folha de alumínio, além de um chapéu chinês para que possa ser realizada a exaustão dos gases provenientes dos testes de combustão. A tiragem é um processo de movimentação dos gases quentes gerados pela reação química em sistemas envolvendo, principalmente, chaminés e caldeiras.

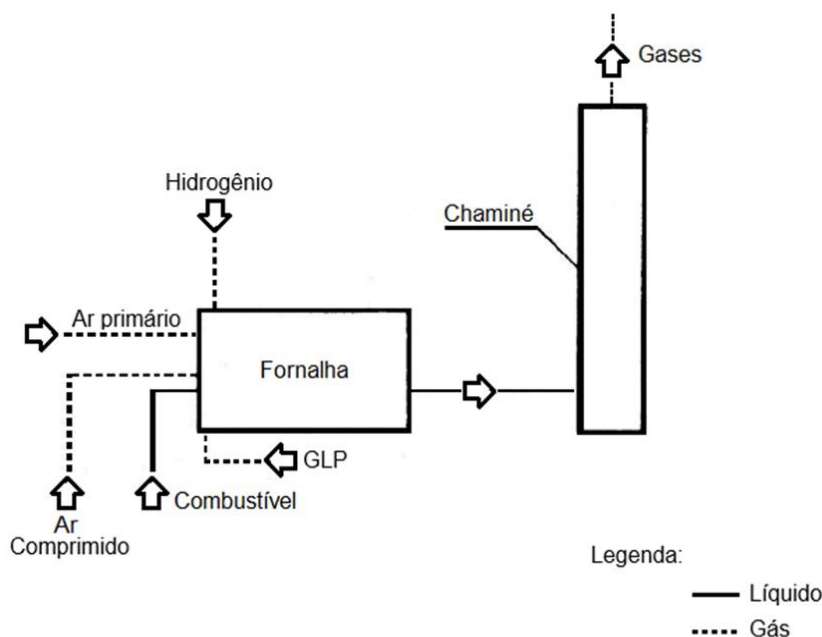
Figura 32 – Chaminé



Fonte: O Autor (2024)

Neste sistema de ensaios, em que um dos objetivos é analisar os gases da combustão, a tiragem ocorre de forma natural, esquematizado na Figura 33, na qual o deslocamento dos produtos da combustão é feito através da convecção natural. Os gases oriundos da combustão circulam pela chaminé devido a diferença de pressão entre ela e a fornalha e serão liberados na atmosfera.

Figura 33 – Esquema do sistema e da tiragem natural da chaminé

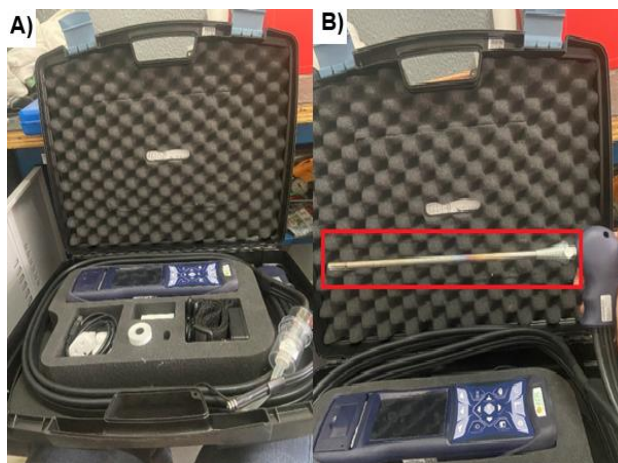


Fonte: O Autor (2024)

3.3.5 Analisador de Gases de Combustão

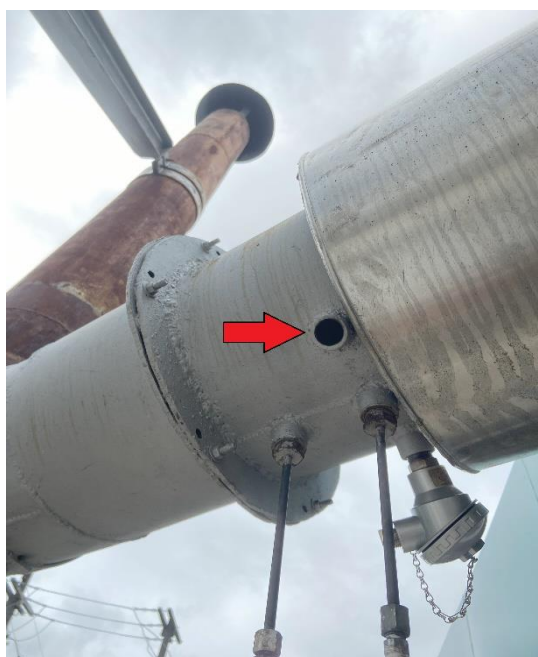
O analisador de gases, Figura 34 (A), utilizado foi o *Combustion Analyzer Chemist 600* da SEITRON S.p.A, calibrado para realizar a medição dos teores de O_2 , CO , NO/NO_x , SO_2 , C_xH_y e CO_2IR . Após alguns minutos de queima contínua, a haste Figura 34 (B), foi introduzida no final da seção horizontal da chaminé, próxima ao cotovelo, pouco antes dos gases seguirem para a seção vertical e serem liberados na atmosfera do ambiente, como mostra a Figura 35.

Figura 34 – (A) Analisador de gases, (B) Haste (destacada em vermelho) com a sonda na ponta



Fonte: O Autor (2024)

Figura 35 – Local de inserção da haste do analisador



Fonte: O Autor (2024)

A análise de alguns gases dá-se após um determinado tempo de contato com os gases de combustão, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Tempos de resposta das células de medição utilizadas no analisador

Sensor	Nomenclatura do componente	Tempo de resposta (segundos) ¹³
--------	----------------------------	--

¹³ Tempo fornecido pelo manual do fabricante. Estima-se esse tempo para 90% do valor medido

O ₂	Oxigênio	20
CO	Monóxido de Carbono	180
NO/NO _x	Óxidos de Nitrogênio	40
SO ₂	Dióxido de Enxofre	50
C _x H _y	Carbono não-queimado	90

Fonte: Use and maintenance chemist 600 – Seitron Manual

O equipamento opera da seguinte forma: a amostra de gás é coletada, através da sonda de gás, por uma bomba de sucção de diafragma dentro do instrumento. A sonda de medição possui um cone de posicionamento deslizante que permite que a sonda seja inserida em furos com diâmetro de 11 mm (0,43") a 16 mm (0,65") e para ajustar a profundidade de imersão. A amostra de gás é limpa de umidade e impurezas por um coletor de condensado e filtro, posicionado ao longo da mangueira de borracha que conecta a sonda ao analisador. O gás é então analisado em seus componentes por sensores eletroquímicos e infravermelhos, medido, calculado e mostrado no *display* do equipamento. Estes valores serão utilizados para o cálculo da eficiência de combustão.

3.3.6 Medidor de pressão diferencial

As tomadas de pressão e obtenção da vazão de exaustão dos gases serão obtidas pelo medidor de pressão diferencial, mostrado na Figura 36, que está conectado ao tubo de Pitot caseiro que foi instalado dentro da chaminé.

Figura 36 - Medidor de pressão diferencial TESTO 510

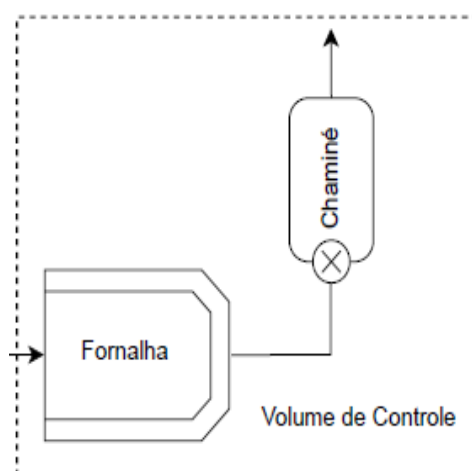


Fonte: O Autor (2024)

3.4 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA TÉRMICA DA COMBUSTÃO DO DIESEL

Os sistemas quimicamente reativos envolvem variações em sua energia química, o balanço de energia torna as energias químicas explícitas. Dessa forma, foi equacionado um balanço de energia, determinado pela igualdade entre toda a energia que entra e toda a energia que sai deste sistema (Equação 3). Foram consideradas algumas hipóteses para este cálculo: um sistema fechado e isotérmico, sem perdas de carga. Foi estabelecido como volume de controle a entrada da fornalha (a partir do bico pulverizador do queimador) até a saída da chaminé, como mostra a Figura 37:

Figura 37 - Volume de controle para o cálculo do balanço de energia



Fonte: O Autor (2024)

O objetivo deste balanço é obter a quantidade de calor real gerada pela queima do óleo diesel ($\dot{Q}_{real_diesel}$):

$$\dot{Q}_{real_diesel} + \dot{m}_{arp}cp_{arp}(T_{ar} - 298) + \dot{m}_{diesel}cp_{diesel}(T_{diesel} - 298) + \dot{m}_{arc}cp_{arc}(T_{arc} - 298) = \dot{m}_{ex}cp_{ex}(T_{ex} - 298) \quad (3)$$

sendo:

$$\dot{Q}_{real_diesel} = \text{Vazão de calor real gerada pelo diesel}, \frac{kJ}{s}$$

$$\dot{m}_i = \text{vazão mássica do componente}, \frac{kg}{s}$$

$$cp_i = \text{calor específico do componente}, \frac{kJ}{kgK}$$

$$T_i = \text{temperatura do componente}, K$$

Nos índices das variáveis, entende-se: arp (ar primário), diesel (óleo diesel), arc (ar comprimido), ex (gases de exaustão). A quantidade de calor teórica é obtida através da Equação 4:

$$\dot{m}_{diesel} \times PCI_{diesel} = \dot{Q}_{teórico_diesel} \quad (4)$$

em que:

$$PCI_{diesel} = \text{Poder Calorífico Inferior do diesel}, \frac{kJ}{kg}$$

Foi definida previamente a vazão de óleo diesel, 56 kg/h, para realização dos ensaios reais e cálculo do calor teórico. Foram coletadas 5 amostras para obtenção do valor médio das variáveis da corrente de saída.

Após o cálculo da carga térmica real e da teórica gerada pela combustão do óleo diesel (Equações 3 e 4), foram quantificadas as concentrações dos gases de exaustão (CO, CO₂, SO_x, NO_x e C_xH_y) utilizando o analisador de gases e a eficiência da combustão para o diesel (n_{comb_d}) foi calculada de acordo com Equação 5 descrita por Saravanamutto et al., (2017):

$$n_{comb_d}(\%) = \frac{Q_{real_diesel}}{Q_{teórico_diesel}} \times 100 \quad (5)$$

3.5 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA TÉRMICA DA COMBUSTÃO DA MISTURA DIESEL-H₂

Analogamente ao cálculo da eficiência térmica do diesel, foi calculada da mistura (óleo diesel + H₂), onde foi adicionada a contribuição do H₂ no balanço de energia que foi equacionado, assumido um sistema fixo, fechado, que reage quimicamente, expresso na Equação 6, a fim de obter a quantidade de calor real gerada pela queima da mistura dos combustíveis ($\dot{Q}_{real_mistura}$):

$$\dot{Q}_{real_mistura} + \dot{m}_{arp}cp_{arp}(T_{ar} - 298) + \dot{m}_{diesel}cp_{diesel}(T_{diesel} - 298) + \dot{m}_{arc}cp_{arc}(T_{arc} - 298) + \dot{m}_{H_2}cp_{H_2}(T_{H_2} - 298) = \dot{m}_{ex}cp_{ex}(T_{ex} - 298) \quad (6)$$

na qual:

$$\dot{Q}_{real_mistura} = \text{Vazão de calor real gerada pela mistura, } \frac{kJ}{s}$$

$$\dot{m}_i = \text{vazão mássica do componente, } \frac{kg}{s}$$

$$cp_i = \text{calor específico do componente, } \frac{kJ}{kgK}$$

$$T_i = \text{temperatura do componente, } K$$

A quantidade de calor teórica da mistura é obtida através da Equação 7:

$$(\dot{m}_{diesel} \times PCI_{diesel}) + (\dot{m}_{H_2} \times PCI_{H_2}) = \dot{Q}_{teórico_mistura} \quad (7)$$

com:

$$PCI_{H_2} = \text{Poder Calorífico do hidrogênio}$$

Foram definidas previamente as vazões de óleo diesel e H₂: 56 kg/h e 4,0 L/min para realização dos ensaios reais e cálculo do calor teórico. Foram coletadas 5 amostras para obtenção do valor médio das variáveis da corrente de saída.

Após o cálculo das cargas térmicas real e teórica geradas pela combustão da mistura (Equações 8 e 9) nas condições descritas, foram quantificadas as

concentrações dos gases de exaustão (CO, CO₂, SO_x, NO_x e C_xH_y) utilizando o analisador de gases e a eficiência da combustão (n_{comb_m}) foi calculada de acordo com Equação 8 descrita por Saravanamutto et al., (2017):

$$n_{comb_m}(\%) = \frac{Q_{real_mistura}}{Q_{teórico_mistura}} \times 100 \quad (8)$$

3.6 SIMULAÇÃO DA COMBUSTÃO UTILIZANDO O SOFTWARE ASPEN PLUS®

Foram realizadas simulações simplificadas da reação de combustão da mistura diesel e H₂, utilizando como ferramenta o *software* comercial de simulação de processos Aspen Plus®, versão 10.0. Neste trabalho, as simulações têm como objetivo elucidar um cenário ideal, sem perdas, em que vazões maiores de hidrogênio sejam misturadas a um hidrocarboneto, estimando a carga térmica como resposta da simulação. É uma forma de visualizar aproximadamente como seria caso estas vazões fossem possíveis de serem injetadas em operações reais. Para a realização da simulação, o *software* requer basicamente duas etapas: inserção das propriedades dos componentes (convencionais ou não convencionais) e montagem do fluxograma de blocos. Estas etapas básicas e outras etapas importantes são descritas a seguir.

3.6.1 Definição dos componentes

Ao iniciar uma nova simulação, se faz necessário a inserção dos componentes químicos que serão utilizados no processo. Contudo, alguns componentes não convencionais como o óleo diesel, não estão no banco de dados do Aspen Plus®, sendo necessária a sua especificação. Como o óleo diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, adotou-se como sua fórmula molecular média aproximada C₁₂H₂₂, componente presente no banco de dados do *software*. O biciclohexil foi utilizado como o hidrocarboneto a ser misturado ao H₂, fazendo o papel de óleo diesel. Como ele não possui a composição molecular do diesel, teores de água, enxofre e HPA's não foram levados em consideração. Os demais componentes utilizados na simulação estão presentes na Figura 38.

Figura 38 – Definição dos componentes no Aspen Plus

Components ✕ +			
Selection Petroleum Nonconventional Enterprise Database Comments			
Select components			
Component ID	Type	Component name	Alias
▶ DIESEL	Conventional	BICYCLOHEXYL	C12H22
▶ OXYGE-01	Conventional	OXYGEN	O2
▶ NITRO-01	Conventional	NITROGEN	N2
▶ WATER	Conventional	WATER	H2O
▶ CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
▶ CARBO-01	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
▶ NITRO-02	Conventional	NITROGEN-DIOXIDE	NO2
▶ HYDRO-01	Conventional	HYDROGEN	H2
▶			

Fonte: O Autor (2024)

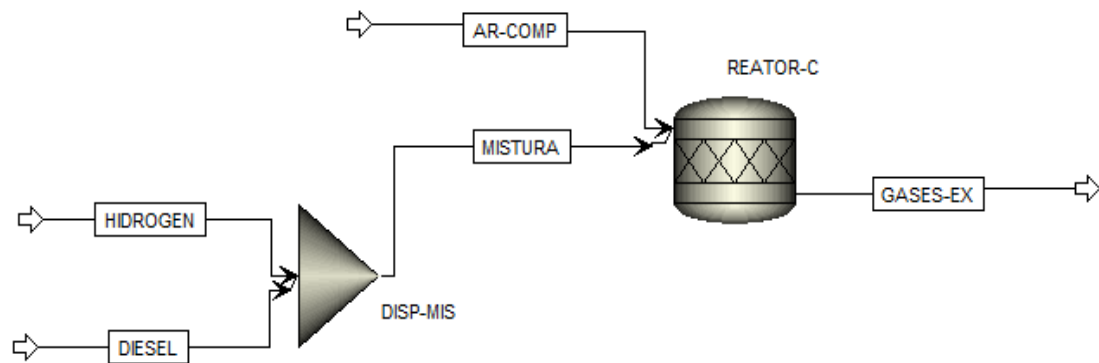
3.6.2 Definição do método – *property method*

O *Aspen Plus*® fornece um *methods assistant* que é um guia de recomendações de qual pacote de equações/algoritmos termodinâmicos utilizar baseando-se nos componentes que serão inseridos ou no tipo de processo químico que se deseja executar. Consiste em um modelo de equilíbrio de fases e diferentes modelos para cálculos de propriedades físicas. Com base nisso, foi escolhido o método PSKR (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*) para as simulações, que é um método que pode ser utilizado em aplicações envolvendo misturas polares e apolares, prediz interações binárias a qualquer pressão, pode ser utilizado em operações envolvendo hidrocarbonetos e H₂ (Haydary, 2019).

3.6.3 Fluxograma da simulação

Após a definição das propriedades e do método, foi realizada a montagem do fluxograma. O próprio *software* contém uma série de modelos de equipamentos, onde é apenas necessário definir o valor das correntes de entrada, saída e parâmetros operacionais (temperatura, pressão, tamanho, eficiência, etc.) inerentes ao equipamento que será utilizado. O fluxograma foi montado conforme a Figura 39 abaixo:

Figura 39 – Fluxograma para a simulação de combustão



Fonte: O Autor (2024)

O ícone denominado “DISP-MIS” funciona como um misturador para o H₂ e o diesel. Ele não exercerá nenhuma outra contribuição além da mistura dos componentes das duas correntes. As propriedades da corrente “MISTURA” serão calculadas pelo simulador, assim como a corrente “GASES-EX”, que é a corrente dos produtos obtidos através da reação de combustão inserida no “REATOR-C”. Foi utilizado o modelo RSTOIC, como reator de conversão, já que a cinética de reação é desconhecida e a estequiometria da reação é conhecida. As propriedades das correntes “AR-COMP”, “HIDROGEN” e “DIESEL” serão determinadas e variadas através do planejamento fatorial rotacional (DCCR).

3.6.4 Reações inseridas no reator

Foi necessário definir quais reações seriam utilizadas para a simulação. Foram adicionadas ao reator “REATOR-C” as reações de combustão (Equações 9, 10 e 11) mais comumente encontradas na literatura e que irão reger a simulação da combustão:



Após o balanceamento das equações, foram realizadas as simulações de acordo com o DCCR para a obtenção do calor gerado e da composição dos gases de exaustão.

3.6.5 Planejamento experimental fatorial (DCCR) para o cálculo da eficiência térmica da combustão da mistura diesel-H₂

Foi aplicado um planejamento experimental fatorial (DCCR) para avaliar a influência das variáveis escolhidas presentes nos experimentos reais, tendo como variável de resposta a carga térmica gerada e as emissões de CO₂.

A abordagem do Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR) engloba uma série de técnicas estatísticas e matemáticas que se aplicam à investigação das interconexões entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) e diversas variáveis independentes.

É utilizado para experimentos onde $k(\text{fatores}) \geq 2$. Este delineamento contém pontos da parte cúbica codificados para (± 1) , pontos axiais codificados para $(\pm \alpha)$, onde $\alpha = (2^k)^{1/4}$ para testar o modelo de segunda ordem e o ponto central codificado para (0) , que geralmente possui repetições. O número de tratamentos é calculado: fatorial 2^k + ponto central + $2 \cdot k$ pontos axiais.

Logo, foi executado um planejamento experimental do tipo delineado composto central rotacional 2^3 com três pontos centrais e 6 axiais, adicionando um ponto central, envolvendo três variáveis: vazão de ar comprimido, vazão de óleo diesel e vazão de hidrogênio, totalizando 15 ensaios, como mostram as Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Matriz de níveis para a carga térmica

Nível	Vazão de ar comprimido (kg/h)	Vazão de óleo diesel (kg/h)	Vazão de gás hidrogênio (L/min)
-1,68	1224,00	10,78	5,48
-1,00	1700,00	39,00	15,00
0,00	2400,00	80,50	29,00
1,00	3100,00	122,00	43,00
1,68	3576,00	150,22	52,52

Fonte: O Autor (2024)

Na Tabela 3, foi possível perceber que a presença de 3 variáveis de entrada no planejamento torna os níveis cúbicos $\pm 1,68$. A partir das definições dos níveis, o valor das variáveis dos experimentos foram definidas/calculadas de forma que fosse possível inseri-las no *software* sem que houvesse erros de cálculo ocasionados pelas limitações do próprio Aspen Plus® e pelo conflito dos métodos termodinâmicos.

Tabela 4 – Matriz de experimentos para a carga térmica

Ensaio	Vazão de ar comprimido (kg/h)	Vazão de óleo diesel (kg/h)	Vazão de gás hidrogênio (L/min)
1	1700,00	39,00	15,00
2	1700,00	39,00	43,00
3	1700,00	122,00	15,00
4	1700,00	122,00	43,00
5	3100,00	39,00	15,00
6	3100,00	39,00	43,00
7	3100,00	122,00	15,00
8	3100,00	122,00	43,00
9	1224,00	80,50	29,00
10	3576,00	80,50	29,00
11	2400,00	10,78	29,00
12	2400,00	150,22	29,00
13	2400,00	80,50	5,48
14	2400,00	80,50	52,52
15	2400,00	80,50	29,00

Fonte: O Autor (2024)

As condições da Tabela 4 diferem das condições dos experimentos físicos devido aos *ranges* dos equipamentos utilizados e a segurança operacional. Apenas as vazões de diesel apresentadas nesta tabela seguem a escala do equipamento instalado no laboratório de processos termoquímicos, que varia de 0 a 122 kg/h. Esse planejamento teve como objetivo aumentar as vazões de H₂ para avaliar se esse acréscimo oferece alguma mudança na carga térmica produzida pela combustão da mistura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta a análise da eficiência térmica da combustão do óleo diesel e suas misturas com hidrogênio, bem como a análise dos gases de combustão. Primeiramente, são discutidos os resultados dos ensaios de combustão do óleo diesel, obtendo-se o cálculo da energia térmica fornecida pelos ensaios e da eficiência da combustão. Em seguida, é abordada a combustão da mistura diesel-H₂, destacando a melhoria na eficiência térmica e a redução das emissões de gases poluentes com a adição do H₂. Por fim as simulações realizadas no software Aspen Plus® permitem a predição da carga térmica e composição dos gases de exaustão em diferentes condições experimentais, corroborando com os resultados práticos e demonstrando o potencial do hidrogênio como aditivo na combustão para aumentar a eficiência e reduzir emissões.

4.1 EFICIÊNCIA TÉRMICA DO ÓLEO DIESEL E ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO

Após a realização dos ensaios de combustão, as variáveis do gás de exaustão: vazão, calor específico e variação de temperatura foram obtidas e a energia térmica fornecida pela reação foi calculada de acordo com as equações descritas na seção 3.4. A Tabela 5 mostra, na última coluna, a energia térmica média gerada pelos ensaios realizados com o óleo diesel.

Tabela 5 – Energia térmica produzida pela queima de óleo diesel e as propriedades da corrente de exaustão

Vazão (kg/s)	Calor específico (kJ/kgK)	Variação da temperatura	Energia térmica (kW)
0,373	1,185	629,83	277,792

Fonte: O Autor (2024)

Realizando a substituição das variáveis obtidas na equação de balanço (Equação 3), foi calculado o calor real produzido pela queima do óleo diesel. Através da sua razão com o calor teórico expressa pela fórmula previamente descrita

(Equação 5) a eficiência média da combustão foi calculada e está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Eficiência de combustão média para o óleo diesel

Calor teórico (kW)	Calor real (kW)	Eficiência de combustão (%)
672,192	277,792	41,32

Fonte: O Autor (2024)

Através da eficiência de combustão pode ser avaliado se a quantidade teórica de energia que está sendo inserida no volume de controle do sistema está sendo utilizada de forma eficiente. Os ensaios apresentaram uma eficiência média de 41,32%, eficiência mínima de 33,04% e máxima de 49,41%. An H. et al. (2012) encontrou eficiências de combustão para queima de diesel entre aproximadamente 12,5%-36,0%, para diferentes rotações de motor. Sezer, Í. (2023) obteve eficiências térmicas entre aproximadamente 5,93%-24,53% variando o torque do motor. Kannan, K. (2022) utilizando 5kW de potência de freio, obteve uma eficiência de aproximadamente 37%. Dahham et al. (2022) destaca que motores de combustão interna que operam no ciclo diesel possuem eficiência térmica média de aproximadamente 44%.

Tratando-se de um equipamento de escala industrial, utilizado para operar sob grandes demandas de combustível, é natural que esteja sujeito a maiores oscilações de eficiência, principalmente quando se está operando em condições mínimas. É importante destacar também que cada ensaio está sujeito, sobretudo, às adversidades climáticas, dias chuvosos/ensolarados e umidade relativa do ambiente podem ser influentes, a utilização da média é uma maneira aproximada de prever o comportamento do processo perante estas condições intempéries.

Foi possível perceber que a vazão, tem maior influência sob o aumento/redução do calor gerado pela reação, quando comparada com as variações de temperatura de cada ensaio. A vazão está diretamente relacionada com a velocidade de exaustão dos gases, quanto maior esta velocidade, maior é a energia interna dos componentes produzidos pela combustão e mais energia térmica na forma de calor é gerada.

Como toda reação de combustão, há emissão de gases oriundos da queima do hidrocarboneto. A concentração desses gases está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentração média dos gases de exaustão oriundos da queima da mistura óleo diesel.

O₂ (%)	CO₂ (%)	H₂O (%)	N₂ (%)	CO (ppm)	NO_x (ppm)	NO (ppm)	SO₂ (ppm)	CxHy (ppm)
13,3	6,56	6,51	73,63	<0,01	43	41	3,13	320,00

Fonte: O Autor (2024)

O analisador de gases conseguiu detectar a presença de gases do efeito estufa como o CO₂ e gases causadores da chuva ácida como o SO₂ e o NO_x, além das concentrações de carbono não queimado (CxHy) e vapor d'água (H₂O). Não foram encontradas concentrações significativas de CO pelo analisador, acredita-se que como a configuração atual das regulagens do queimador não dispõe de graus de liberdade para efetuar novas configurações de entrada, ele esteja operando em condições mínimas, oferecendo uma boa proporção de ar/combustível aproximando-se da estequiometria. Sabe-se da presença de CO nessa mistura de gases, mas não foi possível sua quantificação por apresentar concentração menores que 0,01 ppm. É possível observar que o gás poluente predominante é CO₂ e que os demais gases representam uma parcela pequena quando comparados ao dióxido de carbono.

4.2 EFICIÊNCIA TÉRMICA DA COMBUSTÃO DA MISTURA DIESEL-H₂ E ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO

Para determinar a eficiência térmica da combustão utilizando o H₂ e o diesel como reagentes, foram levantadas as variáveis necessárias a fim de satisfazer as equações para a mistura descritas na seção 3.5. Dessa forma, inicialmente foi calculada a energia térmica produzida pela combustão dos fluidos utilizando a equação de transferência de calor. Logo após, o balanço energético foi realizado e o calor gerado real foi obtido. Em seguida, foi efetuado o cálculo para obtenção da quantidade de calor teórica e então, obtida a eficiência de combustão da mistura. Os valores médios calculados bem como as propriedades da corrente de exaustão estão explicitados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Energia térmica produzida pela queima do diesel com H₂ e as propriedades médias da corrente de exaustão da mistura.

Vazão (kg/s)	Calor específico (kJ/kgK)	Variação de Temperatura	Energia térmica (kW)
0,390	1,196	702,84	318,98

Fonte: O Autor (2024)

Tabela 9 – Eficiência de combustão média para a mistura diesel-H₂.

Calor teórico (kW)	Calor real (kW)	Eficiência de combustão (%)
673,97	318,98	47,33

Fonte: O Autor (2024)

Notavelmente com a adição de 4,0 L/min de H₂ na queima de óleo diesel, há incremento de 6,1% na eficiência térmica de combustão. A variação de temperatura da mistura, apresentada na Tabela 9 é superior quando comparada com de óleo diesel, é perceptível também o incremento da vazão dos gases de exaustão, que pode ser atribuído à adição do H₂, que atua diretamente na velocidade da chama liberando mais energia para o sistema, acarretando no aumento da temperatura sem que haja necessidade de aumentar a vazão do diesel.

O aumento da vazão é diretamente proporcional ao aumento de energia térmica. Zareei et al., (2020) verificaram, através de simulação, que a adição de 40% de H₂ em gás natural comprimido (GNC) provocou aumento de 8-15% na eficiência térmica comparada com diesel puro em motores de combustão interna. Sandalci e Karagöz (2014) obtiveram 40,67% de eficiência térmica utilizando cerca de 33% de H₂ e 67% de óleo diesel.

Esses dados levam a inferir que o H₂ é capaz de aumentar a eficiência de combustão do óleo diesel sem que haja necessidade de elevar a reação a temperaturas elevadas, conferindo melhor aproveitamento térmico, gerando economia de diesel e reduzindo as emissões geradas pelo petroderivado. A concentração dos gases emitidos pela mistura é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Concentração média dos gases de exaustão oriundos da queima da mistura óleo diesel e H₂

O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ (%)	CO (ppm)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	SO ₂ (ppm)	C _x H _y (ppm)
13,40%	6,43%	6,38%	73,79%	<0,01	40,20	38,40	3,20	420,00

Fonte: O Autor (2024)

Com a injeção do H₂ na combustão, é possível perceber que houve um decréscimo na concentração do óxido de nitrogênio, além disso, é visível a redução da presença de CO₂ formado pela reação de combustão, quando comparado com a Tabela 7, de 1300 ppm. De acordo com Arrhenius o aumento da temperatura da reação de combustão de hidrocarbonetos favorece a cinética química e os óxidos são formados mais rapidamente. Com a contribuição térmica do H₂, a energia de ativação da reação diminui, levando menos tempo para atingir elevadas temperaturas, necessitando de menos quantidade de óleo diesel e consequentemente reduzindo a formação dos precursores da chuva ácida e efeito estufa.

Alguns estudos revelam que suplementar a reação com H₂ proporciona o enriquecimento do oxigênio e consequentemente melhora na combustão e eficiência térmica (Akansu et al., 2007; Bari, 2010; Saravanan et al., 2007). Como uma parcela do acréscimo da temperatura deve-se a entalpia do H₂, o óleo diesel não necessita mais ser aquecido a altas temperaturas, com isso, parte dos hidrocarbonetos constituintes da molécula de diesel não são completamente queimados, emitindo maiores concentrações de óxidos e C_xH_y, esta última sendo ligeiramente superior comparando-a com aquelas registradas na combustão exclusiva do óleo diesel.

Segundo Sandalci e Karagöz (2014, p. 5-7), ao injetar H₂ em um motor a diesel, houve redução de aproximadamente 16% de CO₂ e um aumento em torno de 83% de C_xH_y com a adição de cerca de 20% de H₂. Eles perceberam que grandes quantidades de H₂ aumentaram consideravelmente as emissões de NO_x. Adições de até 15% em volume não apresentaram aumentos significativos.

4.3 SIMULAÇÃO DA COMBUSTÃO DA MISTURA DIESEL-H₂ NO ASPEN PLUS® E ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO TÉORICOS

Através do planejamento fatorial foram realizadas as simulações no Aspen Plus® seguindo as Tabelas 3 e 4 para obtenção da carga térmica variando as vazões de ar comprimido, óleo diesel e hidrogênio. Os resultados de cada ensaio são

apresentados na Tabela 11. É importante ressaltar que todas as simulações foram executadas em condições ideais, onde não havia perdas de carga ou perdas térmicas.

Tabela 11 – Resultados da simulação utilizando Aspen Plus® para obtenção da carga térmica da mistura diesel-H₂.

Ensaio	Temperatura do gás (°C)	Vazão (kg/s)	Cp mistura (kJ/kgK)	Carga térmica (kW)
1	843,4971	0,4831	1,2142	480,1326
2	865,9340	0,4832	1,2212	496,2445
3	2073,9003	0,5062	1,4496	1503,4338
4	2088,8715	0,5063	1,4541	1519,4577
5	506,1609	0,8720	1,1215	470,5741
6	520,1101	0,8721	1,1263	486,3473
7	1301,5553	0,8951	1,3141	1501,4874
8	1312,1448	0,8952	1,3171	1517,5789
9	1957,5968	0,3625	1,4323	1003,3921
10	829,4752	1,0158	1,2106	989,3312
11	229,6203	0,6698	1,0456	143,2951
12	1875,6350	0,7085	1,4173	1858,3603
13	1141,4300	0,6891	1,2815	985,8357
14	1165,5258	0,6893	1,2884	1012,8548
15	1153,4765	0,6892	1,2850	999,3200

Fonte: O Autor (2024)

O ensaio 12 produziu a maior carga térmica, gerando aproximadamente 1858,36 kW de energia, seguido dos ensaios 3,4,7 e 8. Através dos ensaios 3 e 4 é possível perceber que a temperatura do gás produzido foi maior, mas a carga térmica gerada foi inferior ao ensaio 12, isso ocorre porque a vazão do gás de exaustão neste ensaio foi superior, quanto maior esta vazão maior é a carga térmica gerada. Mas, em contrapartida, analisando as condições do ensaio 3, menos diesel, ar comprimido e H₂ foram utilizados comprovando que uma boa relação de ar/combustível oferece uma eficiência melhor na combustão.

A concentração dos gases de exaustão para cada ensaio é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Gases de exaustão oriundos da queima de mistura diesel-H₂

Ensaio	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ (%)	CO (%)
1	13,93	3,95	4,45	76,97	0,70
2	13,73	3,95	4,79	76,83	0,70
3	0,22	11,75	12,85	73,10	2,07

4	0,05	11,73	13,16	72,98	2,07
5	17,08	2,19	2,47	77,87	0,39
6	16,96	2,19	2,66	77,80	0,39
7	9,21	6,67	7,29	75,65	1,18
8	9,10	6,66	7,47	75,58	1,18
9	1,68	10,82	12,15	73,45	1,91
10	14,06	3,88	4,36	77,01	0,69
11	19,45	0,79	1,11	78,50	0,14
12	2,66	10,34	11,40	73,78	1,83
13	10,91	5,72	6,22	76,15	1,01
14	10,68	5,71	6,62	75,99	1,01
15	10,79	5,71	6,42	76,07	1,01

Fonte: O Autor (2024)

É possível notar que os ensaios 3 e 4 apresentaram maiores emissões de CO e CO₂ juntamente com os ensaios 9 e 12, podendo-se afirmar que esses quatro ensaios operaram com a reação muito próxima da estequiometria, onde praticamente todo combustível e oxigênio foram consumidos. Uma relação de ar/combustível inadequada, ocasiona reações de combustão “pobres” em combustível ou muito enriquecidas de ar, tornando-se ineficientes termicamente, ocasionando menores produções de CO e fuligem perceptíveis nos demais ensaios.

Analisando os ensaios 3 e 4, onde a única variação das condições é o incremento da vazão de H₂ de 15 L/min para 43 L/min, é perceptível na concentração do O₂ que o aumento da vazão proporcionou melhor aproveitamento do oxigênio na reação, reduzindo a concentração de CO₂ emitido. Constata-se então, que o incremento de pequenas vazões de H₂ na combustão de diesel é capaz de aumentar a eficiência da combustão do diesel e reduzir as emissões. O mesmo comportamento se repete nos ensaios 7 e 8, 13 e 14.

Na Tabela 13 abaixo são apresentados os efeitos estimados para o planejamento da carga térmica. Essa Tabela indica, estatisticamente, quais são os efeitos que cada variável ou cada interação de variáveis causam na variável de resposta e como ela varia de acordo com cada parâmetro.

Tabela 13 – Efeitos estimados para planejamento fatorial tendo como variável resposta a carga térmica.

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p	- 95% Intervalo de Confiança	+ 95% Intervalo de Confiança
Média	999,095000	0,896978	1113,846000	0,000000	997,066000	1001,124000
Vazão de ar comprimido (kg/h, Linear)	-6,875000	1,304994	-5,268000	0,000515	-9,827000	-3,923000
Vazão de óleo diesel (kg/h, Linear)	1024,562000	1,304994	785,108000	0,000000	1021,514000	1027,514000
Vazão de gás H ₂ (L/min, Linear)	16,034000	1,304994	12,287000	0,000001	13,082000	18,986000
Vazão de ar comprimido (kg/h, Linear) · Vazão de óleo diesel (kg/h, Linear)	3,980000	1,704304	2,293000	0,047556	0,052000	7,763000

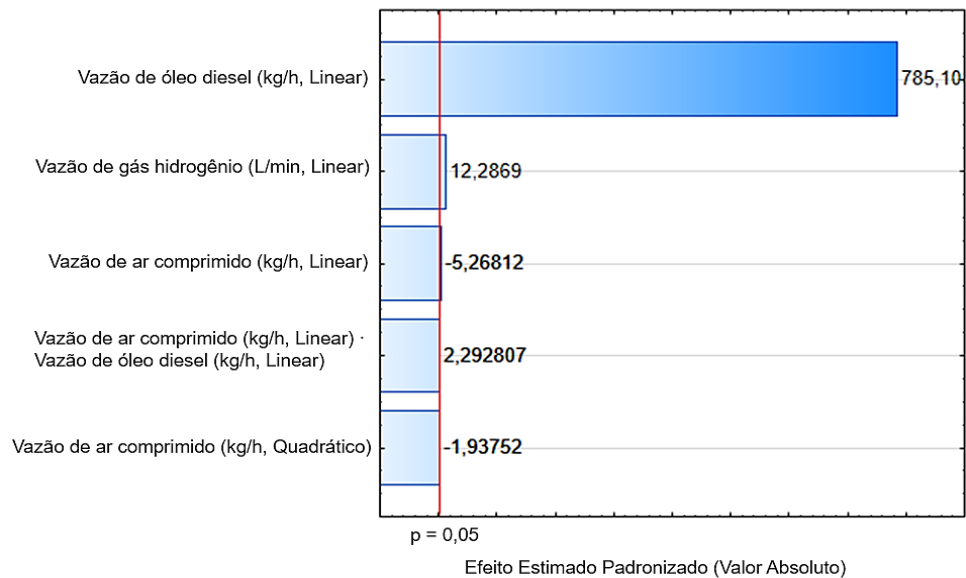
Fonte: O Autor (2024)

Para os efeitos estimados foram considerados apenas os efeitos lineares: vazão de ar comprimido, vazão de óleo diesel e vazão de H₂. Interações quadráticas e entre variáveis foram desconsideradas por apresentarem um valor p acima de 0,05, este que representa a probabilidade de significância de uma hipótese de um teste estatístico como o planejamento fatorial ser verdadeira ou ser rejeitada. Como o nível de significância (α) de 0,05 foi escolhido, os valores p desses efeitos e dessas interações foram desconsiderados por apresentarem uma probabilidade maior do que 5%, o R-quadrado do modelo foi de 99,99%.

O efeito reflete diretamente no comportamento da variável de resposta analisada, sua direção e magnitude são essenciais para interpretar como eles estão relacionados. Foi percebido que o aumento da vazão de óleo diesel e H₂ impulsionava a energia térmica produzida pela reação. Já o efeito negativo do ar comprimido, sugere sua diminuição. Em casos reais, quando há muito ar participando da combustão, limita-se o consumo de reagentes ocasionando uma queima pobre energeticamente. Uma boa relação de ar/combustível é extremamente necessária para que haja uma combustão próxima da estequiometria sem que haja uso demasiado de ar acarretando num processo ineficiente termicamente ou uso demasiado de combustível, produzindo grandes concentrações de poluentes.

Outra forma de analisar esses efeitos é através do diagrama de Pareto, utilizado para identificar e visualizar as principais causas que contribuem para um resultado específico. A Figura 40 mostra o diagrama de Pareto para a carga térmica.

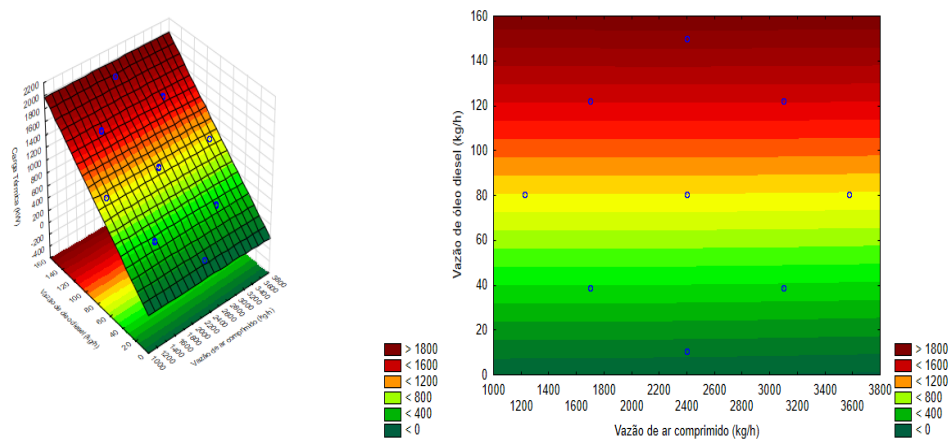
Figura 40 – Diagrama de Pareto para o planejamento experimental da carga térmica



Fonte: O Autor (2024)

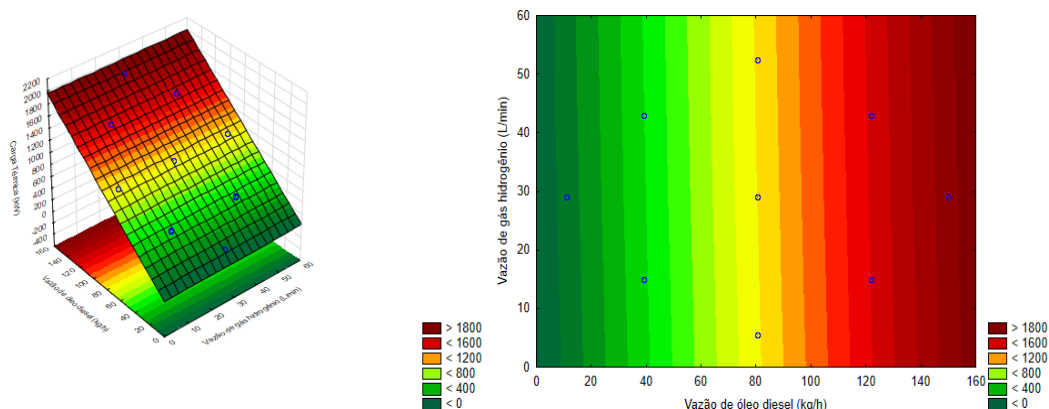
Também foram gerados os gráficos de superfície de resposta bidimensionais e tridimensionais, como mostram as Figuras 41, 42 e 43.

Figura 41 – Gráfico de superfície de resposta para a interação entre vazão de óleo diesel e ar comprimido



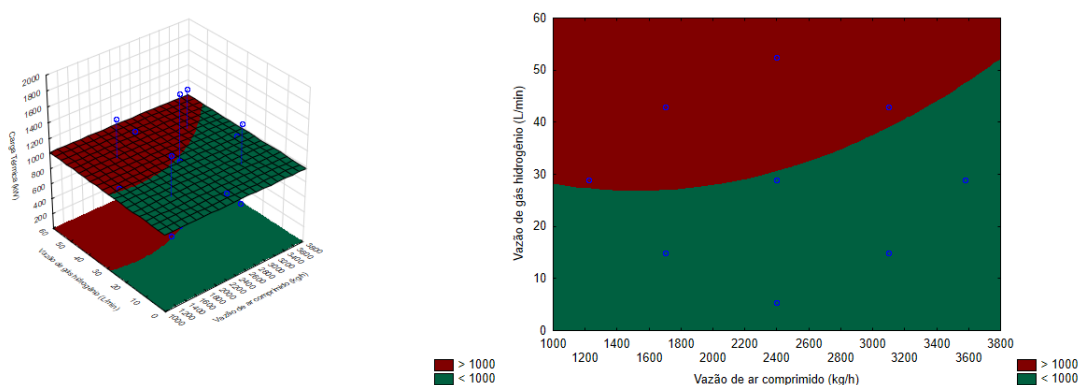
Fonte: O Autor (2024)

Figura 42 – Gráfico de superfície de resposta para a interação entre vazão de óleo diesel e H2



Fonte: O Autor (2024)

Figura 43 – Gráfico de superfície de resposta para a interação entre vazão de H₂ e ar comprimido



Fonte: O Autor (2024)

A forma da superfície de resposta ajuda a entender como a resposta é afetada pelos fatores, elevações na superfície indicam valores de resposta mais altos, enquanto depressões indicam valores mais baixos. Com base nas Figuras 41 e 42, observa-se que o aumento da vazão de óleo diesel ao longo da superfície acarreta em um aumento da carga térmica, sendo ele o maior influenciador na variável de resposta. As pequenas vazões de H₂ adicionadas ao processo de combustão, influenciam, mas com menor magnitude comparadas ao óleo diesel que detêm a maior parte do volume entre os dois fluidos, contribuindo com mais energia interna e comandando a geração térmica de energia.

A superfície de resposta também pode ser usada para avaliar a robustez de um processo, observando quão "plana" é a superfície ao redor do ponto ótimo. Uma superfície plana sugere que pequenas variações nos fatores de entrada não afetarão significativamente a resposta, indicando robustez.

Na Figura 43, percebe-se uma leve curvatura, havendo inclinação positiva para o aumento das vazões de H_2 . Pode-se inferir que caso maiores vazões fossem adicionadas a reação, o gás apresentaria maior magnitude e significância estatística quando comparado com o experimento atual. É perceptível que à medida que a vazão de H_2 aumenta, a carga térmica também aumenta e que valores maiores de ar comprimido favorecem esse aumento. Os valores menores de ar comprimido podem estar diretamente relacionados com a estequiometria da reação e o excesso demasiado de oxigênio na reação química.

5 CONCLUSÕES

A combustão de uma mistura de gás hidrogênio e óleo diesel em um queimador pode efetivamente gerar maior energia térmica em comparação com o uso exclusivo de diesel, ao mesmo tempo que contribui para a redução das emissões de gases poluentes. Fica claro pelos estudos realizados de forma prática e através das simulações que o hidrogênio mesmo em pequenas vazões pode beneficiar a reação de combustão e pode atuar reduzindo as vazões de óleo diesel como combustível majoritário dos processos de queima. A longo prazo, o consumo desse petroderivado nas aplicações de combustão será mitigado. Este é um desafio que está sendo enfrentado por vários setores dependentes de combustíveis fósseis que visam a *Net Zero Emissions*.

A eficiência de combustão pode ser aperfeiçoada reduzindo a temperatura dos gases de exaustão, uma das formas de realizar essa operação seria através do resfriamento desses gases, um sistema de troca térmica encamisada na fornalha poderia contribuir eficazmente. Outra maneira seria avaliando os tipos de bicos injetores disponíveis para a injeção de fluidos de baixa viscosidade, levando em consideração sua engenharia e seu range de velocidade e pressão. Uma pulverização eficiente do combustível garante maior qualidade e eficiência de queima.

Maiores vazões de hidrogênio poderiam propiciar melhores ensaios de combustão, reduzindo de forma mais expressiva as emissões de CO₂ e outros gases, consequentemente mais energia em forma de calor seria produzida, reduzindo o consumo de diesel. Adquirir confiabilidade e robustez no processo e tomar medidas de segurança são de extrema importância para o incremento gradual na vazão desse gás.

O *software* Aspen Plus® foi capaz de retratar o cenário em que vazões maiores foram aplicadas e a produção expressiva de calor e de ganho de temperatura quando submetidas às condições impostas. O ajuste dos níveis, o incremento e adição de reações poderão prever de forma mais precisa, tornando factível a implementação e obtenção dos resultados no processo real.

Esse estudo não apenas enfatiza o papel do gás hidrogênio como uma fonte de energia limpa e eficiente, mas também destaca seu potencial como um catalisador chave na transição para um futuro energético mais sustentável e de baixo carbono.

REFERÊNCIAS

- AGRANIOTIS, Michalis et al. High-efficiency pulverized coal power generation using low-rank coals. In: *Low-Rank Coals for Power Generation, Fuel and Chemical Production*. **Woodhead Publishing**, p. 95-124, 2017.
- AKANSU, S. Orhan; KAHRAMAN, Nafiz; ÇEPER, Bilge. Experimental study on a spark ignition engine fuelled by methane–hydrogen mixtures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4279-4284, 2007.
- AN, H.; YANG, W. M.; CHOU, S. K.; CHUA, K. J. Combustion and emissions characteristics of diesel engine fueled by biodiesel at partial load conditions. **Applied energy**, v. 99, p. 363-371, 2012.
- BAQUERO, J. E. Garzón; MONSALVE, D. Bellon. From fossil fuel energy to hydrogen energy: Transformation of fossil fuel energy economies into hydrogen economies through social entrepreneurship. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 54, p. 574-585, 2024.
- BARI, Saiful; ESMAEIL, M. Mohammad. Effect of H₂/O₂ addition in increasing the thermal efficiency of a diesel engine. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 378-383, 2010.
- BASU, Prabir; KEFA, Cen; JESTIN, Louis. **Boilers and burners: design and theory**. Springer Science & Business Media, 2012.
- BAUKAL JR, Charles E. **Heat transfer in industrial combustion**. CRC press, 2000.
- BAUKAL JR, Charles E. **Industrial burners**. 2003.
- BAUKAL JR, Charles E. **The John Zink Hamworthy Combustion Handbook: Volume 3–Applications**. CRC Press, 2013.
- BRUMBAUGH, James E. **Audel HVAC Fundamentals, Volume 2: Heating System Components, Gas and Oil Burners, and Automatic Controls**. John Wiley & Sons, 2004.
- CASTRO, de N et al. A economia do hidrogênio: transição, descarbonização e oportunidades para o Brasil. 1 ed. Rio de Janeiro: **E- Papers**. p. 22-55, 2023.
- CALABRESE, M.; PORTAPAPILLO, M.; NARDO, A.D.; VENEZIA, V.; TURCO, M.; LUCIANI, G.; DI BENEDETTO, A. Hydrogen safety challenges: A comprehensive review on production, storage, transport, utilization, and CFD-based consequence and risk assessment. **Energies**, 17, 1350, 2024.
<https://doi.org/10.3390/en17061350>
- ÇENGEL, Y.A., BOLES, M.A., **Termodinâmica**. Porto Alegre, RS: AMGH Editora Ltda., p. 802, 7° edição, 2013.

Confederação Nacional da Indústria – CNI. **Hidrogênio sustentável: perspectivas e potencial para a indústria brasileira /Confederação Nacional da Indústria.** Brasília. 2022. ISBN 978-65-86075-53-3.

DAHAM, Rami Y.; WEI, Haiqiao; PAN, Jiaying. Improving thermal efficiency of internal combustion engines: recent progress and remaining challenges. **Energies**, v. 15, n. 17, p. 6222, 2022.

DEHERI, Chinmay et al. A review on performance of biogas and hydrogen on diesel engine in dual fuel mode. **Fuel**, v. 260, p. 116337, 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Bases para a consolidação da estratégia brasileira do hidrogênio: revisão 1.** 2021. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/NT_Hidroge%CC%82nio_rev01%20\(1\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/NT_Hidroge%CC%82nio_rev01%20(1).pdf). Acesso em: 28 jun. 2023. Sítio eletrônico com 4 espaçamentos por questão de formatação ao copiar e colar. Favor substituir os espaçamentos por “-”.

GARLET, T.B.; SAVIAN, F.d.S.; RIBEIRO, J.L.D.; SILUK, J.C.M.; Unlocking Brazil's green hydrogen potential: Overcoming barriers and formulating strategies to this promising sector. **Int. J. Hydrog. Energy**, 49, 553-570, 2024
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.227>.

GÖKÇEK, M. Hydrogen generation from small-scale wind-powered electrolysis system in different power matching modes. **Int. J. Hydrog. Energy**, 35(19), 10050-10059, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.149>

GREINER, C.J.; KORPÅS, M.A.; HOLEN, A.T. Norwegian case study on the production of hydrogen from wind power. **Int. J. Hydrog. Energy**, 32(10-11), 1500-1507, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.030>

GUPTA, R. C. **Fuels, furnaces and refractories**. PHI Learning Pvt. Ltd., 2016.

HAYDARY, Juma. **Chemical process design and simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys applications**. John Wiley & Sons, p. 25, 2019.

IBRAHIM, Salisu; JAGANNATH, Anoop; RAJ, Abhijeet. Aromatics oxidation in the furnace of sulfur recovery units: Model development and optimization. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 83, p. 103581, 2020.

IGHODALO, O. A. Current Trend in Furnace Technology in the Melting Industries. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 3, n. 3, p. 540-545, 2011.

International Energy Agency. **Global hydrogen review 2023**. Paris. 2023a. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/ae89f8a4-2139-4df2-a447-dc8270db88a5/GlobalHydrogenReview2023.pdf>. Acesso em: 8 de nov. 2023

International Energy Agency. Net zero roadmap a global pathway to keep the 1.5°C goal in reach. Paris. 2023b. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/net-zero->

roadmap-a-global-pathway-to-keep-the-15-0c-goal-in-reach. Acesso em: 8 de nov. de 2023.

International Energy Agency. **Global hydrogen demand in the Net Zero Scenario, 2022-2050**. Paris, 2023c. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-hydrogen-demand-in-the-net-zero-scenario-2022-2050>. Acesso em: 8 de nov. 2023.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). **Global warming of 1.5°C**. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/sr15/>. Acesso em: 8 de nov. 2023.

IRENA. **Renewable power generation costs in 2022**. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2023.

JØRGENSEN, C.; ROPENUS, S. Production price of hydrogen from grid connected electrolysis in a power market with high wind penetration. **Int. J. Hydrog. Energy**, 33(20), 5335-5344, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.037>

KANNAN, K. Study of Performance and Emission Characteristics DI Diesel Engine using Diesel-Water Emulsion. **Research and Applications of Thermal Engineering**, 5(3), p. 1–8, 2022.

KANWAL, Fariha; TORRIERO, Angel A.J. Biohydrogen—A Green Fuel for Sustainable Energy Solutions. **Energies**, v. 15, n. 20, p. 7783, 2022.

KARATZOS, Sergios; MCMILLAN, James D.; SADDLER, Jack N. The potential and challenges of drop-in biofuels. **Report for IEA Bioenergy Task 39**, 2014.

KARGBO, Hannah; HARRIS, Jonathan S.; PHAN, Anh N. “Drop-in” fuel production from biomass: Critical review on techno-economic feasibility and sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110168, 2021.

KNOTHE, Gerhard; RAZON, Luis F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36-59, 2017.

KOTAL, Manasa Ram et al. Characterization of laminar flame using high speed camera and spectrometer. **Sādhanā**, v. 45, p. 1-11, 2020.

LEFEBVRE, Arthur H.; BALLAL, Dilip R. **Gas turbine combustion: alternative fuels and emissions**. CRC press, 2010.

LEZCANO-BENÍTEZ, J.C et al. Numerical simulation of high pressure burner with partially premixed flame. **CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro**, v. 4, n. 4, p. 89-104, 2011.

LIU, Yuzhong et al. Biofuels for a sustainable future. **Cell**, v. 184, n. 6, p. 1636-1647, 2021.

MCALLISTER, Sara; CHEN, Jyh-Yuan; FERNANDEZ-PELLO, A. Carlos. **Fundamentals of combustion processes**. New York: Springer, 2011.

MULLINGER, Peter; JENKINS, Barrie. **Industrial and process furnaces: principles, design and operation**. Butterworth-Heinemann, first edition, 2008.

MULLINGER, P.; JENKINS, B. **Industrial and process furnaces: principles, design and operation**. Butterworth-Heinemann, third edition, 2022.

NADALETI, W.C.; DE SOUZA, E.G.; LOURENÇO, V.A. Green hydrogen-based pathways and alternatives: Towards the renewable energy transition in South America's regions—Part B. **Int. J. Hydrog. Energy**, 7, 1-15, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.113>

NASA. **Beginner's Guide to Aeronautics - Glenn Research Center**. 2021. Disponível em: <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/combst1.html#>. Acesso em: 20 out. 2022.

NAZIR, Hassan et al. Is the H2 economy realizable in the foreseeable future? Part I: H2 production methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 27, p. 13777-13788, 2020.

NIKOLAIDIS, Pavlos; POULLIKKAS, Andreas. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017.

PENG, Shengjie. Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. In: **Electrochemical Hydrogen Production from Water Splitting: Basic, Materials and Progress**. Singapore: Springer Nature Singapore, p. 99-146, 2023.

PERERA, Frederica; NADEAU, Kari. Climate change, fossil-fuel pollution, and children's health. **New England Journal of Medicine**, v. 386, n. 24, p. 2303-2314, 2022.

PETROBRAS. **Gasolina informações técnicas**. 2021. Disponível em: <https://petrobras.com.br/data/files/02/93/A0/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/manual-de-gasolina.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2023.

PETROBRAS. **Óleo diesel informações técnicas**. 2021. Disponível em: https://petrobras.com.br/data/files/04/93/72/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/Manual-de-Diesel_2021.pdf. Acesso em: 28 jun. 2023.

PETROBRAS. **Querosene de aviação informações técnicas**. 2021. Disponível em: [Manual de Querosene de Aviação 2021.pdf \(petrobras.com.br\)](https://petrobras.com.br/data/files/04/93/72/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/Manual-de-Querosene-de-Aviacao_2021.pdf). Acesso em: 28 jun. 2023.

PLATVOET, Erwin; BAUKAL, Charles. Process burners 101. **Chemical Engineering Progress**, v. 109, n. 8, p. 35-39, 2013.

RAGHAVAN, Vasudevan. **Combustion technology: essentials of flames and burners**. Springer Nature, 2021.

RAZMI, Amir Reza et al. Green hydrogen. In: **Future Grid-Scale Energy Storage Solutions**. Academic Press, p. 573-619, 2023.

ROSATO, D. A. et al. Stabilized detonation for hypersonic propulsion. **Proceedings of the national academy of sciences**, v. 118, n. 20, p. e2102244118, 2021.

RUSSELL, A. G. Combustion emissions. **Air pollution and cancer**, v. 161, p. 38-40, 2013.

SANDALCI, Tarkan; KARAGÖZ, Yasin. Experimental investigation of the combustion characteristics, emissions and performance of hydrogen port fuel injection in a diesel engine. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 32, p. 18480-18489, 2014.

SARAVANAN, N. et al. Experimental investigation of hydrogen port fuel injection in DI diesel engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 16, p. 4071-4080, 2007.

SCHEFFLAN, Ralph. **Teach yourself the basics of Aspen Plus**. John Wiley & Sons, 2 ed., 2016.

SENGUPTA, Arnab; MUKHERJEE, Ritwik; MISHRA, Vijay Kumar. Performance and emission characteristic of burners: A review. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2021.

SEZER, İ. Experimental Investigation of Diesel Engine Characteristics under Various Loads. **International Journal of Advanced Natural Sciences and Engineering Researches**, 7(6), p. 145–150, 2023.

SOTELO, D. et al. Dynamic simulation of a crude oil distillation plant using Aspen-Hysys. **Int. J. Simul. Model**, v. 18, n. 2, p. 229-241, 2019.

SPEIGHT, James G. **Handbook of industrial hydrocarbon processes**. Gulf Professional Publishing, 2019.

THAKUR, P. Gas and Dust Explosions. **Advanced Mine Ventilation, Woodhead Publishing**, p. 377-398, 2019.

TILLMAN, David. **The combustion of solid fuels and wastes**. Academic Press, 2012.

TURNER, S. R. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**, 3rd ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill Companies, 2012. ISBN 978-0-07-338019-3

UGBOYA, A. Paul. The Design and Development of a Dual Fuel Burner. **Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology**, v. 6, p. 9586-9591, 2019.

VAN DYK, S. et al. 'Drop-In' Biofuels: The Key Role That Co-Processing Will Play in Its Production. **IEA Bioenergy Task 39**, p. 01, 2019.

VELVIZHI, G. et al. Carbon credit reduction: A techno-economic analysis of "drop-in" fuel production. **Environmental Pollution**, v. 316, p. 120507, 2023.

YAZDANPARAST, R. et al. A resilient drop-in biofuel supply chain integrated with existing petroleum infrastructure: Toward more sustainable transport fuel solutions. **Renewable Energy**, v. 184, p. 799-819, 2022.

WANNIARACHCHI, Sandun et al. Transforming road freight transportation from fossils to hydrogen: Opportunities and challenges. **International Journal of Sustainable Transportation**, v. 17, n. 5, p. 552-572, 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **Quantitative risk assessment of the effects of climate change on selected causes of death, 2030s and 2050s**. World Health Organization, 2014.

Zareei, J.; Haseeb, M.; Ghadamkheir, K.; Farkhondeh, S.A.; Yazdani, A.; Ershov, K. The effect of hydrogen addition to compressed natural gas on performance and emissions of a DI diesel engine by a numerical study. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 45, p. 34241–34253, 2020.

ZOHURI, Bahman. Hydrogen energy: Challenges and solutions for a cleaner future. **Springer International Publishing**, v. 1, p. 141-179, 2019.