

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Genon J. S. Lami
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 22/11/92
Carlos A. Almeida
ORIENTADOR

**Desenvolvimento de um Calorímetro para a
Determinação do Conteúdo Energético de
Combustíveis Sólidos**

43/92



Ata da 130ª Reunião da Comissão Julgadora da Tese de
Mestrado em Engenharia Mecânica
Área Interdisciplinar de Planejamento de Sistemas
Energéticos
Candidato GERSON DOS SANTOS CIAMPI

Aos trinta e um dias do mês de março de hum mil novecentos e noventa e dois, às dez horas e quinze minutos, na Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, na Sala de Defesa de Tese da Pós-Graduação, reuniu-se a Comissão Julgadora indicada pelo Senhor Diretor da Faculdade de Engenharia Mecânica (Ofício FEM 428/92), com parecer favorável da Pró Reitoria de Pós-Graduação da UNICAMP, composta pelos Senhores Professores Doutores: Carlos Alberto Luengo, (orientador), Ennio Peres da Silva (UNICAMP) e Aristóteles Alves Lyrio (UFES), para julgar o trabalho do candidato, intitulado "Desenvolvimento de um Calorímetro para a Determinação do Conteúdo Energético de Combustível Sólidos". O Professor Doutor Carlos Alberto Luengo Presidente da Banca, apresentou o candidato que dissertou sobre seu trabalho durante quarenta e cinco minutos, após o que, foi arguido pelos membros da banca examinadora por uma hora minutos, na seguinte ordem: Aristóteles Alves Lyrio, Ennio Peres da Silva e Carlos Alberto Luengo. A parte pública da sessão encerrou-se às quinze horas e dez minutos quando a Comissão Julgadora reuniu-se em sessão reservada para deliberar. O candidato foi considerado Aprovado, fazendo jus ao Título de Mestre na Área Interdisciplinar de Planejamento de Sistemas Energéticos, devendo ser este homologado pelo Colendo Conselho Universitário da Universidade Estadual de Campinas. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente declarou encerrada a sessão às dezesseis horas e quinze minutos, tendo eu, Marcia de Jesus Rogerio, secretária da SCPG - PE, lavrado a presente Ata que assino juntamente com os Senhores Membros da Comissão Julgadora, depois de lida e aprovada. Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Campinas, 12 de novembro de 1992.

Prof. Dr.: Carlos Alberto Luengo:
Prof. Dr.: Aristóteles Alves Lyrio:
Prof. Dr.: Ennio Peres da Silva:
Secret. DA SCPG-PE MÁRCIA DE JESUS ROGÉRIO :
Coord. da SCPG-PE: PAULO DE BARROS CORREA :
Coord. da CPG-FEM LUIZ FERNANDO MILANEZ :

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA
ÁREA INTERDISCIPLINAR DE PLANEJAMENTO DE
SISTEMAS ENERGÉTICOS**

**Desenvolvimento de um Calorímetro para a
Determinação do Conteúdo Energético de
Combustíveis Sólidos**

Por: Gerson José dos Santos Ciampi

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

**Trabalho apresentado à Comissão de
Pós- Graduação da Faculdade de Engenharia
Mecânica, como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Mestre em Plane-
jamento de Sistemas Energéticos**

Campinas, S.P., 1992

Aos meus pais

Benedito Ciampi

Ilda dos Santos Ciampi

pelo dedicação e carinho.....

À minha esposa

Denise

por se manter mais viva do que nunca.....

Aos meus filhos

Cesar e Pedro

pela pureza de sentimentos que transmitem.....

Índice Geral

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Lista de figuras e tabelas

Motivação

I- Introdução

I.a Novos combustíveis para o cenário

energético nacional 1

I.b Caracterização analítica de combustíveis

sólidos 10

II- A determinação do poder calorífico

II.a O conceito do poder calorífico 14

II.b Tipos de calorímetro 17

III- Descrição experimental

<i>III.a Projeto e construção do calorímetro</i>	22
<i>III.b Metodologia de ensaio e operação calorímetro</i>	34
<i>III.c Metodologia de cálculo</i>	37
<i>III.d Analisador de carbono-hidrogênio</i>	42

IV- Determinação do conteúdo energético de alguns combustíveis

<i>IV.a Combustíveis renováveis:</i>	
<i>Biomassa florestal</i>	48
<i>Resíduos agrícolas</i>	51
<i>Resíduos urbanos</i>	59
<i>IV.b Combustíveis fósseis:</i>	
<i>Turfa</i>	63
<i>Carvão mineral</i>	65
<i>Óleo para caldeira</i>	68
<i>IV.c Resíduos urbanos de Vitória (ES)</i>	70

V- Conclusões	74
----------------------	----

Referências Bibliográficas	79
-----------------------------------	----

Agradecimentos

Ao Prof. Dr Carlos A. Luengo, pela orientação e apoio que me concedeu na realização deste trabalho.

Aos Professores: Prof. Dr. Francisco G. Emmerich, Prof Dr. Aristóteles A. Lyrio e Prof. Elias A. Dalvi da Universidade Federal do Espírito Santo pelo convênio firmado com o LCA possibilitando a realização deste trabalho e pela extrema cortesia que me dispensaram, quando de minha estada nesta Universidade.

Aos professores Carlos A. Luengo, Ennio Peres da Silva e Aristóteles A. Lyrio que compuseram a banca examinadora.

Aos amigos Mario e Elsa por tudo que me ensinaram além de me mostrarem um caminho de vida mais justo e mais fraterno.

Ao amigo Jeverson pela ajuda irrestrita que sempre prestou no meu dia a dia.

Ao amigo Francisco J. Santos, Chico, pela participação na banca examinadora de qualificação, e por importantes sugestões no início deste trabalho.

Aos amigos Edson C. Mello e Marcelo Pio, pela qualidade e empenho na assistência técnica deste trabalho.

Aos amigos Dílcio, Cláudia, Guilherme Bezzon pela leitura prévia deste trabalho e oportunas correções.

Ao amigo Manoel Guilherme e a todos do LCA pela convivência extremamente alegre e sádica, à ponto de se tornarem, o motivo maior de minha permanência na UNICAMP ao longo de todos esses anos.

A Cristina C. Barbieri e Maria A. Forti pela ajuda na montagem das referências bibliográficas.

Aos professores, colegas e a secretária Márcia J. Rogério do Departamento de Planejamento de Sistemas Energéticos pelas facilidades que foram proporcionadas para a conclusão deste trabalho.

A todas as pessoas que de uma forma ou de outra, material ou espiritualmente, me ajudaram nos momentos mais difíceis que atravessei com a doença de minha esposa. Hoje já consegui ultrapassar a maioria dos obstáculos que pareciam intransponíveis em um primeiro momento, graças a solidariedade e o carinho recebido de todos vocês, meus amigos.

Resumo

Nesse trabalho, uma das características mais importantes de um combustível, o poder calorífico, é estudado através do desenvolvimento de um Calorímetro e ensaios apropriados.

O primeiro passo foi a elaboração do projeto, construção e determinação das características operacionais do equipamento, sendo desenvolvido sistemas de detecção e homogeneização de temperatura.

O segundo passo foi determinar o poder calorífico de materiais combustíveis no laboratório, tais como carvão mineral, carvão vegetal, lenhas, bagaço de cana e outros, para verificar seu desempenho . Nesse estágio foi construído também um analisador de carbono-hidrogênio, equipamento necessário para complementar a caracterização de um combustível.

Os resultados mostraram um bom desempenho dos equipamentos, já que os resultados obtidos estão de acordo com a literatura especializada. O calorímetro e o analisador foram enviados para a Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), sendo intensivamente utilizado em um projeto de aproveitamento energético do lixo urbano, triado na usina de lixo de Vitória, com apoio financeiro da Companhia de Desenvolvimento de Vitória (CDV) e da Prefeitura Municipal de Vitória (PMV). O resumo dos resultados obtidos pela UFES são comentados nesse trabalho.

Abstract

In this work the calorific value (one of the most important characteristics of the fuel) is studied through the development of the calorimeter and its related tests.

The first step, was the design, building and determination of the operational characteristics of the calorimeter, developing temperature detection and homogenization systems.

The second step, was determining the calorific value of the material available in the laboratory, such as coal, char, wood, sugar bagasse and others, to check the calorimeter's performance. In the step, a carbon-hydrogen analyser was also built, a device needed to complement the fuel characterization.

The results showed a good efficiency, in that the results agreed with the specialized literature. The calorimeter and the carbon-hydrogen analyser was sent to the Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), and it was intensily used in the project of the Energet Utilization of Urban Waste of the Vitória's Waste Plant, with the financial support of the Companhia de Desenvolvimento de Vitória (CDV) and the Prefeitura Municipal de Vitória (PMV).

The sum of the results obtained from UFES were commented in this work.

Lista de Figuras

<i>Fig.1- Consumo de Energia Primária Mundial</i>	<i>1</i>
<i>Fig.2- Comportamento do Consumo de Energia Primária no Brasil</i>	<i>2</i>
<i>Fig.3- Classificação dos Calorímetros</i>	<i>19</i>
<i>Fig.4- Partes Principais do Calorímetro</i>	<i>22</i>
<i>Fig.5- Detalhes da Bomba Calorimétrica</i>	<i>24</i>
<i>Fig.6- Bomba Calorimétrica pronta para o Ensaio</i>	<i>25</i>
<i>Fig.7- Circuito de Ignição para a Bomba Calorimétrica</i>	<i>26</i>
<i>Fig.8- Sistema de Pressurização da Bomba Calorimétrica</i>	<i>27</i>
<i>Fig.9- Partes que integram o Sistema de Detecção de temperatura</i>	<i>29</i>
<i>Fig.10- Vista Geral, Bomba Calorimétrica, Agitador e Sensor de Temperatura</i>	<i>30</i>

<i>Fig.11- Esquema do Sistema Termométrico</i>	<i>31</i>
<i>Fig.12- Vista Geral do Calorímetro Instalado em "Rack"</i>	<i>33</i>
<i>Fig.13- Curvas Características de um Calorímetro Isoperibólico</i>	<i>37</i>
<i>Fig.14- Método para Correção de Temperatura</i>	<i>39</i>
<i>Fig.15- Esquema Geral do Analisador de C-H</i>	<i>43</i>
<i>Fig.16- Analisador de C-H Instalado em "Rack"</i>	<i>47</i>
<i>Fig.17- PCS para o Bagaço de Cana em Função da % de Umidade</i>	<i>53</i>
<i>Fig.18- PCS em Função da Temperatura de Carbonização para o Coco de Babaçu</i>	<i>56</i>
<i>Fig.19- % de C, H, O e Cinzas em Função da temperatura de Carbonização do Coco de Babaçu</i>	<i>58</i>
<i>Fig.20- PCS do Lixo em Função da % de Cinzas</i>	<i>62</i>
<i>Fig.21- Posição dos Carvões Brasileiros na série Metamórfica</i>	<i>66</i>

Fig.22- PCI da Casca do Coco de Babaçu
em Função da % de Umidade 72

Fig.23- PCI do Bagaço de Cana em Função da
% de Umidade 72

Fig.24- PCI da Madeira em Função da % de Umidade 73

Lista de Tabelas

<i>Tab.1- Composição recursos/reservas energéticas brasileiras não renováveis</i>	<i>5</i>
<i>Tab.2- Determinação da constante do calorímetro</i>	<i>41</i>
<i>Tab.3- Resultados das análises para a biomassa florestal</i>	<i>50</i>
<i>Tab.4- Resultados das análises para o bagaço de cana</i>	<i>52</i>
<i>Tab.5- Resultados das análises para o coco de babaçu</i>	<i>55</i>
<i>Tab.6- Resultados da análise imediata para o coco de babaçu</i>	<i>58</i>
<i>Tab.7- Composição típica do lixo em algumas cidades</i>	<i>59</i>
<i>Tab.8- Resultados para as análises do lixo urbano</i>	<i>60</i>
<i>Tab.9- Resultados das análises para a turfa</i>	<i>64</i>

<i>Tab.10- Resultados das análises para o carvão mineral</i>	<i>67</i>
<i>Tab. 11- Resultados das análises para o óleo combustível</i>	<i>69</i>
<i>Tab.12- Resultados da análise imediata para os resíduos urbanos de Vitória (ES)</i>	<i>71</i>
<i>Tab.13- Resultados da análise elementar para os resíduos urbanos de Vitória (ES)</i>	<i>71</i>

Motivação do Trabalho

O Laboratório de Combustíveis Alternativos (LCA) pesquisa energéticos e materiais alternativos aplicáveis a estrutura agroindustrial do país. Esses materiais possuem características físico-químicas, que precisam ser conhecidas com precisão para incorporação aos respectivos projetos de pesquisa.

O LCA, desde seu início, desenvolve inúmeras pesquisas envolvendo carvão mineral e biomassas. O equipamento construído visou atender a vários projetos de tese ajudando na caracterização dos combustíveis utilizados nestas pesquisas.

Uma outra razão fundamental, que também inspirou esse desenvolvimento foi que não existe este equipamento no mercado nacional. Os principais fornecedores estão nos EUA, que oferecem equipamentos super modernos de alta tecnologia e uma eficiência muito grande no número de ensaios realizados, contudo, seus custos são muito elevados e superam as necessidades da maioria dos laboratórios de pesquisa locais.

Estas razões fundamentaram a possibilidade de realizar esse trabalho, sendo que no decorrer do mesmo tivemos a oportunidade de realizar um projeto em conjunto com a UFES para determinar o poder calorífico de resíduos urbanos de Vitória, que veio confirmar o acerto na escolha do projeto.

I.Introdução

I.a Novos Combustíveis para o cenário energético nacional

I.b Caracterização analítica dos combustíveis sólidos

1.a Novos Combustíveis para o cenário energético nacional

O petróleo e o gás natural são os componentes principais da matriz energética mundial. Em termos de energia primária, o consumo desses energéticos representa 60% do total, conforme pode ser visto na figura 1 [1].

Do ponto de vista da distribuição desses recursos pelas diversas áreas do globo, o hemisfério ocidental possui 20,5% das reservas mundiais, sendo que 5,1% estão nos EUA e Canada, 11,8% na América Latina e 3,6 na Europa Ocidental. O percentual atribuído a USSR e Europa Oriental é de 9,4%, o da África é de 8,0%, Asia e Pacífico 2,7%, China 2,7% e finalmente o Oriente Médio 56,7%. Assim o hemisfério Oriental possui 79,5% de todos os recursos mundiais em petróleo [2].

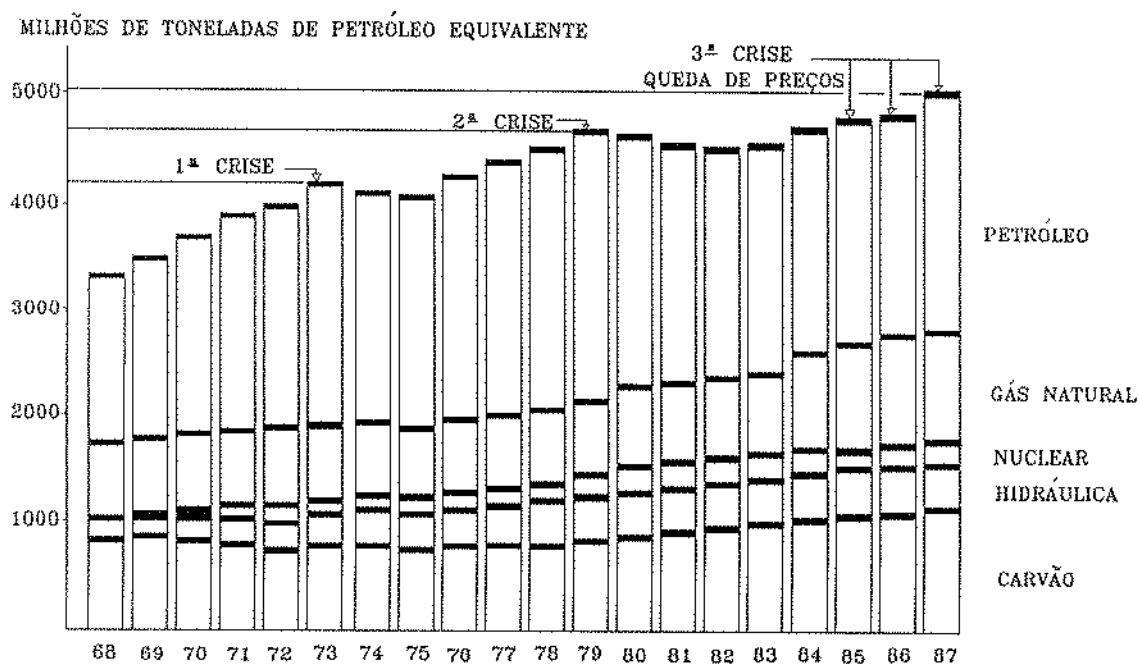


FIGURA 1. Consumo de Energia Primária Mundial

Observando-se o perfil de consumo e a distribuição mundial das reservas de petróleo (fonte não renovável de energia), compreende-se a preocupação generalizada das nações com suas políticas energéticas e, particularmente, com a política do petróleo, tanto no caso de consumidores quanto de produtores. O Brasil, evidentemente, não é uma exceção e por isso vem buscando desde a década de 70 (1º e 2º choque do petróleo) caminhos de analisar e transformar a sua matriz energética, evitando assim a dependência acentuada de uma única fonte de energia. A figura 2 indica a evolução do consumo total de fontes primárias de 1974 à 1989 [3].

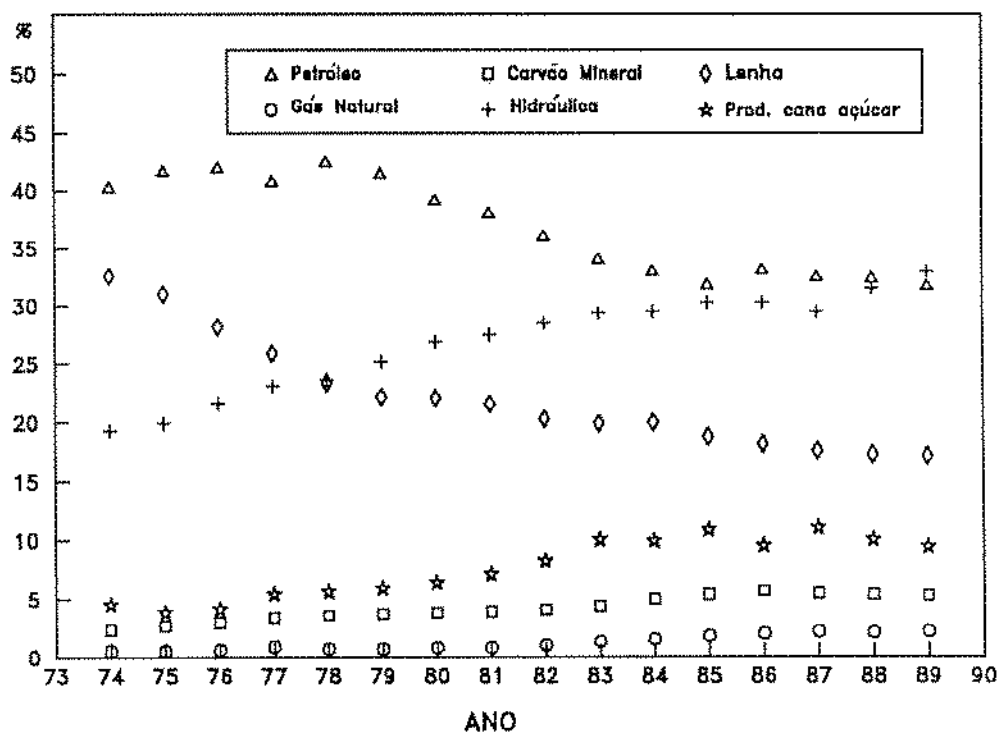


Figura 2. Comportamento do consumo de energia primária no Brasil

Podemos observar na figura 2 que a matriz energética brasileira sofreu algumas alterações ao longo dos anos e seu consumo evoluiu para, aproximadamente, 1/3 para o petróleo, 1/3 para hidráulica e 1/3 para biomassa, com um decréscimo no consumo de petróleo e lenha e um aumento no consumo de energia hidráulica e produtos da cana de açúcar, ficando outras fontes como o carvão, gás natural e nuclear, que são destaques na matriz energética mundial, com pequenas porcentagens de consumo.

O Brasil possui várias opções para continuar a transformar sua matriz energética, isto devido a abundância das fontes e/ou as disponibilidades das mesmas pela dimensão e posição geográfica do país. São elas: Hidráulica, Carvão Mineral, Gás Natural e Biomassa, sendo que, nuclear, solar e eólica não devem ter participação representativa na matriz, a curto prazo no país.

Hidráulica

No aspecto de energia elétrica, originária da energia hidráulica, o Brasil é um país privilegiado pois possui um dos maiores potenciais hidráulicos do mundo. Os números da participação desta fonte de energia no total consumido no país (subiu 13,7% de 1974 para 1989), evidencia a escolha desta fonte como uma alternativa da política energética brasileira diante da chamada crise do petróleo.

O plano 2010 da Eletrobrás prevê a construção de cerca de 200 usinas até aquele ano, contudo, existem defensores de uma

diminuição desta previsão para no máximo 120, o restante da energia necessária viria de outras fontes [4], mesmo porque, a construção de uma usina, hoje, encontra mais dificuldade, pois se é verdade que o custo da hidreletricidade no país é baixo e sua energia é limpa do ponto de vista ambiental, não é menos verdade que esta energia é limpa somente no seu uso. A implantação de grandes usinas hidrelétricas provoca problemas de toda ordem, como inundação de grandes áreas, deslocamentos de populações que moram nas áreas a serem desapropriadas, desmatamentos, alteração no ecossistema e perdas de terras férteis.

Carvão Mineral

Em termos mundiais, o carvão mineral consiste num dos principais recursos energéticos de que a humanidade dispõe. Como foi visto na figura 1 o consumo de carvão mineral no mundo é bastante expressivo. O Brasil consome pouco carvão, hoje ele participa com 5,3% (carvão vapor e metalúrgico) no consumo total de energia primária que se verifica no Brasil, enquanto os EUA, por exemplo, consomem cerca de 20% de sua energia em carvão. Por outro lado, se observarmos a tabela 1 com a composição dos recursos/reservas energéticas brasileiras não renováveis [3]

Tabela 1. Composição recursos/reservas energéticas brasileira não renováveis

FONTES	RECURSOS/RESERVAS (10 ³ TEP*)	%
Petróleo	379.110	6,1
Gás Natural	105.800	1,7
Óleo de Xisto	382.786	6,2
Gás de Xisto	104.340	1,7
Carvão Mineral	3.881.700	62,6
Energia Nuclear	1.342.004	21,7
Turfa	40.092	0,6
Total	6.195.740	100,0

*Toneladas Equivalente de Petróleo

podemos perceber que as reservas de carvão mineral até agora conhecidas, equivalem cerca de 60% do total de recursos e reservas energéticas brasileiras não renováveis, o que sugere pensar que sua reduzida participação no consumo não corresponde absolutamente às suas potencialidades.

Alguns dos fatores que são comumente apontados para a restrição de seu consumo são: o afastamento de suas reservas em relação aos principais centros industriais do país, o alto teor de inertes (para uso metalúrgico) e seu elevado custo. Contudo, pesquisas continuam a serem realizadas, visando encontrar um carvão de melhor qualidade, seja através de uma nova reserva ou novos métodos de beneficiamento ou técnicas de processamento dos carvões para obtenção de produtos líquidos.

Gás Natural

O gás natural, no panorama energético nacional, ainda não constitui um combustível de utilização significativa. Sua participação é de 2,2% no consumo total de fontes primárias. Isso contrasta com 31% na Argentina, 45% no Paquistão, 29% na OPEP, 25% nos EUA, 15% na Europa Ocidental, 24% na Europa Oriental, 7% nos países em desenvolvimento e 20% no mundo como um todo [5]. Contudo, o gás natural deve aumentar a sua participação na matriz energética nacional, principalmente agora depois do recente contrato entre o Brasil e a Bolívia no qual o gás importado deverá abastecer boa parte da região de São Paulo. Isso deverá impulsionar a produção e a utilização do gás nacional e há previsões de que a participação do gás deva subir de 2% para 10 ou 15% até o ano 2000 [4].

Apesar do gás natural não ser totalmente não poluente, ele oferece um avanço substancial sobre a maioria dos outros combustíveis convencionais, especialmente do ponto de vista de emissões de enxofre.

Biomassa

Definida sucintamente como "toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser convertida em energia", a biomassa é uma das fontes energéticas mais importantes com que o país pode contar. Para o Brasil, a biomassa (que respondeu em 1989 por 28% de toda energia consumida no país) tem relevante papel a desempenhar como alternativa energética. As grandes

extensões de terra disponíveis, a elevada taxa de insolação e condições climáticas, são fatores favoráveis`a sua utilização. Existem grandes setores industriais baseados em biomassas: a produção de carvão vegetal a partir da madeira para uso siderúrgico (fabricação de ferro gusa), a produção de etanol a partir da cana de açúcar para uso automotivo.

Dentre outras alternativas existentes para o uso da biomassa com fins energéticos, destaca-se a utilização dos resíduos florestais, agrícolas e urbanos. Os resíduos podem ser classificados em:

resíduos municipais - são resíduos domésticos, comerciais, das atividades municipais e outros.

resíduos agroindustriais - são resíduos agrícolas, agro-pecuários, florestais e industriais.

resíduos especiais - são resíduos hospitalares, radioativos, perigosos e outros.

A disponibilidade dos resíduos agroindustriais no Brasil segundo estudos do Ministério da Agricultura alcança valores expressivos [6].

A utilização dos resíduos municipais ou urbanos é uma realidade em muitos países. Na França o lixo é utilizado desde o início do século para a produção de energia elétrica e, desde 1928, começou a ser utilizado para a produção de vapor para calefação [7]. O lixo urbano é inesgotável por razões de origem, ou seja, havendo sociedade, haverá lixo, portanto, pode-se, desta forma, considerá-lo como "fonte renovável".

A biomassa, bem como os seus resíduos podem ser queimados diretamente para geração de calor. Já são encontrados nos EUA e Europa caldeiras para pequenas mini usinas térmicas (abaixo de 20 MW) capazes de utilizar diversos tipos de combustíveis existentes, sendo altamente competitivas em relação às movidas a diesel [8].

Muitos resíduos têm problemas na utilização quando se destina a usos noutros locais. Contudo, com a introdução de novas tecnologias, eles podem ser acondicionados em "pellets" sob calor e pressão, aumentando com isso sua densidade e melhorando a relação custo-caloria por quilômetro de transporte, além de possibilitar seu maior uso em outros tipos de equipamentos, gaseificadores e fornos de carbonização.

Estes combustíveis sólidos peletizados são mais limpos e mais fáceis de usar que a biomassa em estado natural e normalmente mais eficiente. Seu uso pode reduzir significativamente as necessidades globais de biomassa, mesmo considerando as perdas decorrentes do processo de conversão da biomassa [9].

É de se esperar, que na busca de soluções para otimizar a matriz, e que com uma maior conscientização ecológica da sociedade, os resíduos (agroindustriais, urbanos) não devam mais ser tratados como um "lixo incômodo" e tenham um aproveitamento da forma mais racional e eficiente possível. Sendo assim, com o tempo deverão surgir uma grande quantidade de novos materiais energéticos, provenientes dos vários resíduos disponíveis, sendo

inclusive possível a utilização desses materiais misturados, casca de arroz e pó de madeira por exemplo, favorecendo com isso as possíveis deficiências devido às sazonalidades existente e permitindo também um planejamento mais regionalizado.

Todos estes materiais necessitarão serem analisados e caracterizados com o objetivo de aumentarem sua eficiência energética levando em consideração o meio ambiente, o atendimento ao usuário com custos razoáveis, segurança e boa qualidade.

1.b Caracterização analítica dos combustíveis sólidos

Provavelmente, foi com o carvão mineral que se deu o início do desenvolvimento das técnicas da caracterização de um combustível sólido [10], isto porque, embora a lenha tenha sido historicamente o primeiro combustível utilizado pelo homem, ela não apresentava diferenças marcantes, quando do ato de sua queima, que pudessem chamar tanto a atenção quanto o carvão mineral.

Com a revolução industrial o uso de carvão mineral começou a crescer e tornou-se evidente que havia diferenças significativas entre certos carvões. Alguns se inflamavam mais prontamente do que outros, ou geravam mais calor, ou deixavam cinzas em quantidade variável. Destas observações, começou a surgir uma compreensão das características básicas do carvão. Como o carvão mineral é um combustível altamente complexo, não se podia simplesmente confiar em técnicas rudimentares de observação visual, pois tanto a demanda quanto as exigências econômicas de utilização cresciam acentuadamente. Como resultado dessas novas exigências, surgiram numerosos procedimentos analíticos que apresentavam um certo grau de confiabilidade e repetibilidade.

Estes testes de caracterização são de suma importância para comprovar a viabilidade técnica e econômica de um determinado combustível. Eles têm por objetivo auxiliar o usuário, produtor ou consumidor, na escolha da fonte ou do

processo a ser utilizado com custo mais razoável, mais seguro e de melhor qualidade entre outros.

Existem numerosos testes disponíveis para a caracterização de um combustível. Contudo, quando se deseja investigar algum novo material energético, os primeiros e determinantes ensaios que se realizam são: Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico.

A análise imediata consta da determinação dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo.

A umidade total de um material é a quantidade de massa perdida, sob condições específicas de tempo, temperatura e tamanho de partícula, até massa constante. A perda de massa é expressa em porcentagem. A umidade é um parâmetro importante pois do ponto de vista de sua utilização, pode ser encarada como impureza que reduz a energia térmica em proporção ao teor de água presente. Economicamente, isto significa que a umidade é comprada juntamente com o combustível a ser utilizado.

A matéria volátil é a fração do material combustível sob a forma de gases e vapores, quando o material é aquecido em condições específicas. Esta matéria não existe por si só no combustível, ela se forma por decomposição térmica das substâncias do material. A porcentagem de voláteis é utilizada com outros fatores para encontrar dados da temperatura de ignição do combustível e para o cálculo das quantidades de ar teoricamente necessárias para a combustão do mesmo.

A análise do teor de cinzas é um teste primário para

determinar o potencial de uso e o valor econômico de um combustível. Cinzas é o resíduo inorgânico restante depois do combustível ter sido queimado em condições específicas. Tal como a umidade, também representa impureza. O conhecimento do teor de cinzas do combustível é uma característica muito importante. Por exemplo, os produtores tentam assegurar preços mais altos para o seu carvão mineral pela redução das cinzas através de vários processos conhecidos. O consumidor procura comprar carvões de baixo teor em cinzas, em muitos casos, ou pagar preços mínimos pelos carvões de alto teor.

O carbono fixo é um valor calculado por subtração (de 100) da soma de porcentagens da umidade, cinzas, e matéria volátil. Pode-se pensar no carbono fixo como o material sólido que é queimado como combustível.

A análise elementar consta da determinação dos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxôfre. As técnicas mais comumente utilizadas para estas determinações são técnicas que promovem a destruição oxidativa da amostra e posterior absorção dos produtos em absorventes adequados. O enxôfre é determinado separadamente através de métodos gravimétricos e/ou de combustão a alta temperatura. O enxôfre tornou-se importante, quanto ao seu teor, pelas preocupações mundiais cada vez mais crescentes na redução das emissões de SOx.

O poder calorífico, como veremos no decorrer deste trabalho, é a propriedade mais importantes do combustível. Ele fornece o potencial energético do combustível. No Balanço

Energético Nacional (BEN) o poder calorífico é utilizado para uniformizar as unidades das diversas fontes de energia em toneladas equivalente de petróleo (TEP) e também para classificar determinado combustível, caso específico do carvão mineral, que é classificado pelo seu poder calorífico (carvão vapor 3100 Kcal/Kg, carvão vapor 4500 Kcal/Kg, etc).

Dentro da história dos combustíveis têm havido, de fato, inúmeras modificações com referência a seu uso, e muito se aprendeu no decorrer do tempo; contudo, as nossas necessidades tecnológicas mudam sempre e muito rapidamente. É por causa destas modificações em nossas necessidades que devemos continuar a procurar novos e melhores meios de testar e compreender as propriedades destas fontes de energia.

II.a O conceito do Poder Calorífico

De maneira geral, podemos definir como combustível qualquer substância que seja capaz de produzir energia térmica, através de uma reação química ou nuclear. Do ponto de vista industrial clássico, combustíveis são materiais que reagem facilmente com o oxigênio do ar, produzindo energia térmica e quase sempre luz. Devem ainda, preencher a uma série de requisitos técnicos científicos.

O poder calorífico é uma propriedade do combustível, sendo numericamente igual à entalpia padrão de combustão com sinal contrário, $PC = - \Delta H(\text{Combustão})$. É determinado experimentalmente em aparelhos denominados calorímetros, muito embora haja casos particulares que permitem o seu cálculo aproximado, caso específico do coque que é praticamente constituído de carbono puro, podendo ser predito com precisão suficiente para algumas aplicações técnicas, multiplicando-se o teor de carbono do coque pelo poder calorífico do carbono amorfo, que se toma geralmente igual a 8000 Kcal/Kg [11]. Em outros tipos de materiais, a determinação teórica do poder calorífico não é de grande utilidade, uma vez que é necessário para esse cálculo, conhecer a composição química elementar do combustível em questão, sendo que, estas determinações na prática são mais difíceis de realizar do que determinar o poder calorífico em um calorímetro. Como exemplo, podemos citar a fórmula de Dulong, que permite calcular o poder calorífico superior a partir dos dados da análise elementar, sendo aplicada para carvões com mais de 76%

de carbono [11].

$$PCS = 8070 \times C + 34550 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2248 \times S \quad [\text{Kcal/Kg}] \quad (1)$$

C, H, O e S representam, respectivamente, as frações em massa de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxôfre do carvão.

Distinguem-se dois valores de poder calorífico:

Poder Calorífico Superior ou PCS de um combustível, é a quantidade de calor expressa em calorias que libera a combustão completa de um grama de combustível seco, sendo a água proveniente da combustão do hidrogênio condensada ao estado líquido.

Poder Calorífico Inferior ou PCI de um combustível, é o valor obtido quando se considera a água no estado de vapor ao final da combustão.

O PCS estabelece bem o potencial energético teoricamente contido no combustível, é este o valor geralmente reportado nas publicações, a menos que seja declarado, especificamente, que está sendo reportado o PCI. Contudo, o processo de determinação do PCS não pode ser comparado a um processo real de combustão onde a água permanece sob a forma de vapor e é liberada junto com os gases de combustão. Na prática deve-se adotar o PCI, pois ele fornece uma idéia mais exata do calor liberado pelo combustível. Como não existe um equipamento que determine o PCI ele tem que ser calculado a partir do PCS.

O PCI é obtido deduzindo do PCS a quantidade de calor

necessária para vaporizar a água presente na amostra, mais a água formada da combustão do hidrogênio contido na amostra.

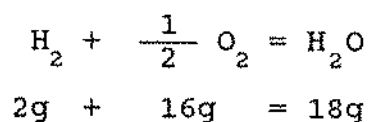
Para um combustível seco temos que deduzir do PCS, a quantidade de energia necessária para evaporar a água formada, devido ao hidrogênio contido no combustível, logo o PCI em base seca é dado por:

$$PCI_{bs} = PCS - 572.m \quad [\text{kcal/Kg}] \quad (2)$$

onde, 572 Kcal/Kg = Calor latente de vaporização a 20°C

m = massa do vapor de água presente nos gases de combustão

A combustão do hidrogênio efetua-se de acordo com a reação:



A massa de água formada é igual a 9 vezes a massa do hidrogênio. Portanto, para um combustível seco, obtem-se $m = 9H$ onde, H é a massa do hidrogênio contida no combustível.

Substituindo em (2) temos,

$$PCI = PCS - 572(9 \times H) \quad [\text{Kcal/kg}] \quad (3)$$

Esta fórmula aplica-se apenas a um combustível seco. Para se determinar o PCI de um combustível úmido, ou seja, o PCI em base úmida, é preciso deduzir a quantidade de energia necessária para evaporar a umidade.

$$PCI = \left[PCS - 572 \left(9 \times \frac{H}{100} \right) \right] \cdot \left(1 - \frac{W}{100} \right) - 572 \frac{W}{100} \quad (4)$$

H = Porcentagem em massa de hidrogênio na amostra

W = Porcentagem em massa de umidade na amostra

II.b Tipos de calorímetro

O PCS indica o potencial térmico de um combustível sendo mais precisamente determinado através de aparelhos denominados calorímetros.

Os calorímetros são instrumentos destinados a medir transformações energéticas onde há alterações de temperatura e/ou troca de calor com o ambiente.

Os fenômenos ligados à combustão calorimétrica começam a ser afrontados sobre bases mais próximas da realidade a partir de 1700 [12]. O primeiro cientista que explicou a exata natureza do fenômeno foi Lavoisier, e em 1784 ele e Laplace descreveram experiências para determinar o calor de combustão. Em meados de 1800, Rumford estudou a combustão da madeira e óleos, e Andrews determinou o calor de combustão de uma variedade de substâncias:

metano, hidrogênio, monóxido de carbono, enxôfre, fósforo, carbono e muitos metais. Essas substâncias foram queimadas, provavelmente, na primeira bomba calorimétrica da história. Em 1881 Berthelot comunicou os resultados de sua primeira bomba de combustão para detonação de misturas gasosas. Em 1885, Berthelot e Vieille descreveram a técnica em bomba calorimétrica para sólidos e líquidos de baixa volatilidade. Esta técnica pressurizava a bomba com 25 atms e foi considerada a mais exata devido a reação ser quase instantânea e completa. Várias outras contribuições proeminentes foram apresentadas posteriormente: Dickinson estudou o calor de combustão do ácido benzóico, Parr contribuiu para a construção da bomba em materiais não corrosivos e de custo mais baixo, Washburn examinou a termodinâmica do processo de combustão contribuindo para a padronização dos ensaios.

Hoje existem uma variedade de modelos e desenhos de calorímetros, pois o estudo da combustão calorimétrica envolve vários parâmetros tais como: pressão, temperatura, quantidade de substâncias que determinam certas características que o equipamento tem que possuir, como resistência mecânica, resistência a corrosão, etc. Tudo isso acaba gerando uma grande diversidade de tipos de calorímetros sendo que, frequentemente, os pesquisadores acabam por construir o seu próprio aparelho, já adequado ao estudo do sistema de seu interesse [13].

Um calorímetro típico, contudo, pode ser dividido em duas partes: o vaso calorimétrico (local onde o processo se realiza) e o ambiente ou vizinhança. Existem vários critérios para a

classificação de um calorímetro. A classificação mais geral, que leva em conta as trocas de calor entre o vaso calorimétrico e o ambiente, conduz a três tipos principais de calorímetros: adiabático, isoperibólico ou jaqueta isolante e o de condução de calor. As características destes calorímetros podem ser resumidas na figura 3. apresentada por Reid [14].

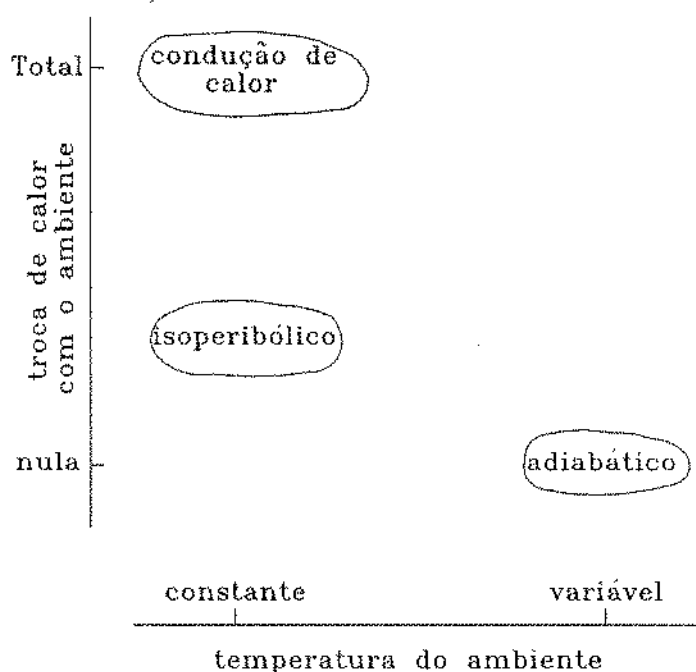


Figura 3. Classificação dos Calorímetros

Em um calorímetro adiabático não há troca de calor entre o vaso calorimétrico e o ambiente. Isto é feito monitorando-se a temperatura da jaqueta isolante, de modo que, esta temperatura fique sempre igual a do vaso calorimétrico. Consequentemente, se não há troca de calor entre o vaso e o ambiente, a quantidade de calor envolvida no processo será proporcional à capacidade calorífica do calorímetro e à variação de temperatura que ocorreu durante o processo. Logo:

$$Q = C.\Delta T \quad (4)$$

onde, Q = Calor envolvido no processo

C = Constante de calibração ou capacidade calorífica do calorímetro ou equivalente em água do calorímetro

ΔT = variação de temperatura produzida pelo processo

Estes equipamentos são de operação complexa e são utilizados para determinação de calores específicos em temperaturas bem diferentes da ambiente [13].

Em um calorímetro de condução de calor, o calor é transferido do vaso calorimétrico para o ambiente, que funciona como reservatório de calor. Nestes calorímetros mede-se uma propriedade ϕ , que é proporcional ao fluxo de calor. A integral de ϕ em função do tempo é proporcional à quantidade de calor Q .

$$Q = C \int \phi \, dt \quad (5)$$

Esses calorímetros têm sido utilizados, principalmente, como microcalorímetros para processos lentos geralmente em sistemas bioquímicos [13].

Os calorímetros isoperibólicos, situam-se entre dois tipos de calorímetro: adiabático e de condução de calor. Neste arranjo o vaso calorimétrico não está totalmente isolado do ambiente, de modo que um pequeno fluxo de calor ocorre entre ambos. Para este tipo de calorímetro é necessário então, corrigir o ΔT medido por método adequado, que será apresentado no decorrer desse trabalho. Fazendo as correções necessárias, o ΔT corresponde ao mesmo que para um processo adiabático, podendo a quantidade de calor envolvida ser calculada da mesma maneira que em (4). Estes calorímetros são os mais comuns, principalmente pela simplicidade de construção e alta precisão.

O calorímetro para determinar o PCS de um combustível é mais comumente chamado de "Bomba Calorimétrica". O modelo construído foi o isoperibólico e suas características são descritas no próximo capítulo.

II. A Determinação do Poder Calorífico

II.a O conceito do poder calorífico

II.b Tipos de Calorímetro

III. Descrição Experimental

III. a Projeto e construção do calorímetro

III.b Metodologia de ensaio e operação do calorímetro

III.c Metodologia de cálculo

III.d Analisador de carbono-hidrogênio

III.a Projeto e construção do calorímetro

A técnica de determinar o PCS, pelo método da bomba calorimétrica, consiste em promover a combustão da amostra a ser testada, através de um filamento aquecido em uma câmara de aço inox (Bomba Calorimétrica) em atmosfera de oxigênio. O calor gerado aumenta a temperatura de uma quantidade conhecida de água, contida em um vaso metálico termicamente isolado. A temperatura é medida em função do tempo e mantida uniforme ao redor da bomba através de um aparelho de agitação.

A figura 4. mostra um esquema do Calorímetro construído indicando suas partes principais.

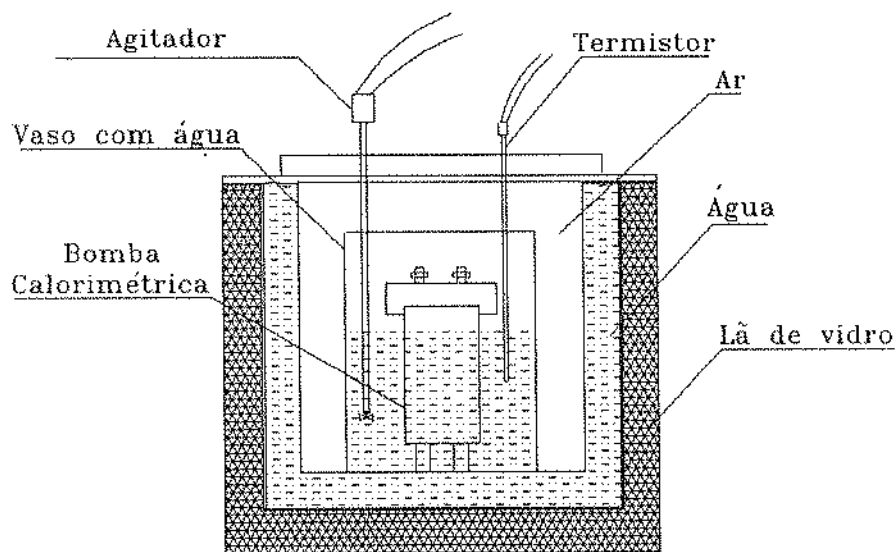


Figura 4. Partes principais do calorímetro

Bomba Calorimétrica ou câmara de combustão

A bomba calorimétrica é uma câmara onde ocorre o processo de combustão da amostra. É feita em aço inox, pois o material não pode ser afetado pelos processos de combustão e necessita suportar altas pressões durante os ensaios. Possui uma válvula para admissão de oxigênio com um sistema que abre quando pressurizada e veda automaticamente quando despressurizada. A válvula de escape dos gases é uma válvula agulha de modo a permitir que os gases saiam gradualmente. O cadinho para suportar a amostra é de quartzo, devido as altas temperaturas do processo. Um filamento de Níquel/Cromo calibrado é utilizado para dar ignição ao processo.

As características da bomba são:

- Corpo em aço inox 316
- Válvula de admissão de oxigênio
- Válvula de saída dos gases de combustão
- Cadinho de quartzo para amostra
- Sistema de ignição
- Volume de 270 ml

As figuras 5 e 6 mostram em detalhes a bomba calorimétrica.

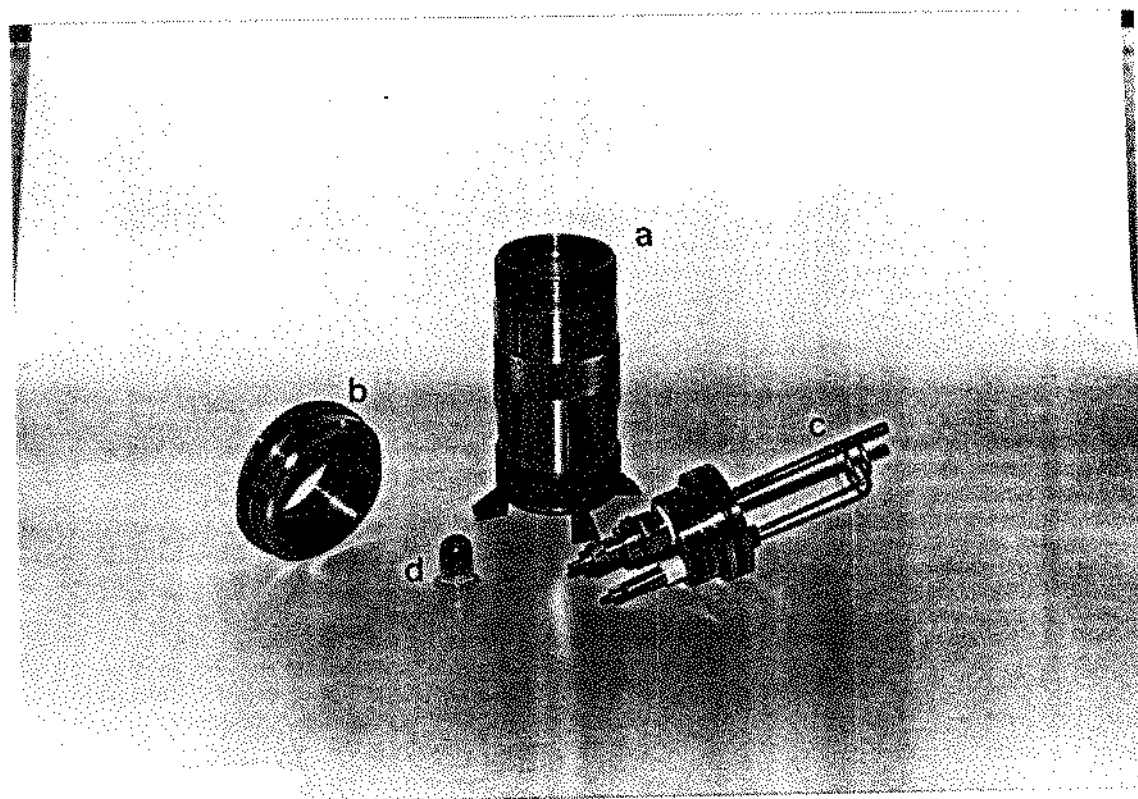


Figura 5. Detalhes da Bomba Calorimétrica, (a) corpo da bomba, (b) tampa, (c) Eletrodos e fio de ignição, (d) cadinho

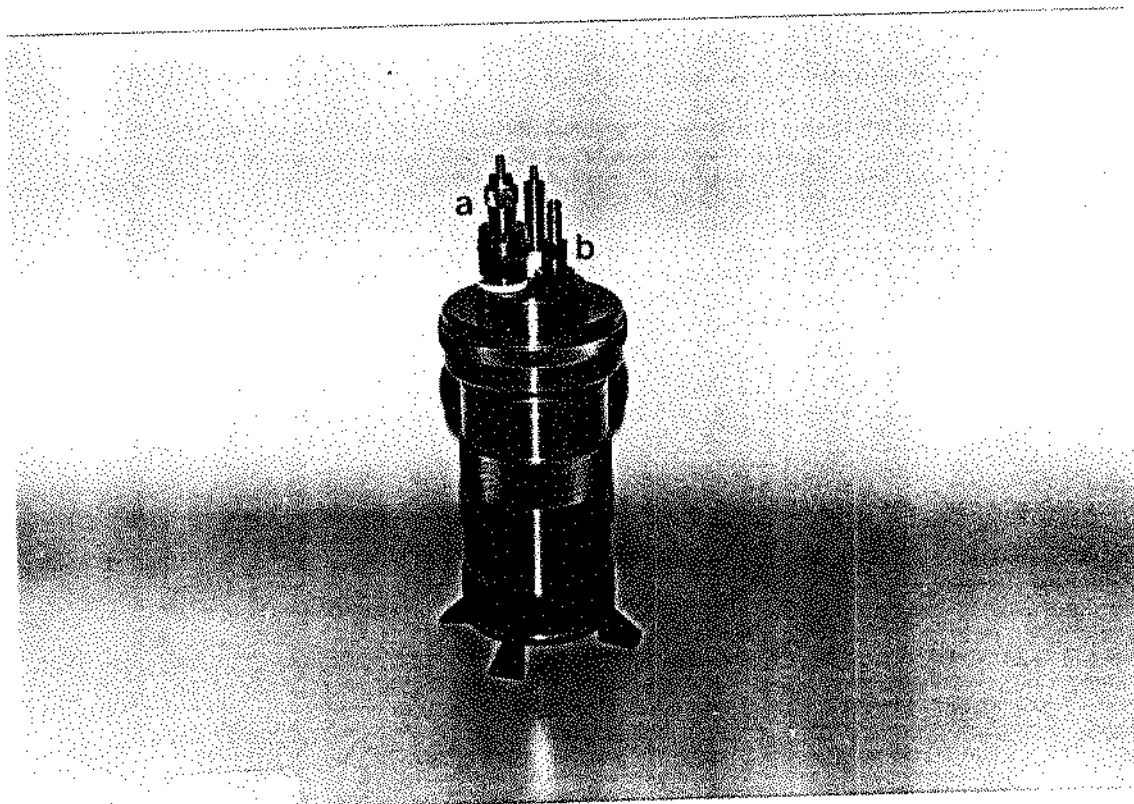


Figura 6. Bomba Calorimétrica pronta para o ensaio (a)
admissão de Oxigênio, (b) saída dos gases de combustão

Sistema de ignição da Bomba

O calorímetro possui um sistema de ignição para dar início ao processo de combustão da amostra. A figura 7 mostra em detalhes esse circuito. Quando a ignição é acionada, uma corrente passa pelo circuito por um tempo determinado, desligando-se automaticamente após aproximadamente 1,3 seg., sendo o tempo suficiente para que amostra entre em combustão.

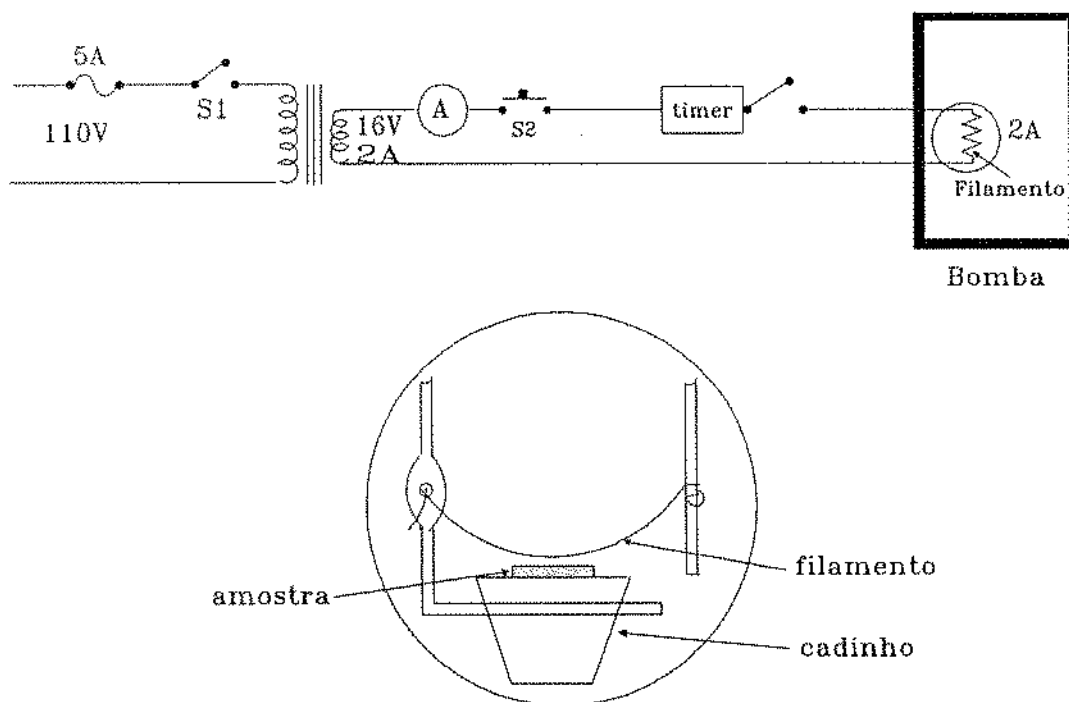


Figura 7 Circuito de ignição para a bomba calorimétrica

- Sistema de Pressurização

A linha de pressurização é utilizada para carregar a bomba calorimétrica com 30 atm de pressão. Necessita-se de uma válvula agulha bastante sensível para carregar lentamente a bomba, evitando assim que a amostra possa saltar do cadinho. A figura 8. mostra o esquema do sistema de pressurização

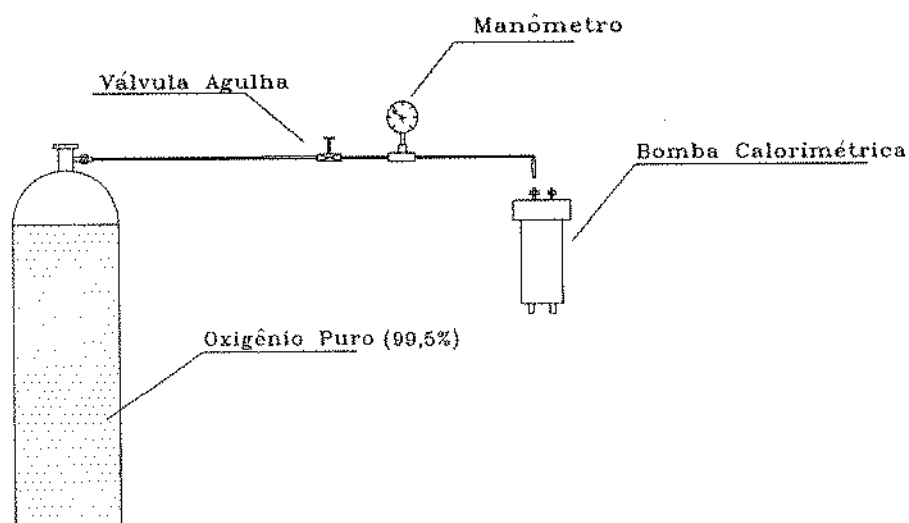


Figura 8. Sistema de pressurização da Bomba Calorimétrica

Sistema de detecção de temperatura

O sistema de detecção de temperatura é composto de várias partes, que são:

- Vaso metálico

Possui uma capacidade de 3 litros, é de aço inox e tem acabamento externo cromado e o interno anodizado. O vaso metálico é carregado com 2 litros de água e a bomba é colocada em seu interior, para se poder detectar a elevação de temperatura da água a partir do início do processo de combustão da amostra.

- Agitador

Para homogeneizar a temperatura do vaso metálico utiliza-se um motor de corrente contínua de baixa potência (2.0V, 0.4A) e haste de inox. Ele possui duas voltagens de operação, uma para dar início ao funcionamento do motor e outra para o regime de operação. Estas voltagens foram determinadas experimentalmente buscando homogeneizar a temperatura da água sem causar turbulência e vibrações indesejáveis.

- Sensor de temperatura

Desenvolveu-se um sensor de temperatura, utilizando-se um termistor, que é um material semi condutor cerâmico. Termistores são resistores que apresentam grande variação da resistência em virtude de variações da temperatura. A escolha do termistor foi

devido as suas características favoráveis: possui tamanho pequeno e razoável resistência mecânica, rápida resposta a mudanças de temperatura, possuem boa estabilidade, baixo custo e elevada sensibilidade [15].

Este termistor foi encapsulado em um tubo de aço inox (3/8") ao invés de vidro oferecendo maior conforto ao operador. As figuras 9 e 10 mostram o vaso metálico, agitador elétrico e sensor de temperatura.

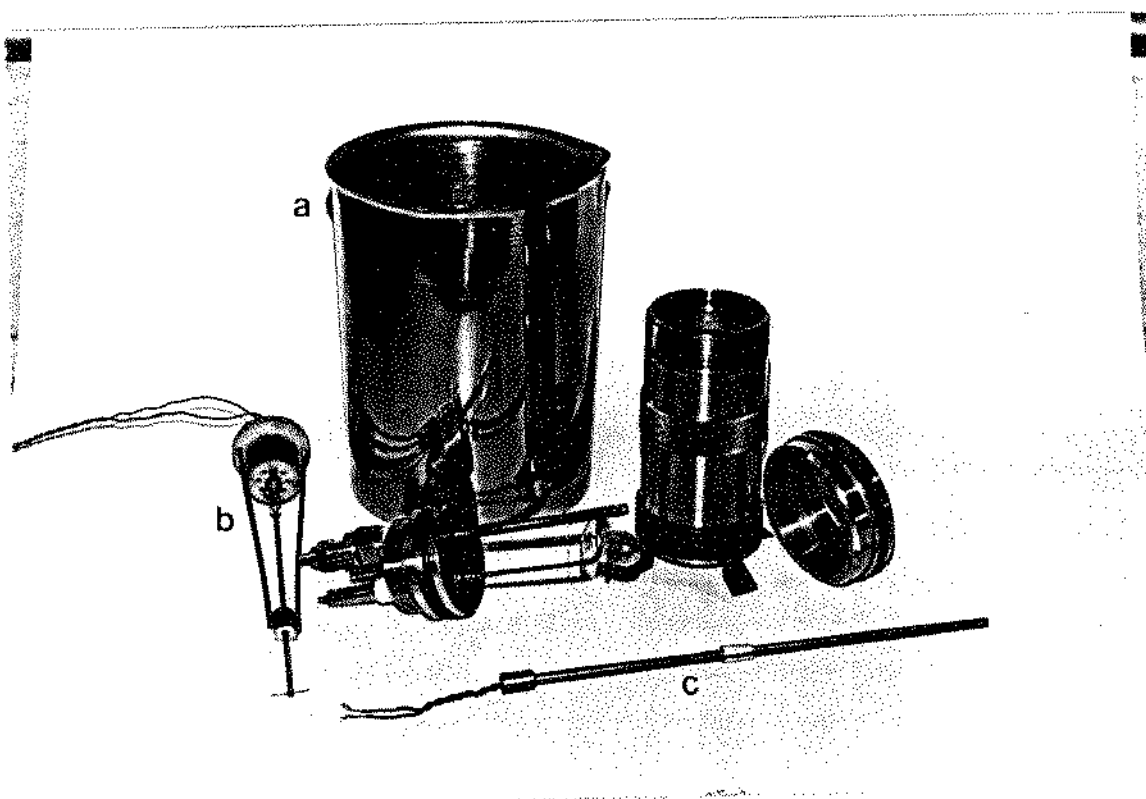


Figura 9. Partes que integram o sistema de detecção de temperatura, junto com a bomba calorimétrica.

(a) Vaso calorimétrico, (b) Agitador elétrico, (c) Sensor de temperatura

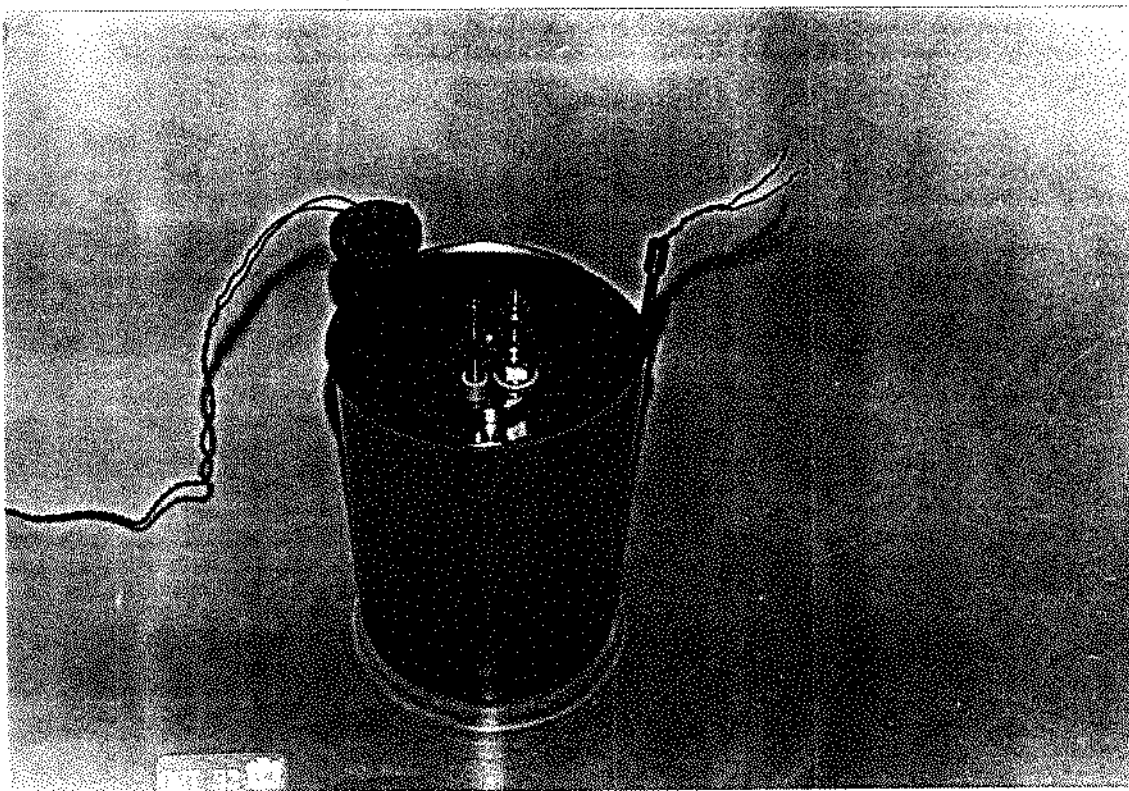


Figura 10. Vista geral, Bomba Calorimétrica, Agitador
Sensor de temperatura

O termistor é ligado a um condicionador de sinal, que é uma ponte de Wheatstone usada para avaliar as variações da resistência do termistor. O condicionador de sinal é ligado, por sua vez, com um registrador potenciométrico com fundo de escala entre 50 a 100mv, registrando assim o sinal que representa a elevação de temperatura que ocorreu durante um ensaio. A figura 11. mostra o sistema de termometria em detalhes.

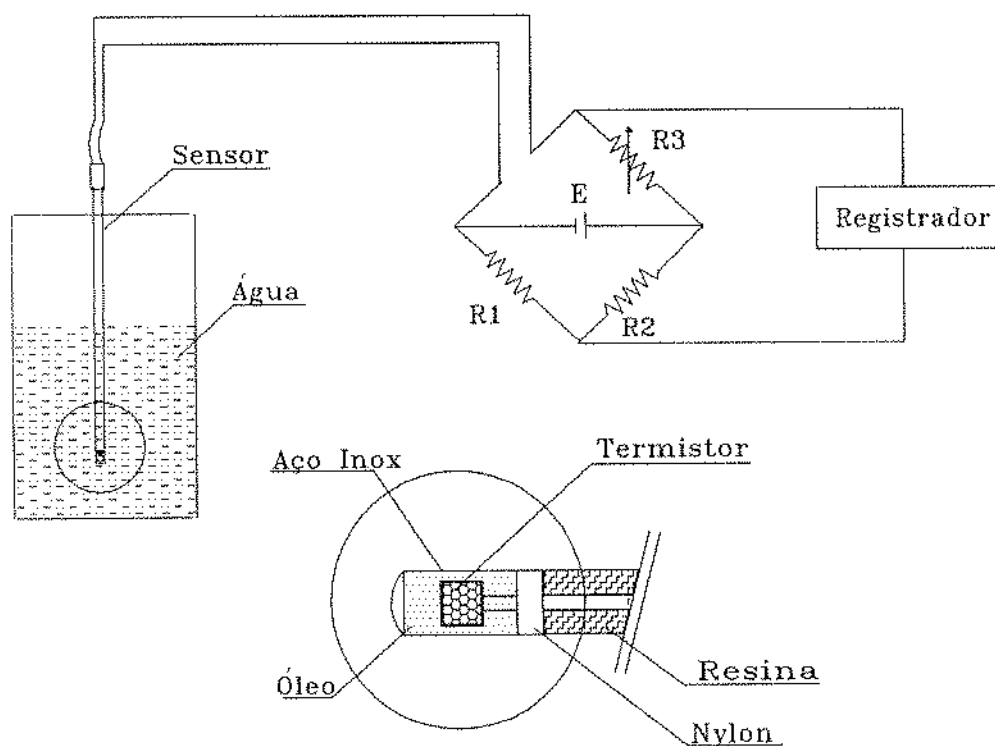


Figura 11 Esquema do sistema termométrico

- Sistema de isolamento térmica (Camisa ou jaqueta de isolamento Térmica)

A Camisa de isolamento térmica tem como função evitar entrada e fuga de calor durante o período em que está sendo ensaiada uma amostra. Ela é uma caixa construída em chapa de aço com acabamento externo de tinta epóxi e revestimento interno de 6 cm de isolante térmico (lã de vidro). Possui uma jaqueta de água constituída por dois cilindros concêntricos soldados em uma base, tudo em aço inox, tendo uma capacidade de 17 litros.

Todo o sistema de detecção de temperatura e mais a bomba calorimétrica são instalados em seu interior para a realização do ensaio.

A figura 12 mostra o calorímetro instalado em Rack, onde pode-se observar o sistema de isolamento térmica.

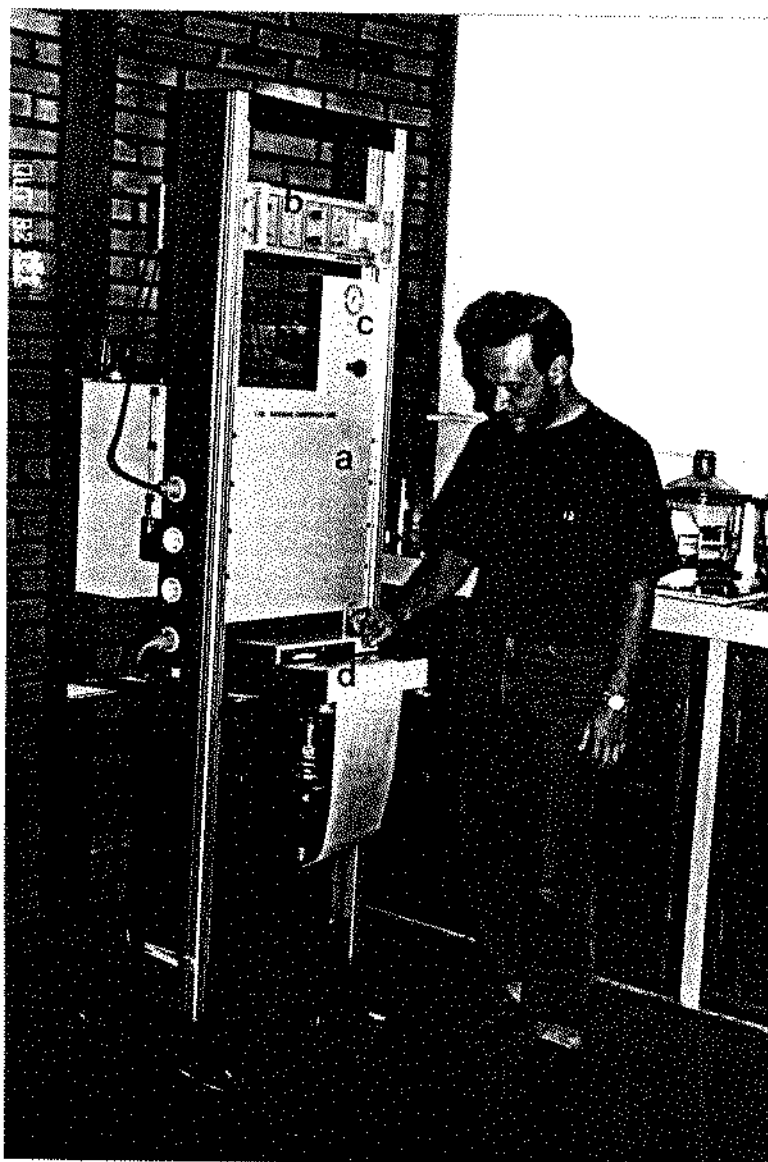


Figura 12. Vista geral do calorímetro instalado em Rack, (a) camisa isolante, (b) Painel de controle, (c) manometro e válvula agulha, (d) registrador potenciométrico e (e) cilindro de oxigênio puro.

III.b Metodologia de ensaio e operação do calorímetro

A metodologia utilizada segue a norma da ASTM D 3286 [16] e ABNT MB-51 R [17], para a determinação do PCS. Os ensaios foram executados do modo habitual no processo da bomba, levando em conta os detalhes do tipo do aparelho e amostras utilizados.

1. Técnica de preparação das amostras

Amostra padrão:

O material utilizado foi o ácido benzóico anidro (marca Carlo Erba PA). A quantidade de amostra utilizada foi sempre entre 0,9 e 1,2 g, e compactada em uma matriz de aço inox que produz uma pastilha de aproximadamente 1,0 cm de diâmetro por 0,5 cm de altura. A razão do material ser compactado é garantir que parte da amostra não seja expulsa para fora do cadinho na hora da ignição, causando uma combustão incompleta. O ácido benzóico tem sido usado ao longo dos tempos como padrão para ensaios de determinação de PCS devido ao seu PCS já ter sido amplamente estudado e determinado. O PCS do ácido benzóico é de 6315Kcal/Kg [12].

Amostras de materiais energéticos:

Deve-se tomar um certo cuidado na preparação das amostras, respeitando as características de cada amostra. As amostras de resíduos sólidos urbanos, bagaço de cana, lenhas em geral, foram preparadas de uma maneira similar, ou seja, todas amostras eram secas (estufa a 105°C até peso constante), moídas e compactadas.

A quantidade utilizada obedeceu sempre o mesmo critério de obter-se uma curva de temperatura versus tempo o mais similar possível da amostra padrão; por isso, a amostra utilizada foi pesada sempre da maneira que sua combustão despreendesse um total entre 6000 a 7000 Kcal/Kg. Quando analisou-se uma biomassa, a qual sabia-se que, em geral, seu PCS em base seca estava entre 4000 e 5000 Kcal/Kg, a quantidade utilizada foi de 1,3 a 1,6g. Para o caso do carvão mineral e grafite, as amostras foram ensaiadas somente moídas, devido a dificuldade de compactação e a quantidade utilizada foi de 1,8g para o carvão e 0,8g para o grafite. O carvão vegetal foi ensaiado em pedaços, pois além da dificuldade de compactação, o carvão vegetal quando testado em pó sempre produziu queima incompleta devido a expulsão de amostra do cadinho quando da ignição.

2. Operação do Calorímetro

Depois de pesada, a amostra é colocada no cadinho e o fio de ignição é colocado em contato o mais próximo possível com a amostra. Uma outra possibilidade é colocar uma linha (aproximadamente 5 cm de comprimento) com uma extremidade conectada no fio de ignição e a outra colocada em baixo da amostra no cadinho. Esse método tem se mostrado mais eficiente para a ignição da amostra. O fio de ignição utilizado é cortado sempre do mesmo comprimento: 10 cm. Depois de conectado, a bomba é fechada e pressurizada com 30 atms de oxigênio. É necessário fazer uma purga para retirar o nitrogênio do ar residual da bomba. A bomba é colocada no vaso metálico contendo

2 litros de água, cuidando para que a temperatura da água não seja muito diferente da temperatura do ambiente para facilitar a estabilização do sistema. As normas indicam uma temperatura de aproximadamente $1,5^{\circ}\text{C}$ inferior à temperatura do ambiente. O agitador é ligado e sua velocidade, que já foi previamente estabelecida, é tal que assegure um regime de troca de calor permanente. Liga-se o registrador potenciométrico e observa-se o período de pré-combustão verificando a estabilidade por comparação de períodos sucessivos, que podem ser de 3 a 5 minutos. Liga-se os bornes correspondentes ao fio de ignição e dá-se início ao processo de combustão. A temperatura é registrada e sobe rapidamente até estabilizar. Espera-se, então, pelo menos 5 minutos neste período pós-combustão e retira-se a bomba para verificar se a combustão foi completa. Caso reste alguma porção não queimada o ensaio é desprezado. O sistema de ignição é calibrado com uma corrente para não estourar o fio; caso aconteça a ruptura também despreza-se o ensaio, ou faz-se uma correção, levando em consideração que cada centímetro queimado corresponde, segundo as normas, aproximadamente $2,7 \text{ cal/cm}$ [18]. Há uma outra série de correções que podem ser feitas: correção para a formação de ácidos (HNO_3 e H_2SO_4) e correção devido a oxidação do enxôfre [18]. Estas correções são necessárias, dependendo das características das amostras a serem analisadas e da precisão do estudo que se esteja realizando.

Foi realizado três ensaios por amostra, sendo que para amostras mais heterogêneas, como o carvão mineral, foram realizados em média cinco ensaios.

III.c Metodologia de cálculo

Os primeiros ensaios foram para calibrar o calorímetro, determinando o que chama-se de constante do calorímetro ou do equivalente em água do calorímetro. Ensaaiando-se o ácido benzóico obtém-se uma curva característica no registrador, da qual pode-se determinar a variação da temperatura através do sinal em milivolts que foi registrado. As curvas características que se obtém estão mostradas na figura 13.

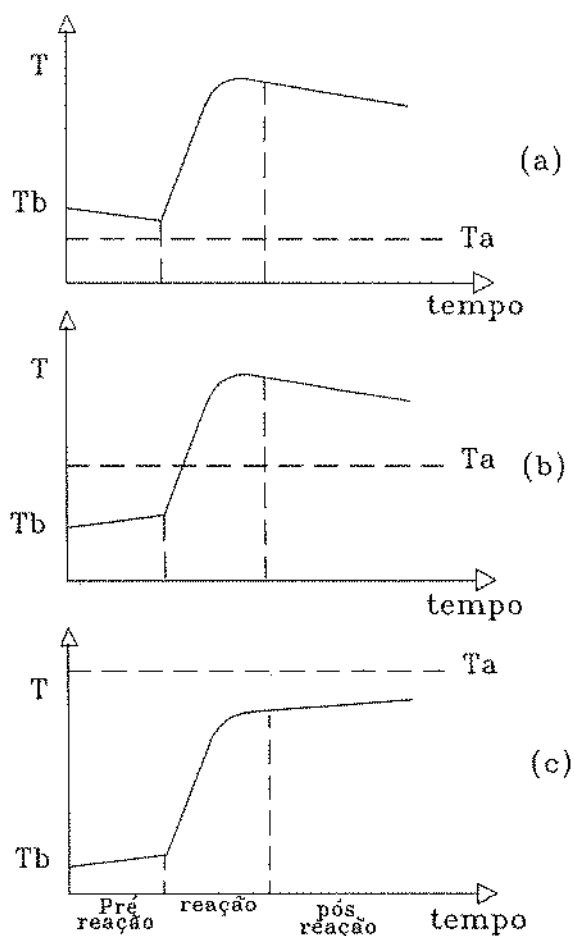


Figura 13. Curvas Características de um Calorímetro Isoperibólico

O motivo dos três tipos diferentes de curva está relacionado com diferença de temperatura inicial da água em que está contida a bomba (T_b) e a temperatura ambiente (T_a), que pode ser representada pela temperatura da água que está contida na camisa isolante. Na curva (a), a temperatura (T_a) está menor que (T_b) no estado pré-combustão, o que faz com que a curva tanto no estado pré-combustão e pós-combustão tenham a mesma tendência, (deslocada para baixo), buscando o equilíbrio com t_a . Na curva (b), a temperatura (T_a) está maior que a (T_b) no estado de pré-combustão e menor que no estado de pós-combustão, mostrando uma tendência inversa na busca do equilíbrio. Na curva (c), a temperatura de (T_a) está maior que a (T_b) no estado pós-combustão, resultando em uma tendência de subida nos dois estados de combustão.

Experimentalmente, é indicado através das normas, que as condições do ensaio sejam a da curva (b), procurando manter a temperatura inicial de (T_b) $1,5^{\circ}\text{C}$ inferior a (T_a), e que a temperatura final não exceda a $1,0^{\circ}\text{C}$.

Para calcular a variação de temperatura é necessário levar em conta o calor trocado com o ambiente. O método indicado é o da National Bureau of Standards, (EUA) [19]. Traça-se uma tangente pelas curvas inicial (pré-combustão) e final (pós-combustão), depois uma perpendicular ao eixo de tempo, buscando igualar as áreas formadas pela intersecção das curvas traçadas. O método é ilustrado na figura 14. Segundo a National Bureau of Standards, o ponto t_e é 60% da diferença entre T_r e T_o , bastando daí traçar uma linha horizontal através de T_e e uma

vertical ao tempo no ponto de intersecção das linhas traçadas, evitando-se assim o cálculo das áreas.

Depois de encontrarmos o ΔT podemos calcular a constante do calorímetro.

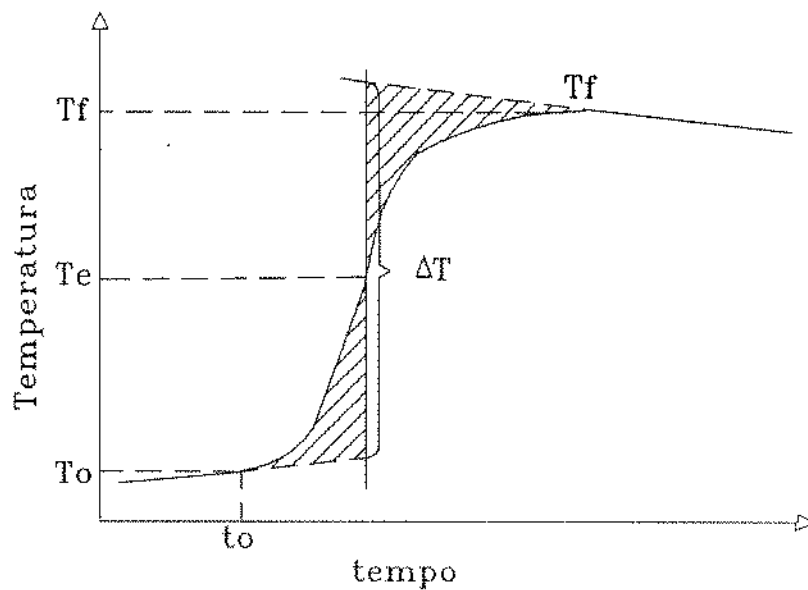


Figura 14. Método para correção da temperatura

Como mostrado anteriormente no capítulo II, depois de feita a correção para a temperatura, o ΔT para o calorímetro isoperibólico corresponde ao mesmo do processo adiabático, podendo a quantidade de calor "Q" ser calculada por:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

onde, ΔT é a variação de temperatura, e C a constante do calorímetro.

O calor produzido pela combustão do ácido benzóico é dado por:

$$Q = PCS \cdot m$$

onde, PCS é o poder calorífico do ácido benzóico e m a massa.

Logo, a constante fica determinada por,

$$C = \frac{PCS \cdot m}{\Delta T}$$

A constante calorimétrica foi determinada através de vários testes de calibração, o resultado de alguns destes testes são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Determinação da constante do calorímetro

<i>Nº teste</i>	<i>massa (g) ácido benzóico</i>	<i>variação do sinal em mv</i>	<i>Constante C (cal/mv)</i>
1	0,9246	45,4	128,61
2	1,0062	51,6	123,14
3	1,0029	50,0	126,67
4	1,0100	49,4	129,11
5	0,9775	49,8	123,95
			Valor médio 126,30 $\pm$ 3%

Encontrando-se a constante C, pode-se determinar o PCS de uma amostra. Seguindo-se a mesma metodologia e chega-se em:

$$PCS_a = \frac{C \cdot \Delta T_a}{m_a}$$

unidades : cal/g ou j/g (SI)
1 cal = 4,187 j

PCS_a = PCS da amostra

m_a = massa amostra

ΔT_a = variação do sinal
da amostra

III.d Analisador de carbono-hidrogênio

Como vimos no capítulo II o poder calorífico inferior é dado pelas equações 3 e 4.

O analisador de carbono-hidrogênio nos permite quantificar a quantidade de hidrogênio contida no combustível.

As técnicas mais comumente usadas nas medidas dos teores de carbono e hidrogênio são os métodos químicos que aproveitam a fácil combustão de um energético.

O método usado consiste na destruição oxidativa em corrente de oxigênio de uma amostra pulverizada. O carbono próprio da amostra é transformado totalmente em dióxido de carbono (CO_2) e o hidrogênio transformado totalmente em água. Para atingir a oxidação total do carbono da amostra, é utilizado óxido de cobre, que atua como catalisador na oxidação do monóxido de carbono (CO), transformando-o em CO_2 . Os produtos finais da reação são determinados gravimetricamente depois de serem absorvidos em absorventes adequados. A figura 15 mostra um esquema geral do equipamento.

O equipamento analisador de C-H que foi desenvolvido neste trabalho segue a norma da ASTM D3178-84 [20]. Contudo este equipamento difere bastante do original em vários aspectos. O equipamento é composto de:

- a. Forno com duas regiões de temperatura
- b. Reator em aço inox para combustão da amostra
- c. Rotâmetro para controle do fluxo de oxigênio
- d. Tubo de oxigênio super seco e um dessecador em sílica gel

e. Dois controladores de temperatura

f. Tubos de absorção CO_2 e H_2O

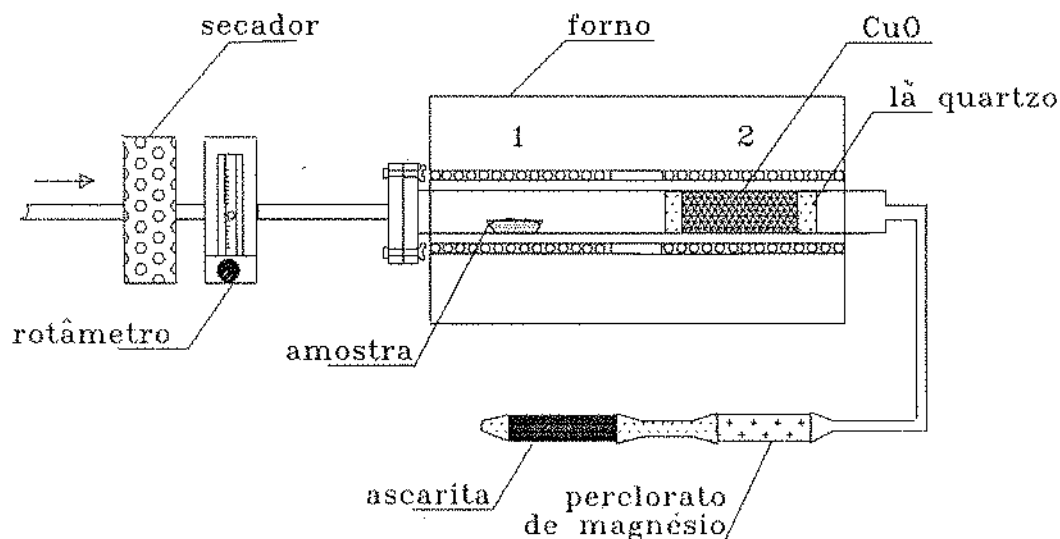


Figura 15. Esquema geral do Analisador de C-H

A primeira modificação feita foi na tubulação e no reator de combustão: ambos foram construídos em aço inox, enquanto que o original é de vidro e quartzo respectivamente. Isso foi feito para evitar os vazamentos dos produtos quando biomassas eram analisadas, pois estes energéticos tem uma quantidade de voláteis bastante grande, e quando são liberadas, aproximadamente a 300°C , provocam um aumento considerável de pressão na linha, causando muitos vazamentos nas junções

vidro-vidro, ou vidro e quartzo.

Outras modificações foram feitas visando deixar o equipamento mais compacto e simples de usar. Entre estas modificações podemos citar :

- A construção de um forno com duas regiões de temperatura controladas, enquanto o modelo original é composto de dois fornos.

- A instalação de um absorvedor de umidade (sílica gel) na linha de Oxigênio puro, para evitar a contaminação do gás no tubo absorvedor de água. No modelo original, no lugar da sílica gel tem-se três tubos contendo ácido sulfúrico, perclorato de magnésio, e ascarita.

- Foi instalado um rotâmetro (capacidade até 100ml/min) em substituição a um frasco contendo glicerina que é utilizado para amortecer a pressão do cilindro e a contagem de bolha para regular o fluxo de oxigênio.

Metodologia de Ensaio

A amostra a ser ensaiada é previamente seca (105°C até peso constante) e colocada em um dessecador. Regula-se, então, o fluxo de O_2 em aproximadamente 40ml/min para purgar toda a tubulação do equipamento e liga-se o forno 2 fixando uma temperatura de 800°C. Depois de atingida a temperatura, os tubos de absorção são carregados e pesados (H_2O com perclorato de magnésio e CO_2

com ascarita) e instalados na linha. Pesa-se a amostra, entre 0,100 e 0,200g, na cápsula de quartzo e coloca-se no centro do forno 1. O forno 1 é ligado e regulado para 900°C. Depois que a temperatura atingir 900°C aguarda-se entre 45 a 60 min nestas condições. Depois de atingir o tempo retira-se os tubos absorvedores e pesa-se imediatamente.

Metodologia de Cálculo

A metodologia de cálculo segue integralmente a norma ASTM 3178-84.

Sendo $C/CO_2 = 0,2729$ e $2H/H_2O = 0,1118$

Sendo m = massa da amostra

x = massa do tubo de absorção de H_2O

y = massa do tubo de absorção de CO_2

A porcentagem de Carbono é dado por:

$$\%C = \frac{y \cdot 0,2729 \cdot 100}{m}$$

A porcentagem de hidrogênio é dado por

$$\%H_2 = \frac{x.0,1118.100}{m}$$

A figura 16. mostra o analisador de C-H instalado em rack.

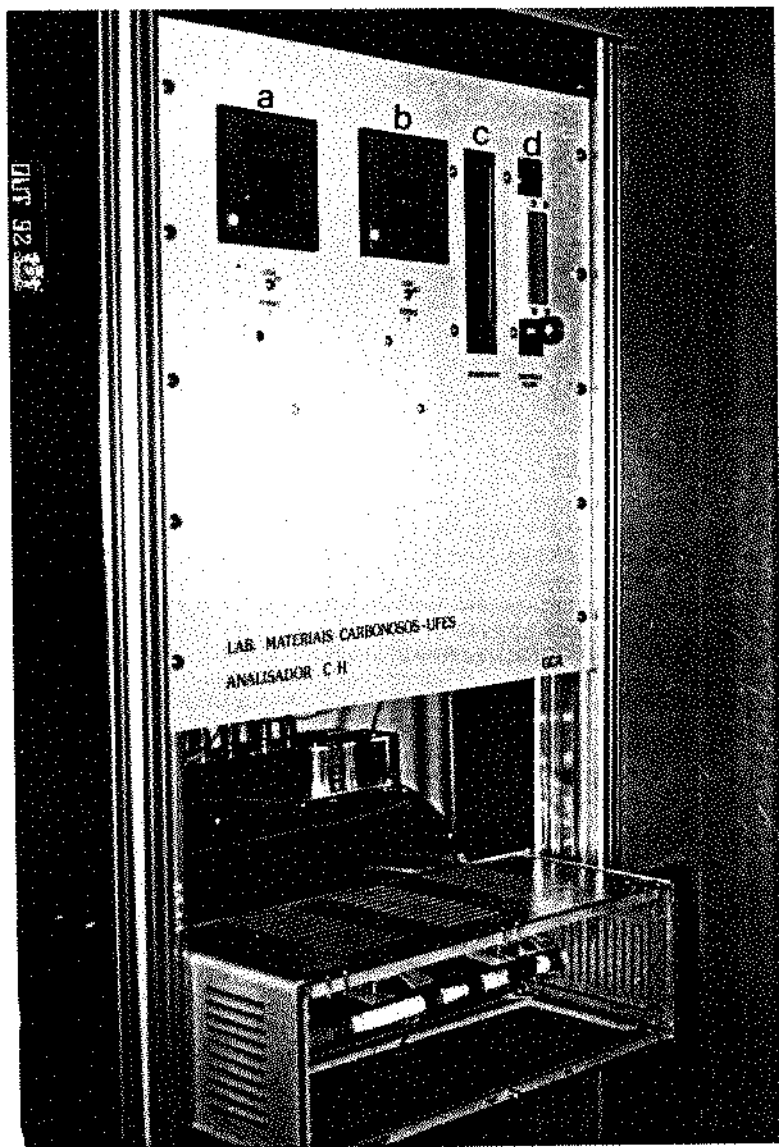


Figura 16. Analisador de C-H instalado em Rack, (a) controlador de temperatura do forno 1, (b) controlador de temperatura do forno 2, (c) secador de sílica gel, (d) rotâmetro, (e) forno, (f) tubos de absorção.

IV. Determinação do conteúdo energético de alguns combustíveis

Durante todo o período de testes foram realizados cerca de 180 ensaios, através dos quais foi estudado o desempenho do calorímetro para determinar o conteúdo energético de diversos combustíveis. Com os resultados obtidos, foi possível analisar os parâmetros que mais influenciam no potencial térmico dos combustíveis. Foram testados uma série de energéticos disponíveis no LCA e resíduos urbanos de Vitória (testes realizados na UFES).

IV.a Combustíveis renováveis:

Biomassa florestal (madeira e resíduos)

Resíduos agrícolas (bagaço de cana e coco de babaçu)

Resíduos urbanos (lixo)

IV.b Combustíveis fósseis:

Turfa

Carvão mineral

Óleo para caldeira

IV.c Resíduos urbanos de Vitória (ES)

IV.a Combustíveis renováveis

Biomassa florestal

É o material obtido de vegetação de porte arbóreo de origem nativa ou implantada pelo homem, cujo principal componente é a estrutura lignino-celulósica denominada madeira. Uma biomassa florestal é composta em média em peso de 5% de folhas e 95% de madeira, sendo esta porcentagem dividida em, caule ou fuste 65%, galhos 8%, casca 12% e raízes 10% [21].

A madeira (particularmente caule) é a parte da árvore mais intensamente utilizada, quer seja na obtenção de energia, quer seja na obtenção de outros produtos úteis para o homem. Ela é composta basicamente de: 50% carbono, 44% oxigênio e 6% hidrogênio, além de pequenas quantidades de nitrogênio e sais minerais que muitas vezes não chegam a atingir 1%.

Os resíduos gerados de uma biomassa florestal podem ser divididos em dois tipos: Resíduos florestais e Resíduos industriais.

Resíduos florestais

Significa toda biomassa rejeitada de uma exploração florestal destinada a obtenção de madeira roliça para qualquer fim. São considerados resíduos florestais:

Casca - quando a madeira roliça necessita de descascamento no campo

Copa - (folhas, galhos e ponteiro) - é a parte aérea da árvore, após a remoção de madeira roliça útil a um determinado processo

Toco + Raízes - Difícil extração

Resíduos industriais

Toda biomassa residual após processamento da madeira roliça no âmbito de uma indústria florestal.

Casca - Obtida no descacamento da madeira, em geral mecânico, na indústria

Resíduos de serraria - Pó de serra

Outros - resíduos industriais que processam a madeira mecanicamente

Para o estudo da biomassa florestal foram analisadas três espécies de madeira (caule): Cerrado(pau terra, barbatimão e carne de vaca), Pinheiro, Eucaliptus e cavaco de madeira (resíduo da indústria de papel e celulose). Os resultados são mostrados na tabela 3.

As amostras de madeira são bastante homogêneas, e não apresentaram dificuldades de reprodutibilidade nos resultados. De forma geral, com a amostra conformada em pastilhas, conseguiu-se uma combustão completa em quase todos os ensaios, sendo raros os ensaios desprezados por expulsão de amostra do cadinho.

Tabela 3. Resultados das análises para a biomassa florestal

Biomassa Florestal	PCS Kcal/Kg	PCI	%H ₂ O	%cinzas
Cerrado (Pau-terra)	4670	3520	16,7	1,0
Cerrado (Barbatimão)	4800	3900	11,2	0,3
Cerrado (Carne de vaca)	4700	3830	10,8	0,9
Pinheiro (Caule)	5050	2090	49,6	-
Pinheiro (Pátula)	4950	3370	24,0	-
Eucaliptus	4740	3410	20,0	1,0
Cavaco de madeira	4400	2680	30,0	2,0

- Os dados citados na tabela 3 para o PCS, são valores médios de pelo menos três ensaios, e sua dispersão foi na ordem de 3%
- O PCI foi calculado através da fórmula 4 apresentada no capítulo II, onde a porcentagem de hidrogênio utilizada foi de 6%

Pode-se observar na tabela 3 que o PCS para as madeiras e cavaco variou de 4400 a 5000 Kcal/Kg, a umidade de 10 a 50% e as cinzas de 0 a 2% sendo estes, valores típicos encontrados na literatura para uma biomassa [22,23].

Os resultados evidenciam a forte influência da umidade no PCI, mostrando que no aspecto de conteúdo energético, este combustível tem uma desvantagem em relação a outros, pois se compararmos uma madeira com um teor médio de umidade entre 25 a 30% (3 a 4 meses de secagem natural) isto dá um PCI de 3000 a 3400 Kcal/Kg aproximadamente, sendo este valor 30% de um óleo combustível e 70% de um carvão mineral (valor médio).

Resíduos agrícolas

Os resíduos agrícolas são os rejeitos das indústrias que utilizam produtos agrícolas para sua transformação (cana de açúcar por exemplo) ou seu beneficiamento (milho, arroz, etc.). Nesse trabalho foram estudados os resíduos bagaço de cana e coco de babaçu.

Bagaço de cana

É o resíduo obtido após a moagem da cana. É utilizado em sua grande maioria pelas próprias usinas e destilarias para gerar energia elétrica através de sua queima direta. Em sua composição elementar não se encontra muitas variações, a não ser no teor de cinzas, o qual depende essencialmente da quantidade de terra incorporada à cana na colheita.

Carbono - 47,0%

Hidrogênio - 6,5%

Oxigênio - 44,0%

Cinzas - 2,5%

Para o estudo do conteúdo energético do bagaço de cana foi determinado o PCS de quatro amostras e os resultados são mostrados na tabela 4. Os ensaios com as amostras de bagaço de cana foram realizados da mesma maneira que os ensaios da madeira, ou seja, as amostras foram conformadas em pastilhas, obtendo-se bons resultados na sua combustão.

Tabela 4. Resultados das análises para o bagaço de cana (Kcal/Kg)

<i>Resíduos Agrícolas</i>	PCS_{bs}	PCS_{bu}	PCI_{bu}	$\%H_2O$	$\%cinzas$
Bagaço de cana (1)	4240	1720	1240	59,5	11,0
Bagaço de cana (2)	4550	2610	2180	42,5	2,0
Palha de cana (3)	4550	4070	3710	10,6	1,0
Bagaço de cana (4)	4460	2230	1880	50,0	1,0

- PCS_{bu} é o PCS em base úmida
- Valor médio de pelo menos 3 ensaios com $\pm 3\%$ de dispersão
- Porcentagem de hidrogênio utilizado para calcular o PCI, 6,5%

Os resultados encontrados para o bagaço estão de acordo com a literatura que indica um valor universal para o PCS em base seca de 4600 Kcal/Kg $\pm 2\%$ [24] e também encontramos no BEN o valor para o PCS em base úmida (50%) o valor de 2217 Kcal/Kg. A diferença que se pode observar na amostra 1 é devido ao teor de cinzas da amostra.

O poder calorífico do bagaço tem sido extensamente estudado e fórmulas foram sendo estabelecidas ao longo do tempo sem, contudo, apresentar grandes diferenças.

Das fórmulas estabelecidas pode-se destacar [24].

Fórmula de Hugot - $PCS = 4600 - 12s - 46w$

Fórmula de Pritzelwitz - $PCS = 4550 - 10s - 53w$

Fórmula de Hessey - $PCS = 4636 - 12,3s - 46,36w$

onde w = umidade do bagaço

s = 4% (teor de açúcar no bagaço)

As diferenças entre as fórmulas e valores medidos [25] são importantes apenas para valores de cinzas elevados.

A figura 17 mostra os valores do PCS encontrados através da bomba calorimétrica e do PCS encontrado pela fórmula de Hugot versus a porcentagem de umidade das amostras. As dimensões dos pontos dão as dispersões das medidas.

Pode-se observar que através da fórmula de Hugot é possível determinar o PCS para o bagaço de cana pois, realmente, não há diferenças significativas entre os valores medidos e calculados pela fórmula de Hugot.

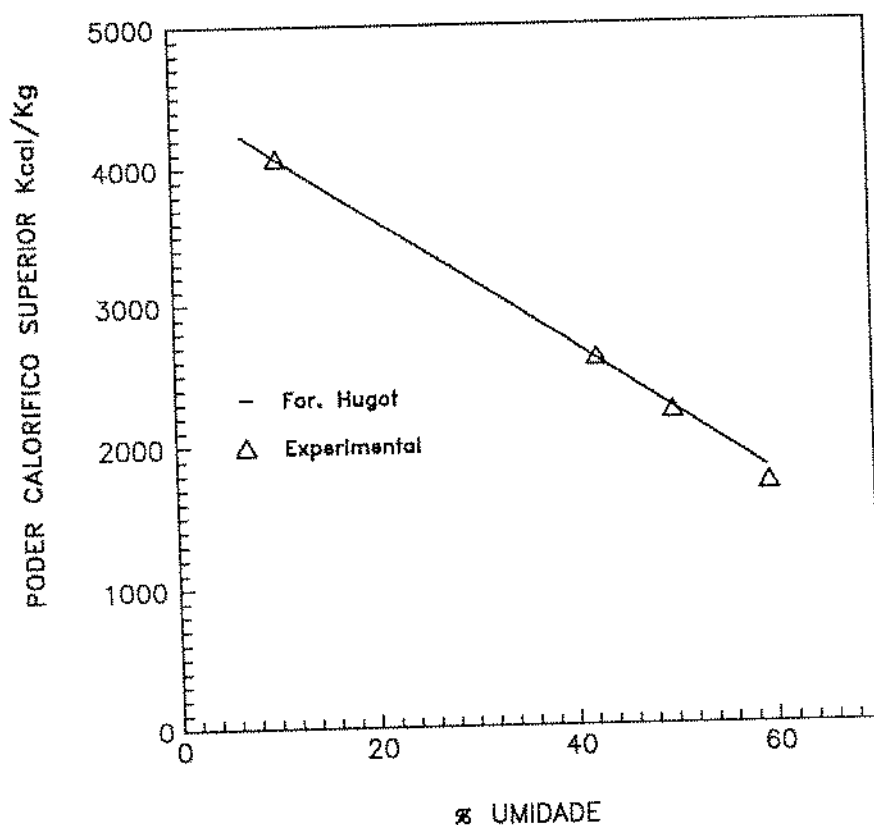


Figura 17. PCS para o bagaço de cana em função da % umidade

Coco de babaçu

O babaçu é uma planta da família das palmáceas, nativo da região Centro-Norte brasileira. É nos estados do Maranhão, Piauí, Goiás e Mato Grosso que se encontram as maiores ocorrências sendo que aproximadamente 2/3 se encontram no Maranhão. Na literatura menciona-se a existência de 10 a 40 bilhões de palmeiras [26], incluindo-se todas as espécies ocorrentes no Brasil, embora desconheça-se até o presente a existência de estudos rigorosos que objetivassem a avaliação do potencial nacional de babaçu. O consumo atual de babaçu restringe-se ao abastecimento do mercado interno e alguma exportação, tendo aplicações na alimentação humana (óleo), alimentação animal (torta-resíduo da prensagem da amêndoa) e insumo energético (óleo e casca do coco).

O babaçu é constituído por quatro partes, endocarpo 57%, mesocarpo 23%, epicarpo 11% e amêndoas 9%. A composição média da casca de babaçu integral (Epicarpo + Mesocarpo + Endocarpo) que representa cerca de 91% do peso do coco é composta de:

Carbono	44,2%
Hidrogênio	5,2%
Oxigênio	50,0%
Nitrogênio	0,5%
Enxôfre	0,1%

Neste trabalho foi estudado o conteúdo energético do endocarpo de babaçu e também do seu carvão vegetal.

O carvão vegetal é produzido através de um tratamento térmico em atmosfera restrita de ar, resultando na degradação térmica do material carbonoso. Esse processo é chamado de carbonização ou pirólise, sendo que os produtos do processo são: um resíduo sólido (carvão vegetal), líquidos condensáveis (alcatrões, etc.) e produtos gasosos.

Através de [27], amostras foram preparadas a várias temperaturas de carbonização e os resultados das análises realizadas são mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Resultados das análises para o coco de babaçu (Kcal/KG)

Coco de babaçu	PCS(s)	PCI	%H ₂ O	%cinzas
Coco de babaçu	4500	4140	6,5	2,0
Carvão (babaçu 300°C)	6520	6160	4,6	3,8
Carvão (babaçu 500°C)	7690	7209	5,4	5,9
Carvão (babaçu 700°C)	7120	--	--	5,1
Carvão (babaçu 900°C)	7340	--	--	7,9
Carvão (babaçu 2000°C)	7710	--	--	2,9

Os ensaios com endocarpo de babaçu natural foram feitos da mesma maneira que a madeira e o bagaço e, não apresentou nenhum problema de reprodutibilidade. Já as amostras de carvão vegetal (300 a 900°C), foi necessário realizar o ensaio com amostras em pedaços, pois a sua conformação em pastilhas é difícil e em pó parte da amostra era expulsa do cadinho, resultando em uma combustão incompleta. A amostra carbonizada a 2000°C ao contrário, necessitou que o ensaio fosse feito com amostra em pó, pois em pedaços ela não entrava em combustão.

Os resultados mostram que o PCS de um carvão vegetal depende de sua temperatura de carbonização. A figura 18 mostra o PCS em função da temperatura de tratamento térmico.

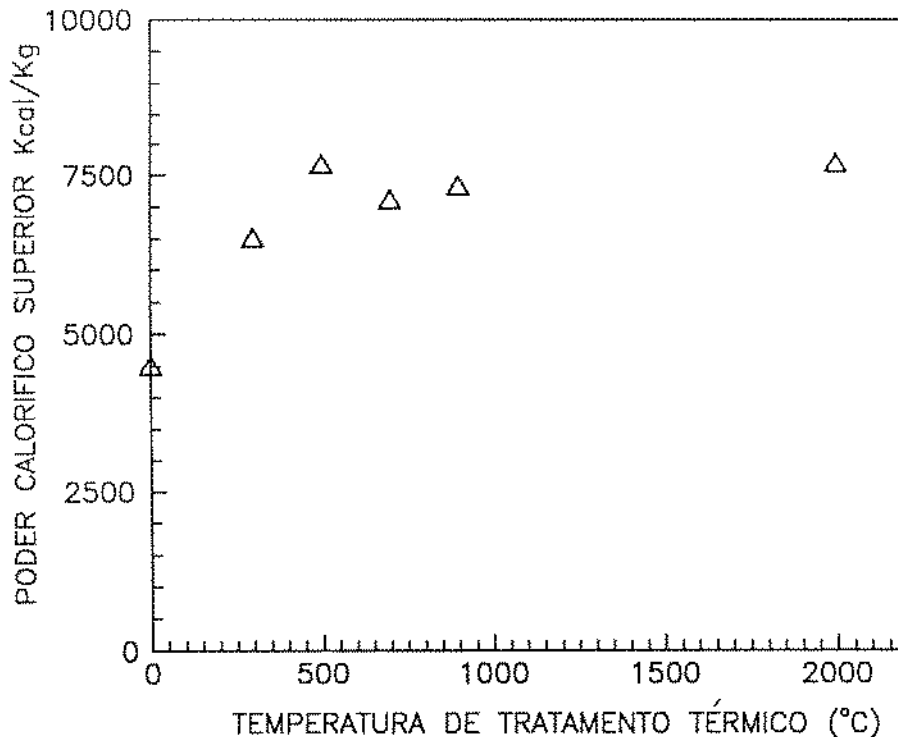


Figura 18. PCS em função da temperatura de carbonização

Pode-se observar que o carvão produzido a 500°C tem um PCS maior que os carvões produzidos a 300°C, a 700°C e a 900°C, enquanto que os carvões produzidos a 700°C e 900°C têm um PCS maior que o produzido a 300°C.

Este efeito da temperatura de carbonização no PCS também foi observado em ensaios de carvão vegetal de eucaliptus, através de bomba calorimétrica no CETEC-MG [28]. Observa-se que apesar de ser carvões de diferentes espécies, o PCS é maior em 500°C do que a 300 e 700°C.

Temperatura de Carbonização	Poder Calorífico Superior (Kcal/Kg)
300°C	7070
500°C	8147
700°C	7659

O aumento do PCS dos carvões obtidos a 300°C para aqueles obtidos a 500°C, pode ser entendido através da tabela 6 e da figura 19. O carvão produzido a 300°C retém ainda matéria volátil com baixo valor de calor de combustão (resinas, alcatrão, etc.) [28] enquanto que a 500°C, o carvão está enriquecido com maior teor de carbono e voláteis com maior teor de combustão. Já a diminuição do PCS dos carvões produzidos a 700°C mostra que nesta temperatura de carbonização, ele não possui mais os voláteis com alto teor de calor de combustão [28], pois ao passar da temperatura de 500°C para 700°C, boa parte destes voláteis saem diminuindo em média de 13% para 7,5% enquanto que o valor do teor de carbono praticamente não se altera. O aumento de 700°C para 900°C e 2000°C depende menos do

teor de voláteis e mais do teor de carbono que aumenta de 81% para 85% e 96% respectivamente.

Tabela 6. Resultados da análise imediata para o coco de babaçu

Coco de babaçu	%Voláteis	%Cinzas	Carbono Fixo
babaçu	79,8	2,0	18,2
300°C	34,5	3,8	61,7
500°C	12,7	5,9	81,4
700°C	7,8	5,1	87,1
900°C	6,2	7,9	85,9
2000°C	2,0	2,9	95,1

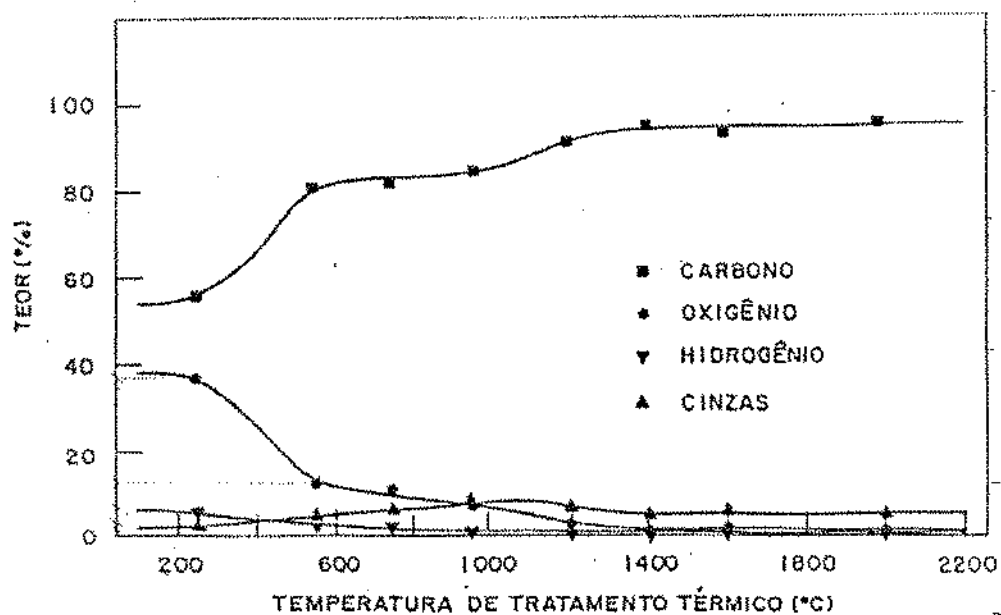


Figura 19. Porcentagem de C, H, O, e cinzas para o babaçu em função da temperatura de carbonização [27]

Resíduos Urbanos

O lixo urbano é qualquer resíduo que resulta da atividade diária do homem em sociedade. A composição típica do lixo varia de lugar para lugar. A tabela 7 mostra a composição do lixo de algumas cidades [30].

Tabela 7. Composição (%) típica do lixo em algumas cidades [29].

Componentes	Cidades			
	São Paulo	R.Janeiro	Manaus	Campinas
Matéria orgânica Putrescível	37,80	20,70	51,12	72,00
Papel e Papelão	29,60	33,70	29,01	18,96
Metal Ferroso	5,40	3,00	6,77	2,01
Trapo, couro, Borracha	2,20	3,60	3,45	2,09
Plástico fino grosso	9,00	3,10	2,83	3,63
Vidro, terra, Pedra	14,60	33,60	4,67	0,77
Madeira	0,80	1,10	2,10	—
Metais não Ferrosos	0,10	0,20	0,01	0,21
Diversos	0,50	1,00	0,04	0,33

A incineração é um dos processos básicos mais higiênico para o tratamento do lixo, tanto que todas as legislações do mundo recomendam tal procedimento para o lixo hospitalar, só que o lixo doméstico, se disposto inadequadamente também é um grande

transmissor de doenças, além do aspecto desolador que toneladas de lixo em terrenos baldios proporcionam. A incineração é uma maneira de esterilizar impossibilitando a vida de bactérias, micróbios ou vírus após a passagem pelo processo da queima a altas temperaturas. Em geral, a aplicação da incineração se justifica em regiões marcadas pelo adensamento populacional. O lixo do ponto de vista dos térmicos é um combustível que queima muito bem. Seu conteúdo energético foi estudado através da análise de várias amostras de lixo da região da grande São Paulo. Os resultados são mostrados na tabela 8.

Tabela 8. Resultados para as análises para o lixo urbano (Kcal/Kg)

Energético	PCS	PCI	PCS _{lc}	%H ₂ O	%cinzas
<i>Resíduos Urbanos</i>					
São Caetano (1)	3630	1700	5770	42,0	37,1
São Caetano (2)	4530	1500	5870	57,0	22,8
Santo André (1)	4660	1270	5680	63,0	18,0
Santo André (2)	4900	2020	5760	50,0	14,9
São Bernardo (1)	4500	1510	5880	56,0	23,5
São Bernardo (2)	4210	1150	5840	62,0	27,9

PCS_{lc} - Poder calorífico superior livre de cinzas

As amostras de lixo foram secas e moídas em um picador, com a finalidade de homogeneizar através da moagem (1 a 2 mm) e de produzir as pastilhas. As amostras de lixo não apresentaram problemas de ignição e combustão incompleta.

Pode-se dizer que o PCS das amostras analisadas estão entre 3600 Kcal/Kg a 5000 Kcal/Kg , o PCI entre 1100 a 1700 Kcal/Kg e a umidade entre 40 a 65%, e estes valores são comparáveis aos valores das lenhas e dos bagaços analisados, com a diferença de que no lixo a porcentagem de cinzas é bem mais alta (15 a 37%).

Nesta tabela, agrega-se o valor do PCS livre de cinzas (PCS_{lc}), sendo este valor praticamente o mesmo para todas as amostras analisadas, 5800 Kcal/Kg $\pm$ 2%, indicando que as amostras eram compostas de materiais combustíveis semelhantes.

A figura 20 mostra o PCS em função do teor de cinzas para as amostras de lixo da região da Grande São Paulo.

O valor alto de cinzas indica que um pré-tratamento dos resíduos é necessário visando melhorar as características do material a ser queimado (poder calorífico, homogeneização, etc). Embora existam caldeiras disponíveis no mercado que podem queimar o lixo tanto no estado bruto quanto pré-tratado [30], existem vantagens na separação dos produtos, pois estes possuem um valor econômico e podem ser comercializados (reciclagem).

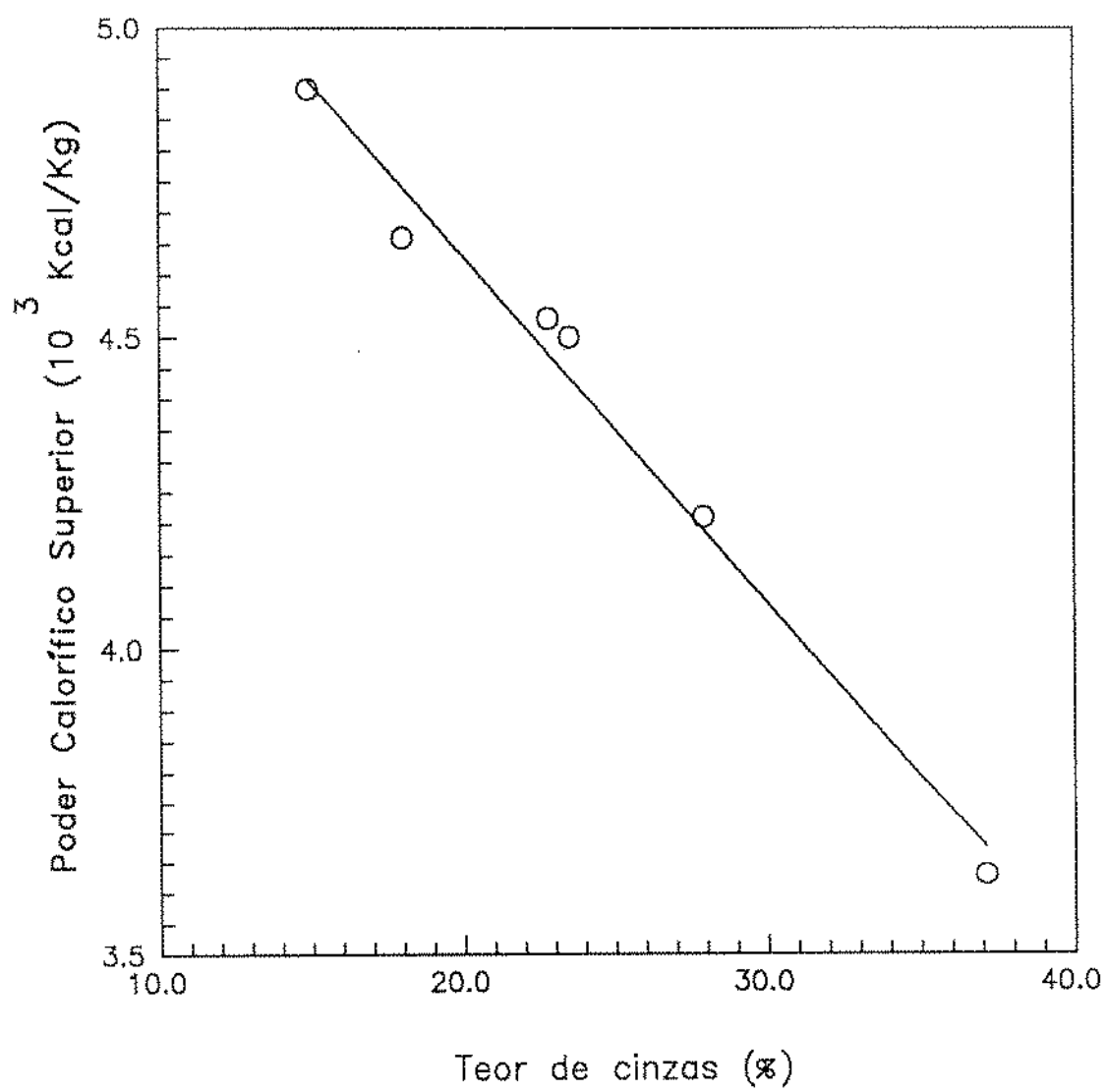


Figura 20. PCS do lixo em função da % cinzas

IV.b Combustíveis fósseis

Turfa

Turfa é uma mistura heterogênea de materiais orgânicos parcialmente decompostos; material lenhoso, arbustos, musgos e materiais inorgânicos que se acumulam em um ambiente saturado de água por um longo período de tempo, sendo considerada a fase inicial do processo de formação do carvão mineral.

A turfa tem sido há muitas décadas utilizada extensivamente na Irlanda, Finlândia e antiga União Soviética como fonte de combustível e matéria prima para as indústrias químicas e de fertilizantes. Outros países como a Alemanha, Suécia, Dinamarca e Holanda chegaram a utilizar a turfa como fonte energética, até aproximadamente 1960, quando substituíram por outros combustíveis fósseis.

A composição elementar de uma turfa energética é:

Carbono:	50,0% - 62,0%
Hidrogênio:	5,0% - 7,0%
Oxigênio:	30,0% - 38,0%
Nitrogênio:	0,5% - 1,7%
Enxôfre:	0,15% - 0,6%
Cinzas:	0,5% - 4,0%

Neste trabalho foi avaliado o conteúdo energético de duas amostras de turfa enviadas pelo Instituto Brasileiro do Café (IBC). Os resultados são mostrados na tabela 9.

Tabela 9. Resultados das análises para a turfa

Energético	PCS Kcal/Kg	%H ₂ O	%Cinzas
Turfa (50cm de prof.)	1730	70,4	55,4
Turfa (25cm de prof.)	1220	62,5	62,6

As amostras de turfa foram ensaiadas em pó e não apresentaram nenhum problema relevante no ensaio. As turfas analisadas foram extraídas de uma profundidade de 50cm e 25cm e seus resultados mostram que do ponto de vista de aproveitamento como insumo energético esta turfeira apresenta características muito desfavoráveis. O método de classificação de turfa como fonte energética reconhece apenas duas categorias de turfa: Turfa Combustível e Turfa não Combustível. Em 1979, O USDOE (U.S. Department of Energy) [31] definiu turfa combustível, como aquela que apresenta um PCS de no mínimo (4450 Kcal/Kg) e teor de cinzas máximo de 25%. Na Irlanda, uma definição semelhante considera turfa combustível aquela com PCS mínimo de (3170 Kcal/Kg), teor máximo de cinzas de 4% e umidade na faixa de 25% a 40%. No Brasil foi considerado pelo DNPM - (Departamento

Nacional de Produção Mineral) [32] em estudo nas turfeiras do nordeste brasileiro que a turfa energética é aquela com um PCS acima de 3500 Kcal/Kg e com teor de cinzas em base seca inferior a 35%. A turfa com teor de cinzas superior a 35% é considerada turfa agrícola.

Carvão mineral

O carvão mineral originou-se da decomposição de restos de árvores, de arbustos e outras formas vegetais vivas que floresceram em grandes pântanos e charcos, há muitos milhões de anos, durante prolongado período de clima úmido e tropical. O precursor do carvão é a turfa, sendo que a ação posterior do calor, da pressão e de outros agentes físicos, transformaram a turfa nas várias espécies de carvões que conhecemos atualmente. Devido aos vários graus de modificações neste processo, o carvão não pode ser considerado como uma substância uniforme.

O eixo destas transformações é o enriquecimento em carbono dos materiais, obviamente acompanhado da diminuição relativa de hidrogênio e principalmente de oxigênio.

A posição dos carvões brasileiros na série metamórfica é apresentada na figura 21 [33].

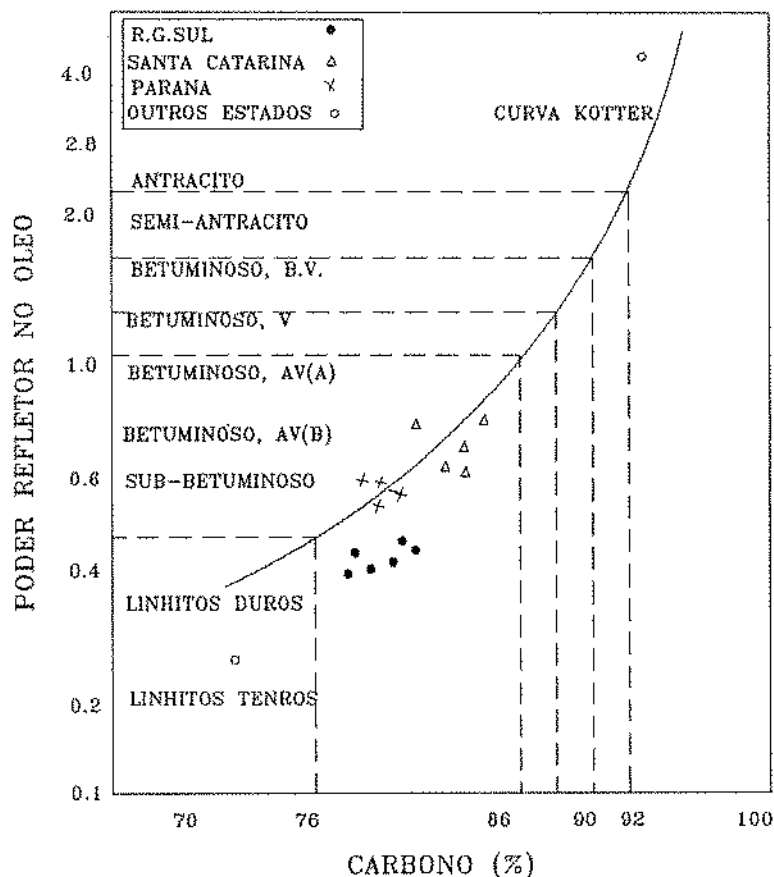


Figura 21 Posição dos carvões brasileiros na série metamórfica [33].

O carvão mineral é constituído de C, H, N, O, S e uma parte inorgânica constituída principalmente de óxidos de Si, Al, Fe, Ti, K, etc.

Neste trabalho usa-se amostras que foram preparadas na referência [34]. Elas são do carvão de Candiota (Rio Grande do Sul). Os resultados são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Resultados das análises para o carvão mineral

Análises	Carvão de candiota
Umidade	5 - 10%
Voláteis	20 - 24%
Cinzas	42 - 55%
Carbono	36 - 40%
Hidrogênio	0,5 - 1%
PCS	3070 - 4100 Kcal/Kg

Os ensaios para determinação do PCS do poder calorífico foram feitos em pó, sendo que não tivemos nenhum problema de ignição e combustão incompleta. O maior problema em determinar o PCS para o carvão é devido a sua heterogeneidade, resultando em uma dispersão bastante grande nos resultados.

Contudo os resultados para o carvão de Candiota se enquadram perfeitamente nas previsões que se podem estabelecer para a análise do carvão mineral. Segundo o Instituto Tecnológico do Rio Grande do Sul (ITERS) [35] o PCS para o carvão mineral pode variar de 2854 a 4563 Kcal/Kg e com um valor de cinzas variando entre 42,2 a 55,2%. O valor do PCI para o carvão mineral não foi calculado.

Óleo para caldeira

O óleo combustível é um produto obtido do refino do petróleo. Refinar é separar as frações desejadas, processá-las e industrializá-las em produtos comercializáveis. O rendimento do refino de petróleo depende do tipo de petróleo e da complexidade da refinaria. No caso da Petrobrás, os rendimentos médios obtidos em 1985 foram os seguintes:

aproveitamento de um barril de petróleo

Derivados	%
GLP	8,0
Gasolina (autos e aviação)	17,3
Nafta e solventes	11,3
Querozene (iluminação e aviação)	6,2
Óleo Diesel	32,0
Derivados diversos	3,0
Óleo lubrificante e parafinas	1,4
Óleo combustível	19,3
Asfalto	1,5

A utilização do óleo combustível como insumo energético na indústria visa a obtenção de energia térmica (calor para processos de transformação em fornos, caldeiras e aquecedores) ou energia mecânica e elétrica (vapor em caldeiras e geradores elétricos).

A composição elementar média do óleo combustível é:

C - 84,80%
H - 10,15%
S - 4,30%
outros - 0,75%

Para o estudo do conteúdo energético do óleo combustível foram analisadas 2 amostras de óleo para caldeira utilizados pela Pirelli S.A. Os são mostrados na tabela 11.

Tabela 11. Resultados das análises para o óleo combustível

Energético	PCS Ensaio Kcal/Kg			PCS	PCI
	1	2	3	valor médio	
Óleo tipo leve	10277	10073	10162	10170	9650
Óleo ultra viscoso	9823	9987	9977	9930	9450

As amostras analisadas não apresentaram nenhum problema experimental relevante, pelo contrário, apresentaram uma reprodutibilidade muito boa e é muito fácil testá-las pois não precisam de nenhum tipo de preparo prévio ao ensaio. Como pode-se observar na tabela 11 o poder calorífico do óleo combustível é da ordem de 10.000 Kcal/Kg, valor este, semelhante ao encontrado na literatura [3].

IV.c Resíduos urbanos de Vitória (ES)

Resíduos coletados na Usina de Lixo de Vitória com ensaios realizados pela UFES no Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico e Departamento de Física e Química.

O trabalho realizado na UFES [36] teve por objetivo analisar o potencial térmico dos resíduos da Usina de Lixo de Vitória. Em levantamentos recentes constatou-se que de 10 a 16% dos resíduos triados na usina correspondem a rejeitos constituídos de casca de coco, bagaço de cana, madeira e galhos de árvores e que sua disponibilidade chega a 160 toneladas/dia.

O consumo de lenha no estado do Espírito Santo pelo setor industrial atinge valores percentuais crescentes, que tem variado entre 10 a 30% relativamente ao consumo global de lenha. Entretanto seu uso vem se tornando cada vez mais difícil e oneroso, havendo inclusive um certo déficit deste combustível, que se acentua nas regiões metropolitanas pela necessidade de se obtê-la em regiões cada vez mais afastadas.

A contribuição do trabalho foi estudar o aproveitamento energético dos resíduos em substituição a parte da lenha consumida na Grande Vitória e ao mesmo tempo efetuar a reciclagem de uma parte importante do lixo triado na usina, que até então era enquadrado como rejeito.

Para esse estudo foram realizadas as análises imediata, elementar e poder calorífico, em amostras de coco, bagaço de

cana e madeira. Os ensaios de PCS e carbono e hidrogênio foram feitos nos equipamentos (calorímetro e analisador de C-H) desenvolvidos neste trabalho. Um resumo dos resultados são mostrados na tabela 12 e 13.

Tabela 12. Resultados da análise imediata para os resíduos de Vitória

Material	Umidade %	Voláteis %	Cinzas %	Carbono Fixo %
Coco	65± 8	75± 3	5,5± 0,5	19± 4
bagaço	43± 9	82± 3	4,0± 0,2	14± 3
Madeira	8± 2	83± 3	1,8± 0,5	15± 4

Tabela 13. Resultados da análise elementar para os resíduos de Vitória

Material	Carbono %	Hidrogênio %	Oxigênio %	PCS Kcal/Kg	PCI
Coco	46,4	4,3	44,0	4310	4090
bagaço	43,4	5,9	47,0	4250	3950
Madeira	49,4	5,7	43,0	4370	4080

As figuras 22, 23 e 24 mostram o PCI em função do teor da umidade para o coco, bagaço de cana e madeira.

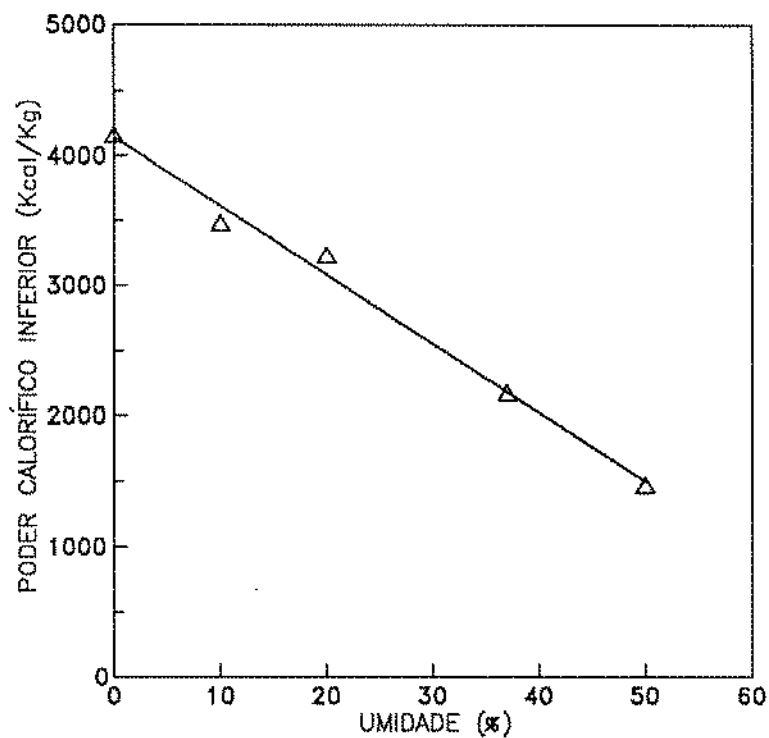


Figura 22. PCI da casca do coco em função da umidade

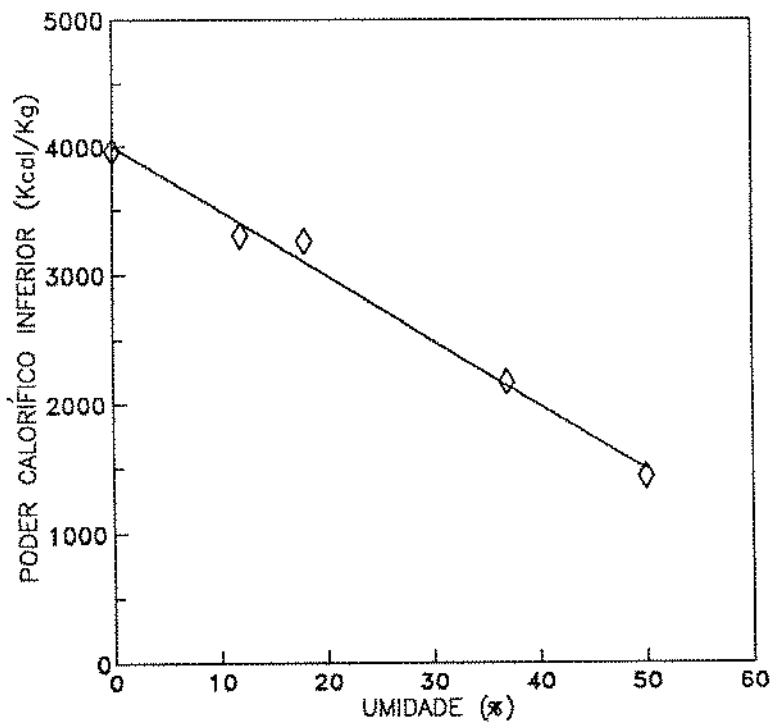


Figura 22. PCI do bagaço de cana em função da umidade

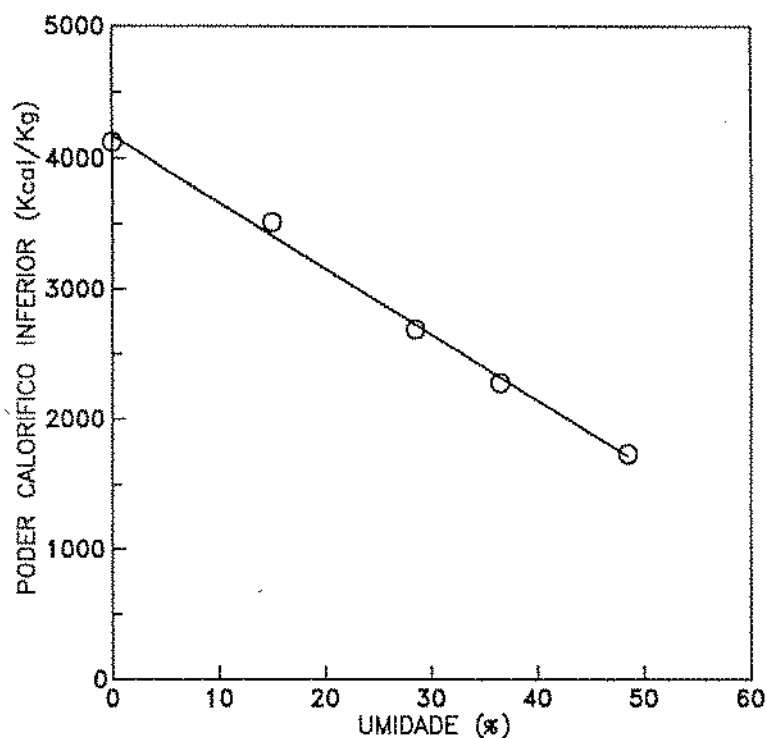


Figura 24. PCI da madeira em função da umidade

Os resultados encontrados mostraram um potencial bastante promissor para a utilização dos resíduos da usina, sendo que o maior inconveniente, como era de se esperar, está no alto teor de umidade desses materiais. Contudo, se esses resíduos passarem por uma pré-secagem e seu teor de umidade cair para próximo de 10%, (PCI na faixa de 3300 a 4000Kcal/Kg), a sua viabilidade de utilização fica evidente, sendo que, a substituição da lenha pelos resíduos equivalerá à substituição de 4,0 a 6,4 hectares e 16 a 24 hectares por mês de floresta energética em Vitória e na região da Grande Vitória respectivamente.

V. Conclusões

V.a Bomba Calorimétrica

V.b Analisador de Carbono-Hidrogênio

V.c Conteúdo Energético dos Combustíveis

V.a Bomba calorimétrica

Foi possível determinar, com um desempenho satisfatório, o conteúdo energético de combustíveis sólidos e líquidos de baixa volatilidade, através do calorímetro desenvolvido. Todos os sistemas tiveram um comportamento dentro da expectativa do projeto, sendo que cabe ressaltar dois aspectos: primeiro, o sistema de detecção de temperatura em substituição ao termômetro de mercúrio clássico se mostrou eficiente e foi capaz de otimizar o tempo de duração do ensaio e sua confiabilidade; segundo, a bomba calorimétrica, embora com um certo grau de dificuldade em sua confecção devido a muitos detalhes no projeto, não apresentou nenhum tipo de problema depois de todos os ensaios realizados.

A montagem do equipamento em "rack" também trouxe vantagens, deixando o calorímetro mais compacto e com mobilidade na sua utilização.

Quanto à expectativa de implementações de melhorias no projeto do equipamento, existem algumas medidas relativamente simples, que vão possibilitar melhorarias no desempenho do calorímetro e o conforto do operador.

O sensor de temperatura (termistor) ao invés de ser acoplado ao registrador potenciométrico, pode ser ligado a uma placa conversora (analógica digital) e a um display de cristal líquido, possibilitando através de um "software" adequado a leitura direta do PCS. Esse sistema pode ser executado a curto

prazo, pois já se dispõe de alguns elementos necessários para a sua confecção, além do "software" que já se encontra praticamente pronto para ser testado.

V.b Analisador de carbono-hidrogênio

O analisador de carbono-hidrogênio mostrou-se eficiente dentro dos objetivos do projeto, que foi a de analisar materiais combustíveis com alto teor de voláteis. Todas as modificações implementadas neste equipamento, em relação ao modelo tradicional da ASTM para determinação de materiais combustíveis com baixo teor de voláteis (carvão, coque), tiveram um comportamento satisfatório, já que foi possível resolver o problema de vazamento dos gases através das junções de vidro ou quartzo, devido a um aumento de pressão na linha provocado pela expulsão dos voláteis.

A instalação do analisador de C-H em "rack" também permitiu uma maior compactação e mobilidade ao equipamento, sendo que algumas modificações podem otimizar sua utilização.

A substituição do cilindro de gás de capacidade de 1 m³ para um de maior capacidade é essencial, pois com as vazões utilizadas o mesmo é consumido muito rapidamente.

A instalação de um controlador de temperatura na linha aquecida (entre reator e tubos de absorção) permitirá um maior controle nos produtos da combustão, evitando uma possível

condensação da água. Outra melhoria que se pode fazer no equipamento é detectar os produtos da combustão utilizando detectores (condutividade térmica ou infra-vermelho) eliminando-se, com isso, os tubos de absorção. Isso traria um grande avanço na confiabilidade e operacionalidade do equipamento. Não é uma modificação muito simples, pois os custos envolvidos são altos.

V.c Conteúdo energético dos combustíveis

Foi possível, com o desenvolvimento do calorímetro, determinar o conteúdo energético de vários combustíveis e observar a influência da umidade, cinzas e temperatura de tratamento térmico no poder calorífico destes combustíveis. Pode-se dizer que todos eles, com excessão da turfa analisada, possuem poderes caloríficos que estão dentro dos limites de combustibilidade contudo, quando estuda-se a utilização de um combustível, além dos ensaios preliminares de caracterização do material, que vão dizer se ele tem condições de uso ou não, existem outros aspectos que necessitam ser considerados: o aspecto técnico, o econômico e o político.

O fator econômico é decisivo no grau de utilização de um determinado combustível, tanto que esta foi a razão fundamental para a madeira deixar de ser a fonte principal de energia no mundo, pois o consumidor teve alternativas energéticas mais

baratas e de uso mais simples e imediato, seja em petróleo, gás natural, energia hidráulica, etc. Hoje, de certo modo, embora o fator econômico seja determinante nas decisões, outros fatores ganharam importância principalmente depois das crises energéticas na década de setenta. A sociedade tem hoje, devido a uma série de fatores, uma conscientização maior dos problemas ecológicos e também sabe que não pode ter uma dependência muito acentuada de um único suprimento energético. É necessário ter em mente que o uso racional dos combustíveis é o melhor caminho a se adotar. Não existe um combustível "mágico" que resolverá todos os problemas no país. O uso de soluções regionalizadas e diversificadas, com o aproveitamento integrado de todas as fontes possíveis, possibilitará com certeza atender a todos os fatores, econômicos, ecológicos, além de em muitos casos propiciar uma independência externa em relação aos suprimentos energéticos.

A possibilidade de utilização energética dos resíduos (agrícolas, florestais e urbanos) apresenta uma série de vantagens nestes aspectos, como por exemplo:

- ser um combustível nacional de baixo custo, por ser um subproduto da agroindústria ou resíduos urbanos.
- ser produzido em diversos pontos do território nacional, diminuindo conseqüentemente o transporte entre a origem e o ponto de consumo.
- se beneficiado, pode ser estocado por longos períodos, atravessando as entre safras.

- o conteúdo energético dos vários resíduos analisados são similares aos da lenha e, tecnicamente, a possibilidade de sua utilização é uma realidade [6,7,8,25,30].

A análise do aspecto político é muito importante, na medida em que as decisões de utilização de um determinado combustível influenciarão direta ou indiretamente outros setores. É tarefa de quem faz a política energética examinar todas as opções e criar as condições institucionais que permitam o melhor uso possível de um novo recurso energético.

Referências Bibliográficas

- 1) GUEDES COELHO, A., *Perspectivas da Produção de Óleo e Gás e do Suprimento de Derivados no Brasil*, Palestra proferida pelo Presidente da Petrobras, Agosto, 1988.
- 2) Hall, D.O. et al. *Resources and Wourd Development: Assessment of Renewable and Nonreneable Energy Resources*, eds. D.J. Maclaren and B.J. Skmner, 1987, p. 484-506.
- 3) BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, Ministério da Infra-Estrutura, 1990.
- 4) AIDAR, J.L., *O Brasil tem Energia para Crescer ?*, Revista Politécnica, Ed. USP, pp. 13-21, 1990.
- 5) CHRISTODOULOU, D., *Gás Natural - O Novo Componente da Matriz Energética Brasileira*, *Energia*, VIII, 43/44, Mai/Ago, pp. 12-18, 1986.
- 6) MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, *Proposta de Utilização Energética de Florestas e Resíduos Agrícolas*, Coordenadoria de Agroenergia - CAERG, Org. Ricardo Pereira Soares, 1984.

- 7) DÉFÈCHE, J., *Os Resíduos Urbanos: um Combustível*, Energia, VI, 35, pp. 19-26, Nov/Dez, 1984.
- 8) PEQUENAS TERMELÉTRICAS A BIOMASSA, UM MERCADO IMPORTANTE, Revista São Paulo Energia, CESP/CPFL/ELETROPAULO, Ano I, Número 7, pág. 23, Agosto, 1984.
- 9) Goldemberg, J., Johansson, T.B., Reddy, A.K.N. and Williams, R.H., *Energia para o Desenvolvimento*, Ed. T.A. Queirós, pp. 60, 1988.
- 10) GATENS, J., *As Necessidades de Análise do Carvão*, Exposição de Equipamento de Mineração, United States Center, São Paulo, pp. 31-33, Novembro, 1977.
- 11) GOMIDE, R., *Estequiometria Industrial*, "PODER CALORÍFICO DOS COMBUSTÍVEIS", Editora da USP, pp. 228-231, 1968.
- 12) *Combustion Calorimetry*, Experimental Chemical Thermodynamics Vol. 1, Ed. by SUNNER, S. and MÅNSSON, M. Chemical Center, Lund University, Sweden, Pergamon Press, Int. Union of Pure and Applied Chemistry, 1979.
- 13) SIMONI, J. de A., *Projeto, Construção e Utilização de um Calorímetro Isotérmico de Labirinto*, Tese de Doutorado, IQ/UNICAMP, 1984.

- 14) REID, D.S., *Differential Microcalorimeters*, J.Phys.E.: Scientific Inst., 9, pp. 601-608, 1976.
- 15) OLIVEIRA, W.A. de, *O Uso de Termistores na Instrumentação Química*, Química Nova, pp. 5-9, Outubro, 1978.
- 16) NORMA ASTM - American Society for Testing Materials, D 3286, *Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Isoperibol Bom Calorimeter*, 1985.
- 17) ABNT, *Determinação do Poder Calorífico Superior, a Volume Constante, do Carvão, pelo Método da Bomba Calorimétrica*, MB-51 R, 1945.
- 18) BITTENCOURT, B.C. e NAHUYS, J., *Metodologia para Estudo e Análise de Carvão Brasileiro*, Instituto Tecnológico do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Boletim n° 52, 1970.
- 19) SALZBERG, MORROW, COHEN and GREEN, *Calorimetry, Physical Chemistry, A Modern Laboratory Course*, 7, pp. 64-74.
- 20) NORMA ASTM - American Society for Testing Materials, D 3178, *Standard Test Methods for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke*, 1984.

- 21) Brito, J.O. *Biomassa florestal como recurso energético:*
Palestra proferida no Laboratório de Combustíveis
Alternativos - LCA, Instituto de Física /UNICAMP, 1989.
- 22) PETROBRAS. Departamento Industrial. Divisão de Fontes
Energéticas Alternativas. *Dados Técnicos de Biomassas,*
1982. Exemplar nº 29.
- 23) BRITO, J.O., *Uso Energético da Madeira,* Curso de Engenharia
Florestal - ESALQ - USP - Piracicaba - S.P. (Palestra
proferida no Laboratório Combustíveis Alternativos - LCA,
Instituto de Física/UNICAMP, 1989).
- 24) Hugot, E. *Manual da Engenharia Açucareira,* ed. Mestre Jou,
Vol. II, 1977.
- 25) SEMINÁRIO SOBRE BAGAÇO DE CANA, Centro de Tecnologia
COPERSUCAR, Assessoria da Diretoria, Piracicaba/SP,
07 de Fevereiro de 1983.
- 26) COMPANHIA HIDRO ELÉTRICA DO SÃO FRANCISCO (CHESF), *Babaçu,*
Fontes Energéticas Brasileiras - Inventário/Tecnologia,
Minas Gerais, Volume I, 1987.

- 27) EMMERICH, F.G., *Modelo Granular, Percolação-Resistividade, RSE e Módulo de Elasticidade de Materiais Carbonosos: Aplicação ao Endocarpo de Babaçu Tratado Termicamente*, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, 1987.
- 28) MENDES, M.G.; GOMES, P.A. e OLIVEIRA, J.B. de, *Propriedades e Controle de Qualidade do Carvão Vegetal*, Série de Publicações Técnicas: Produção e Utilização de Carvão Vegetal, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, pp. 75-89, Belo Horizonte, 1982.
- 29) SPÓSITO, E.S. e ROCHA, D.F., *Potencialidades Energéticas do Espírito Santo*, Espírito Santo Centrais Elétricas S.A. (ESCELSA), Programa de Implementação do Modelo Energético Brasileiro - PIMEB, Vitória, Dezembro, 1986.
- 30) CANOVA, A., *Aproveitamento do Lixo para a Geração de Energia*, Energia, II, 9, pp. 29-37, Jul/Ago, 1980.
- 31) Secretária da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, São Paulo, *Pró-Minério: Levantamento de Tecnologias de produção e processamento de turfa para fins energéticos*, 1981.

- 32) REINHARD LENZ, G., *Turfa - Métodos de Lavra e Opções para Uso no Nordeste Brasileiro*, Rev. Bras. de Geociências, 14, 2, pp. 111-119, Junho, 1984.
- 33) Villas Bôas, R.C. *Beneficiamento do Carvão*, Energia, IV, 19, março/abril, p. 44-48, 1982.
- 34) CENCIG, M.O., *Hidropirólise Rápida (HPR) do Carvão Mineral de Candiota*, Tese de Doutorado, IQ/UNICAMP, 1989.
- 35) NAHUYS, J. e CÂMARA, M.R.S., *Carvão de Candiota: Suas Características Químicas e Petrográficas*, Instituto Tecnológico do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Boletim nº 59, 1972.
- 36) Lyrio, A.A., Dalvi, E.A. e Emmerich, F.G., *Aproveitamento Energético de Materiais de Lixo Urbano Triados na Usina de Lixo de Vitória*, IV Encontro Nacional de Ciências e Térmicas e I Simpósio de Engenharia Térmica, Dez. 1992.