



Universidade Estadual de Campinas UNICAMP

Faculdade de Engenharia Mecânica Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos IM338-Tecnologia da Gaseificação

Conteúdo do 2º Capítulo

2	<i>Caracterização da Biomassa</i>	1
2.1	Introdução	1
2.2	Métodos	1
2.2.1	Granulometria	1
2.2.2	Análise Imediata	4
2.2.3	Análise Elementar	5
2.2.4	Poder Calorífico	5
2.3	Resultados	6
2.4	Procedimentos	10
2.4.1	Análise Imediata - Método ASTM (D-3172 até D-3175)	10
2.4.2	Medidas de Poder Calorífico de Combustível em Bomba Calorimétrica	11
2.4.2.1	Objetivo	11
2.4.2.2	Teoria	11
2.4.2.3	Equipamento	11
2.4.2.4	Materiais	11
2.4.2.5	Padronização	12
2.4.2.6	Procedimento	13
2.4.2.7	Cálculos	16
2.4.2.8	Apresentação dos Resultados	17
2.4.2.9	Referências Bibliográficas	18
	<i>Apêndice A: Procedimentos</i>	21
A.1	Instalação	21
A.2	Bomba de Oxigênio	21
A.3	Recipiente da Bomba	21
A.4	Banho Externo	21
A.5	Termômetros	22
A.6	Acessórios dos Termômetros	22

A.7	Controlador de Tempo	22
A.8	Suporte das Amostras	22
A.9	Fio de Ignição	22
A.10	Circuito de Ignição	22
A.11	Dispositivo de Purificação do Oxigênio	23
<i>Apêndice B: Correções</i>		24
B.1	Correções Termométricas	24
B.2	Correções Termoquímicas	24
B.2.1	Calor de Formação do Ácido Nítrico (e_2)	24
B.2.2	Calor de Formação do Ácido Sulfúrico (e_2)	24
B.2.3	Poder Calorífico do Fio de Ignição	25
<i>Apêndice C: Fundamentos da Análise Titulométrica</i>		26
C.1	Introdução	26
C.2	Técnica da Titulação Volumétrica	26
<i>Apêndice D: Normas de Trabalho e Segurança em Laboratório</i>		29

2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

2.1 INTRODUÇÃO

A maior ênfase dada à utilização de combustíveis provenientes da biomassa, por motivos ambientais (conversão de biomassa em produtos energéticos com impacto ambiental aceitável) ou econômicos (alternativa aos combustíveis fósseis), exige um maior cuidado em relação à caracterização da biomassa.

A caracterização da biomassa deve ser baseada em sua utilização, fornecendo informações sobre as propriedades determinantes, particulares a cada aplicação. O projeto de sistemas específicos para utilização de biomassa com fins energéticos requer um pleno conhecimento das propriedades físicas e químicas do biocombustível.

Encontram-se na literatura informações sobre propriedades relevantes para processos termoquímicos ou biológicos de conversão, fornecendo caracterização de vários combustíveis de interesse. Mas deve-se ressaltar a necessidade de um estudo específico a cada aplicação, devido à grande variedade de informações e/ou necessidade de mais detalhes.

2.2 MÉTODOS

Estudos sobre conversão termoquímica de energia necessitam basicamente de quatro classes de informações:

2.2.1 GRANULOMETRIA

A granulometria fornece as frações em peso de cada dimensão característica que compõe a biomassa. Esta informação é importante para o dimensionamento do alimentador e da velocidade superficial do gás.

A granulometria fornece as frações em peso de cada dimensão característica que compõe a biomassa. Esta informação é importante para o dimensionamento do alimentador e da velocidade superficial do gás.

A análise granulométrica da amostra de partículas sólidas é obtida classicamente através da utilização de um conjunto de peneiras padronizadas (Perry e Green, 1984, p. 21-13). Os resultados da peneiração de uma areia empregada em construção civil encontram-se reunidos na tabela 2.1 e deles resulta a distribuição acumulativa de tamanhos apresentada na figura 2.1. X representa a fração em massa das partículas menores que a dimensão característica assinalada, no caso a abertura da malha de uma peneira, $D_{\#}$.

Tabela 2.1 - Análise de peneira (areia)

Sistema Tyler (nº)	Abertura $D_{\#}$	Massa retida m (g)	Fração em massa retida ΔX	Fração em massa $<D_{\#}, X$
+ 8	2,380	10,5	0,026	0,974
- 8+ 10	1,680	21,9	0,053	0,921
- 10+ 14	1,190	34,5	0,084	0,837
- 14+ 20	0,841	61,6	0,150	0,687
- 20+ 28	0,595	70,5	0,172	0,515
- 28+ 35	0,420	77,5	0,189	0,326
- 35+ 48	0,297	5,45	0,111	0,215
- 48+ 65	0,210	42,1	0,103	0,112
- 65+ 100	0,149	30,3	0,074	0,038
- 100+ 150	0,105	8,9	0,022	0,016
- 150+ 200	0,074	4,1	0,010	0,006
- 200		2,7	0,007	-0,001

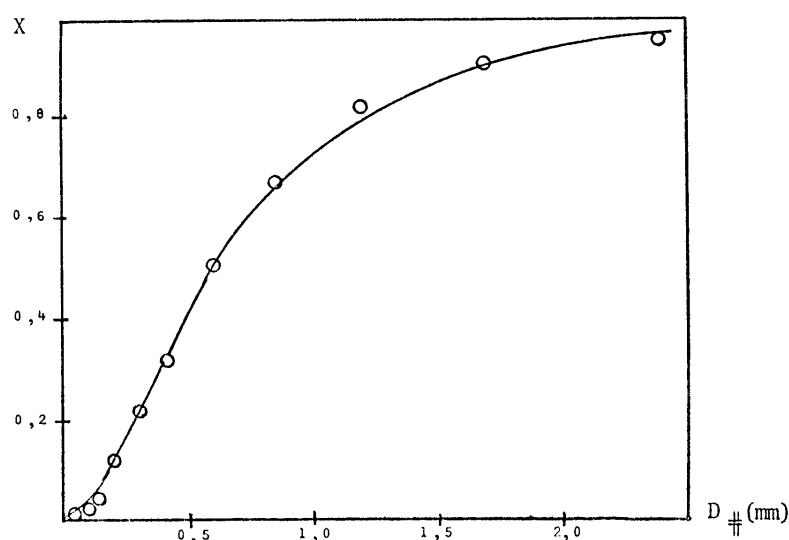


Figura 2.1 - Distribuição acumulativa de tamanhos (areia, tab.1)

A peneiração tradicional é desaconselhada, por falta de precisão, na análise granulométrica de partículas menores que cerca de $70 \mu\text{m}$). Neste caso recomenda-se vivamente o emprego da Pipeta de Andreasen (Allen, 1981, p. 270) que conduz de um modo simples, confiável e um pouco oneroso à distribuição de tamanhos expressa em termos do diâmetro da esfera que tem a mesma velocidade terminal que a partícula no movimento (lento) (regime de Stokes): D_{st} (diâmetro de Stokes). A caracterização do “diâmetro” através de seu comportamento dinâmico é particularmente interessante no estudo do sedimentador, câmara de poeira, ciclone, centrífuga e no precipitador eletrostático. o esquema indicado na figura 2.2 permite estabelecer a relação entre a concentração de suspensão medida num dado tempo e posição da proveta e a fração em massa das partículas de diâmetro menor que D_{st} , X :

$$X(D_{st}) = \frac{c(t)}{c(0)}$$

onde

$$D_{st} = \left[\frac{18\mu v_t}{g(\rho_s - \rho)} \right]^{1/2}$$

Onde: μ = Viscosidade de fluido
 v_t = L/t a velocidade terminal da partícula que cruza o plano de referência da proveta no tempo t
 g = Intensidade do campo gravitacional
 ρ = Densidade do fluido
 ρ_s = Densidade da partícula

A técnica pode ser aplicada na faixa aproximada de $3 < D_{st} < 70 \mu m$.

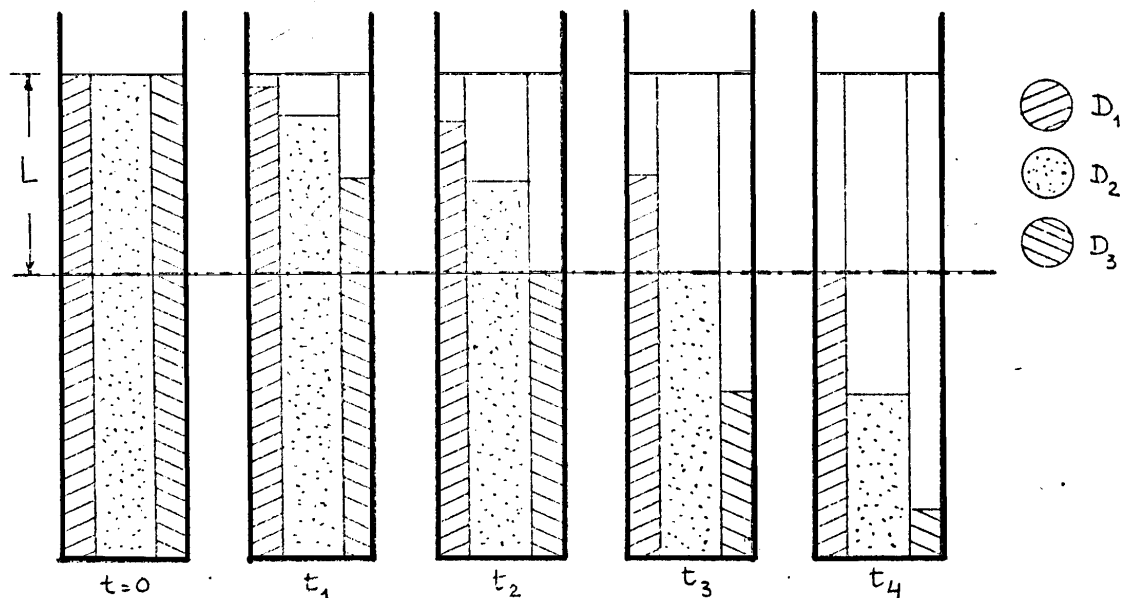


Figura 2.2 - Esquema de funcionamento da Pipeta de Andreasen

O número significativo de dados experimentais sobre a dinâmica da partícula faz do diâmetro da esfera de igual volume, D_p , a dimensão característica desta partícula. No caso em que as partículas são “contáveis” D_p pode ser determinado por técnica picnométrica; em caso contrário, isto é, para partículas pequenas, a análise granulométrica deve ser feita com o auxílio de um equipamento dispendioso e de difícil operação, o Contador Coulter (Allen, 1981 p. 392).

É de grande utilidade estabelecer a relação entre os três “diâmetros” estudados, quais sejam $D_{\#}$, D_{st} e D_p ; a tarefa é relativamente simples quando a partícula tem uma forma geométrica definida como um grão de soja (costuma-se associar ao diâmetro de peneira a segunda maior dimensão da partícula).

Para partículas com um “Certo grau de uniformidade” (partículas isométricas?) pode-se considerar que

$$\frac{D_{St}}{D_p} = \left[0,843 \log_{10} \frac{\phi}{0,0065} \right]^{1/2} \quad (3)$$

e, de modo mais amplo,

$$\frac{D}{D_p} = K \quad (4)$$

Onde: ϕ = Esfericidade, fator que depende da forma da partícula (Pettyjohn e Chistiansen, 1948)

K = Outro fator de forma (Massarani, 1986)

MATERIAL	K
Areia rolada	$0,97 \pm 0,07$
Carvão (Leão)	$0,97 \pm 0,03$
Itabirito	$0,90 \pm 0,07$

Para fins computacionais torna-se conveniente a representação da análise granulométrica através de um modelo de distribuição. entre estes, os modelos a 2 parâmetros de Gates-Gaudin-Shumann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Log-Normal (LN), apresentados na tabela 2.12, descrevem satisfatoriamente a maioria dos casos de interesse tecnológico (Carneiro, 1981). Por exemplo, a distribuição LN é a que melhor representa a análise granulométrica da tabela 2.1.

$$X = [1 + \text{erf}(Z)]/2$$

$$Z = \ln((D_{\#} \setminus D_{\#50}) \setminus \sqrt{2 \ln \sigma})$$

$$D_{\#50} = 0,59 \text{ mm} \quad \text{e} \quad \sigma = 2,12$$

2.2.2 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata fornece as frações em peso de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo de uma amostra de biomassa. São utilizadas as normas ASTM para análise imediata de carvão e coque (D-3172[72] até D-3175[75]) ou as normas ASTM D 1102 e ASTM E 870 a E 872.

A análise de umidade é feita antes que qualquer outra análise, e é determinada pelo método do forno de secagem (ASTM D-3173[73]). Neste método as amostras são secas em um forno com circulação natural de ar à uma temperatura entre 104°C e 110°C até não ocorrer mais variação de peso. O tempo de secagem varia de algumas horas para amostras finas até 48 horas para pedaços de madeira e frutas.

A quantidade de cinzas é determinada aquecendo-se a amostra a 750°C por duas horas ou para amostras mais sensíveis a 600°C, segundo a norma ASTM D-3174[74].

A fração de voláteis é determinada aquecendo-se a amostra em um cadinho coberto, por 6 minutos a 950°C, segundo a norma ASTM D-3175[75].

O carbono fixo é determinado por diferença.

2.2.3 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar fornece as frações em peso dos elementos constituintes da biomassa. Os principais elementos são carbono, oxigênio e hidrogênio. As concentrações de nitrogênio, enxofre e cloro também são levantadas.

As análises elementares para carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e cloro são determinadas a partir da norma ASTM D-3176[76] e ASTM E 777, E 775 e E 778. A fração de oxigênio é determinada por diferença.

Como resultado da análise elementar permanece um resíduo que também é considerado, primeiramente como cinzas. Raramente a porção deste resíduo se iguala à concentração de cinzas determinada pela análise imediata, devido a pequenos erros de diferença de técnicas, de qualquer modo, uma amostra com alto teor de cinzas possui um correspondente alto teor de resíduos[79].

2.2.4 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico pode ser determinado utilizando-se a técnica da bomba calorimétrica (D-2015[77]). A bomba calorimétrica é utilizada para medir o calor liberado pela combustão do biocombustível com oxigênio. Todas as amostras devem passar por uma peneira malha 60 (250µm), e são queimadas em oxigênio puro a uma pressão de 3000 kPa [75].

Esta técnica determina o poder calorífico superior a volume constante, que pode ser convertido para poder calorífico inferior por métodos analíticos.

Em alguns casos, o conhecimento de uma propriedade pode ser útil na estimativa de outras propriedades. Modelos de correlação foram desenvolvidos com o propósito de estimar o poder calorífico superior quando o combustível não foi completamente caracterizado.

A fim de se estimar o poder calorífico, relações deste com teor de cinzas e concentração de carbono tem sido desenvolvidas [79]. A utilização de modelos de correlação deve ser restringida a estimativas preliminares, não devendo substituir análises mais detalhadas.

Um extenso trabalho de caracterização foi realizado por Jenkins e Ebeling [78,79,80], na Universidade da Califórnia. Foram caracterizados 62 tipos de biomassas, com análises imediata e elementar e poder calorífico. Não é comentado se há dispersão dos resultados para uma mesma biomassa. Foram criados modelos de correlação para obtenção do poder calorífico superior a partir das análises imediata e elementar da biomassa.

Visando estudos sobre secagem, as propriedades físicas e químicas da borra de café foram obtidas por Silva *et al* [81], na UNICAMP. A borra de café era proveniente da fábrica de café solúvel da Nestlé, de São Paulo.

Além destas quatro classes de propriedades, outras análises podem ser feitas, caso haja carência de alguma informação (densidade, porosidade, temperatura de fusão das cinzas etc.).

2.3 RESULTADOS

Na tabela 2.2 são apresentados os dados de análise elementar utilizados nos cálculos.

Os dados da análise imediata e da análise química elementar para bagaço de cana, casca de arroz, serragem (*Eucalyptus Grandis*) e borra de café obtido na literatura são apresentados nas tabelas 2.3 e 2.4.

Na tabela 2.5 encontram-se dados de poder calorífico.

Na tabela 2.6 estão os dados obtidos em nosso laboratório para análise imediata. Na tabela 2.7 encontramos informações sobre as cinzas do bagaço de cana e da casca de arroz. Uma característica relevante observada nesta tabela, é o alto conteúdo de cinzas para casca de arroz. Neste caso, deve se evitar temperaturas de operação superiores à temperatura de fusão das cinzas durante a gaseificação, para evitar o colapso do leito fluidizado, como observado por Salour *et al* [82].

Previamente aos experimentos, realizou-se a análise granulométrica da biomassa utilizada. Os resultados são mostrados na figura 2.3. Os experimentos de volatilização foram realizados somente para as frações de maior tamanho para diminuir o efeito da elutriação.

Tabela 2.2 - Composição elementar média para cálculos.

Biomassa	Ref.	Componente % base seca (b.s.)						Cinzas
		C	H	O	N	S	Cl	
Casca de arroz	[79]	41,0	4,3	35,9	0,5			18,3
Borra de café	[81]	57,9	7,1	29,9	2,4			2,7
Bagaço de cana	[79]	44,8	5,4	39,5	0,4		0,1	9,8
Serragem	[79]	48,9	5,8	43,3	0,3	0,1		1,6

Tabela 2.3 - Análise imediata, base seca.

Biomassa	Ref.	%Voláteis	%Cinzas	%C fixo
Bagaço de cana	[79]	73,8	11,3	15,0
	[80]	82,0	3,0	15,0
Casca de arroz	[79]	65,5	17,9	16,7
	[79]	69,3	13,4	17,3
Serragem	[79]	81,6	1,1	17,3

Tabela 2.4 - Análise elementar.

Biomassa	Ref.	% C	% O	% H	% N	% S	% Cl	% Res.	obs.
Casca de arroz	[79]	41,0	35,9	4,3	0,4	0,0	0,1	18,3	base seca
	[83]	38,5	39,8	5,7	0,5	0,0		15,5	
	[82]	39,3	37,1	4,9	0,5	0,1	0,2	18,0	
Borra de café	[81]	59,5	30,7	7,3	2,5				base seca
	[84]	56,2	34,1	7,1	2,4	0,2			sem cinzas
Bagaço cana	[79]	44,8	39,6	5,3	0,4		0,1	9,8	base seca
Serragem	[79]	48,3	45,1	5,9	0,2		0,1	0,4	base seca

Tabela 2.5 - Poder calorífico (MJ/kg, base seca).

Biomassa	Ref.	PCS	PCI	Desvio
Casca de arroz	[12]	16,1	15,3	
	[82]	15,7		
	(*)	15,6	13,0	0,2
Bagaço cana	[12]	17,3	16,2	
	[79]	19,1	17,9	
	(*)	16,7	14,4	0,3
Borra de café	[81]	26,9	25,2	
	[84]	24,3		
	(*)	21,8	19,1	0,5
Serragem	(*)	18,0	14,3	0,7

(*) Análise feita no Laboratório de Combustíveis do DETF - FEM - UNICAMP.

Tabela 2.6. Análise imediata, medida como alimentada ao reator (*).

Biomassa	Carbono fixo % b.s.	Voláteis % b.s.	Cinzas % b.s.	Umidade % b.u
Casca de arroz	12,0	72,2	15,8	10,0
Bagaço de cana	9,2	86,4	4,4	6,4
Borra de café	13,9	83,5	2,6	5,7
Serragem	15,2	84,2	0,6	12,9

(*) Análise feita no Laboratório de Combustíveis do DETF - FEM - UNICAMP.

Tabela 2.7. Características das cinzas do bagaço de cana e da casca de arroz.

Bagaço de cana [40]	
Elemento Químico	Percentual
Alumínio em Al_2O_3	2,0
Cálcio em CaO	6,0
Ferro em Fe_2O_3	3,1
Magnésio em MgO	6,0
Potássio em K_2O	24,0
Silício em SiO_2	54,0
Sódio em Na_2O	0,3
Casca de arroz [82]	
Elemento Químico	Percentual
Titânio em TiO_2	0,1
Alumínio em Al_2O_3	1,4
Cálcio em CaO	2,7
Ferro em Fe_3O_3	0,5
Magnésio em MgO	4,3
Potássio em K_3O	8,9
Silício em SiO_3	76,7
Sódio em Na_3O	4,1
Fósforo em P_3O_5	0,4
Porcentagem de cinzas	12,3
Temperatura de fusão (IDT)	909 °C

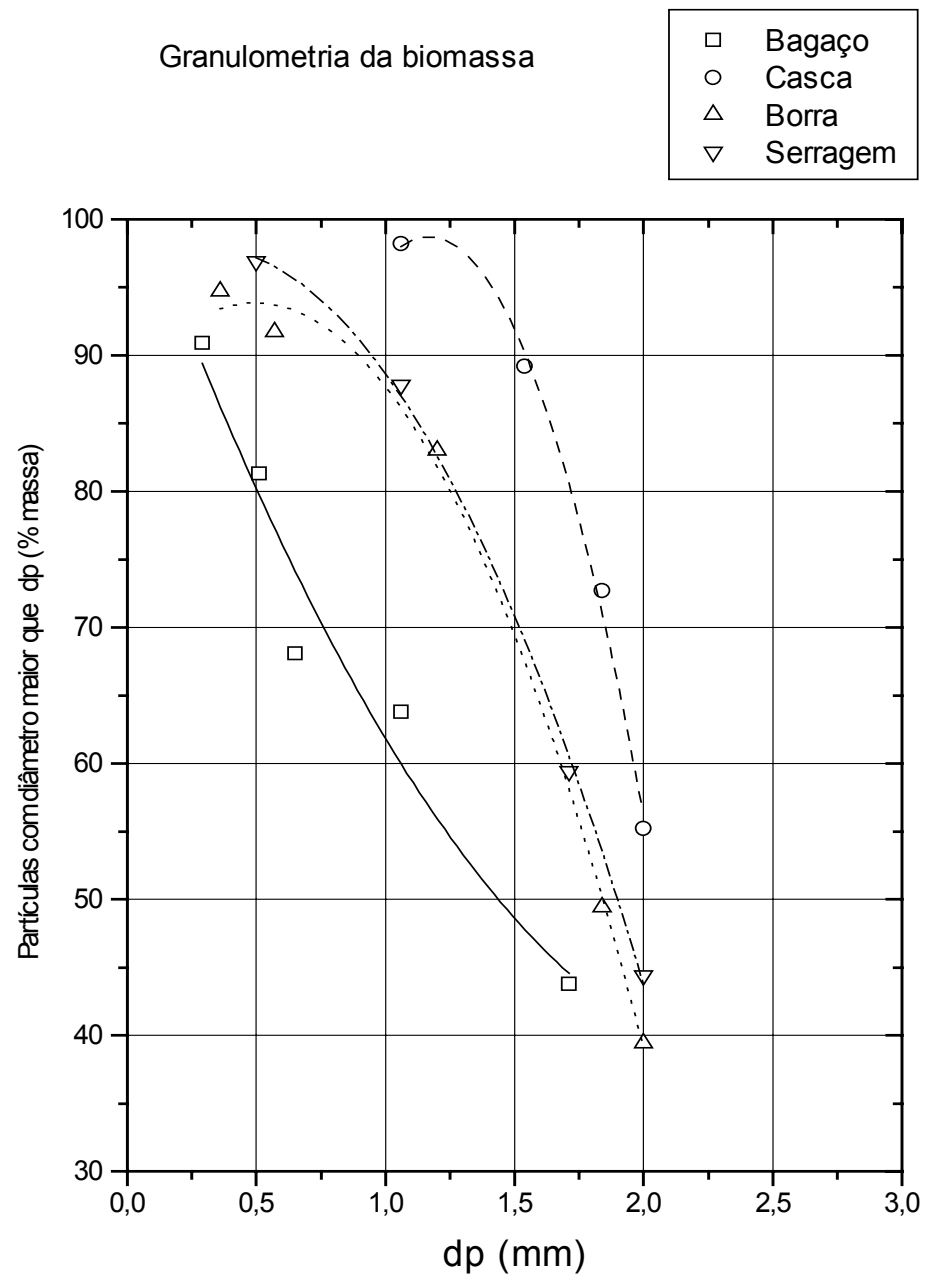


Figura 2.3 - Resultados da análise granulométrica da biomassa utilizada.

2.4 PROCEDIMENTOS

2.4.1 ANÁLISE IMEDIATA - MÉTODO ASTM (D-3172 ATÉ D-3175)

- 1) Colocam-se os cadinhos e as tampas por 1 hora na estufa a 110°C.
- 2) Colocam-se os cadinhos e as tampas no dessecador por 30 minutos.
- 3) Pesam-se os cadinhos com as tampas. Anotar em 1.
- 4) Coloca-se 1g de amostra nos cadinhos, tampa-se e pesa-se. Anotar em 2.
- 5) Colocam-se os cadinhos destampados e as tampas na estufa por 2 horas a 110°C.
- 6) Colocam-se os cadinhos tampados no dessecador por 30 minutos.
- 7) Pesa-se. Deve-se repetir o procedimento 5 por 30 minutos e pesa-se novamente. Se não houver variação no peso passa-se a etapa seguinte, caso contrário, repete-se. Anotar em 3.
- 8) Guardar as amostras tampadas no dessecador.
- 9) Aquecer a mufla a 950°C.
- 10) Colocar os cadinhos + amostras na mufla por 6 minutos, destampados. Deixar as tampas na estufa.
- 11) Colocar os cadinhos no dessecador e tampar. Deixar por 1 hora.
- 12) Pesar. Anotar em 4.
- 13) Guardar no dessecador.
- 14) Com a mufla fria (temperatura < 300°C) colocar os cadinhos destampados, aquecer lentamente até 750°C e manter nesta temperatura durante 2 horas.
- 15) Colocar no dessecador e tampar. Deixar durante 1 hora ou mais.
- 16) Pesar. Anotar em 5.
- 17) Fazer as contas.

2.4.2 MEDIDAS DE PODER CALORÍFICO DE COMBUSTÍVEL EM BOMBA CALORIMÉTRICA

2.4.2.1 OBJETIVO

Determinação do poder calorífico de combustíveis líquidos de baixa volatilidade pelo método da bomba calorimétrica.

2.4.2.2 TEORIA

A bomba calorimétrica é um equipamento frequentemente utilizado para a determinação do poder calorífico de combustíveis sólidos e líquidos. Em contraste com o calorímetro a gás, na bomba calorimétrica as medidas são feitas a volume constante e não existe escoamento de combustível. Uma determinada quantidade do combustível é fechada dentro de um recipiente de metal com atmosfera de oxigênio sob alta pressão. A bomba é então mergulhada em um recipiente com parede dupla contendo água em seu interior e na camisa e a ignição do combustível é feita através de conexão elétrica externa. A temperatura da água é medida como uma função do tempo antes e depois do processo de ignição e conhecendo-se a massa de água do sistema, massa e calor específico do recipiente e as curvas de aquecimento e resfriamento da água, a energia liberada durante o processo de combustão pode ser determinada. Um agitador assegura a uniformidade da temperatura da água ao redor da bomba. Em algumas circunstâncias calor externo deve ser adicionado à camisa de água para manter a uniformidade de temperatura, enquanto em outras circunstâncias a camisa é deixada vazia visando manter uma condição aproximadamente adiabática no recipiente de água interno. Uma compensação devida ao calor perdido ao ambiente pode ser feita através da análise das curvas de aquecimento e resfriamento.

2.4.2.3 EQUIPAMENTO

Bomba calorimétrica, recipiente da bomba, banho externo, termômetros, acessórios e instalações como descrito no Apêndice A e desenho esquemático mostrado na figura 2.4.

Será utilizado um calorímetro isotérmico.

2.4.2.4 MATERIAIS

a) Solução padrão de alcali 0,0725 N.

Dissolver 3.84g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) em água e diluir a 1 litro.

b) Padrão de ácido benzóico

É constituído de ácido benzóico P.A. em pó que deve ser comprimido em pastilha antes de pesado.

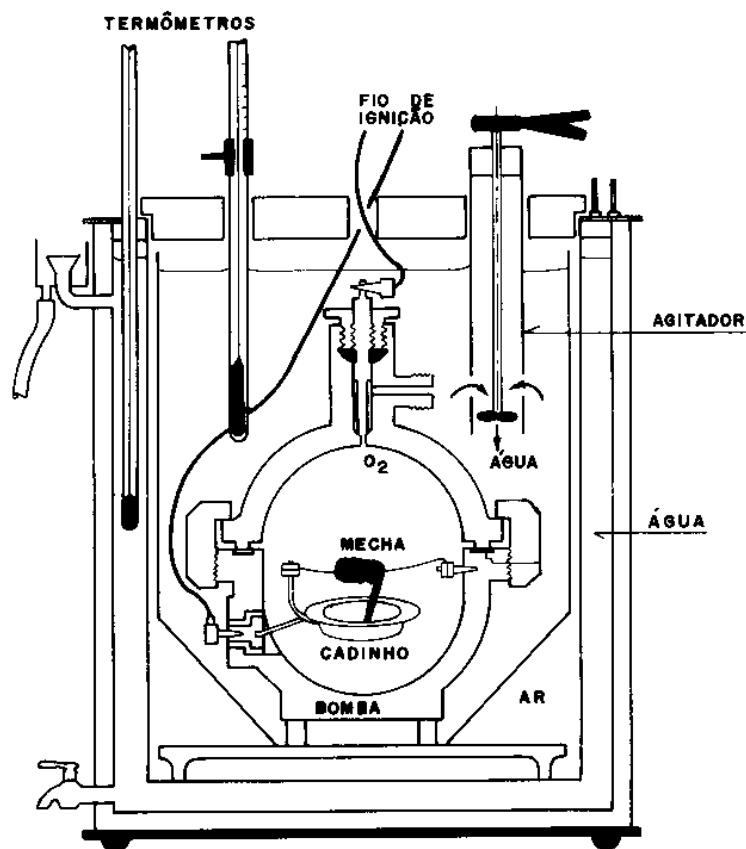


Figura 2.4 - Esquema da bomba calorimétrica.

- c) Indicador alaranjado ou vermelho de metila
- d) Oxigênio

Produto comercial sem purificação.

2.4.2.5 PADRONIZAÇÃO

Determine o equivalente em água do calorímetro como sendo a média de pelo menos seis determinações usando ácido benzóico padrão como amostra no calorímetro. Esses ensaios podem ser espaçados num período nunca superior a 3 (três) dias. Nunca use menos de 0,9 g nem mais de 1,1 g de ácido benzóico padrão.

Faça cada determinação de acordo com o procedimento descrito no item 6 e compute as observações de temperatura corrigida t , como descritos nos itens 2.4.2.7 (a) e (b).

Determine as correções para o ácido nítrico e para o fio de ignição como descrito na seguinte equação:

$$A = \frac{H.p + e_1 + e_3}{t}$$

Onde: A = Equivalente em água do calorímetro em calorías por graus Celsius.
H = Poder calorífico do ácido benzóico padrão, 6318 cal/g.
p = Peso da amostra de ácido benzóico padrão, em gramas.
t = Elevação de temperatura corrigida conforme itens 2.4.2.7 (a) e (b).
e₁ = Correção para o calor de formação de ácido nítrico, em calorías.
e₃ = Correção para o poder calorífico do fio de ignição, em calorías.

Após trocar qualquer parte do calorímetro e, ocasionalmente, como um controle tanto do calorímetro como da técnica de operação deve-se repetir os ensaios de padronização.

2.4.2.6 PROCEDIMENTO

a) Pesagem da Amostra

Controle o peso da amostra (incluindo qualquer combustível auxiliar) de modo que a elevação de temperatura produzida na sua combustão seja igual àquela produzida pela combustão de 0,9 a 1,1 g de ácido benzóico (Nota 2). Pese a amostra com aproximação de 0,1g.

Nota 2: Se o poder calorífico da amostra é conhecido, o peso necessário pode ser estimado do seguinte modo:

$$P = 6318/h_1$$

Onde: P = Peso da amostra, em gramas
h₁ = Poder calorífico aproximado da amostra, em calorías por grama.

b) Adição de Água na Bomba

Adicione 1,0 ml de água deionizada no interior do corpo da bomba antes de fechá-la para a colocação do oxigênio.

c) Oxigênio

Com amostra a ensaiar e o fio de ignição no lugar, presurize a bomba com 30 atm de oxigênio, pressão manométrica, à temperatura ambiente (Nota 3).

Nota 3: Pressões iniciais de oxigênio mais altas ou mais baixas podem ser usadas dentro da faixa de 25 a 35 atm, desde que a mesma pressão seja usada todos os ensaios, incluindo a padronização.

Não purgue a bomba para remover ar existente

Cuidado: Tenha cuidado de não sobrecarregar a bomba. Se por acidente o oxigênio introduzido na bomba excede 40 atm, não efetue a combustão. **Pode ocorrer uma explosão com rutura violenta da bomba.** Desligue as conexões de enchimento da bomba e esvazie-a da maneira usual. Despreze a amostra, a menos que não tenha perdido peso, o que se verifica por repesagem.

d) Equivalente em Água do Calorímetro

Ajuste a temperatura da água do calorímetro antes da pesagem, da seguinte forma:

Método Isotérmico:

- Banho externo (item 6.5) ... 1,5 a 2,0°C abaixo da temperatura da camisa de água (Nota 4)
- Use a mesma quantidade ($\pm 0,5\text{g}$) de água destilada ou deionizada no calorímetro para cada ensaio.
- A quantidade de água (2700,0 g é suficiente) pode ser determinada volumetricamente se o for sempre à mesma temperatura.

Nota 4: Estes ajustamentos iniciais assegurarão uma temperatura final ligeiramente acima da temperatura da camisa para calorímetros tendo um equivalente de água de 2450 cal por grau Celsius. Alguns operadores preferem uma temperatura inicial mais baixa de modo que a temperatura final seja ligeiramente inferior à da camisa. Este procedimento é aceitável desde que usado em todos os ensaios incluindo a padronização.

e) Método Isotérmico (Utilize a folha de anotação anexa)

Coloque a bomba no banho e inicie a agitação. Deixe permanecer por 5 minutos para atingir o equilíbrio; registre então as temperaturas do calorímetro (Nota 5) a cada minuto de intervalo durante 5 minutos. Queime a amostra no início do sexto minuto e registre o tempo e a temperatura t . adicione a esta temperatura 60% da elevação esperada e registre o tempo no qual o ponto a 60% foi atingido (Nota 6). Após este rápido período de elevação de temperatura (cerca de 4 a 5 minutos) registre as temperaturas com intervalo de 1 minuto até que as diferenças entre as leituras sucessivas sejam constantes por 5 minutos.

Nota 5: Use uma lente de aumento e estime todas as leituras (exceto aquelas durante o rápido período de elevação) com aproximação de 0,05°C. Mantenha o vibrador do termômetro ligado para evitar erros de leitura que podem ser causados pela aderência do mercúrio às paredes do capilar.

Nota 6: Quando a elevação aproximada de temperatura é desconhecida, o tempo no qual a temperatura alcança 60% do total pode ser determinado registrando-se as temperaturas a cada 60 segundos após a ignição, efetuando-se a interpolação.

f) Analise o Conteúdo da Bomba

Remova a bomba, despressurize-a à velocidade uniforme de modo que a operação requeira tempo nunca inferior a 1 minuto.

Examine o interior da bomba para verificar se houve combustão incompleta. Despreze o ensaio se encontrar amostras queimadas incompletamente ou depósitos fuliginosos. lave o interior da bomba, incluindo os eletrodos e o suporte da amostra, com um jato fino de água e recolha quantitativamente as águas de lavagem num bequer. Use um mínimo de água de lavagem, de preferência menos de 350 ml. Titule as águas de lavagem com soluções de álcali padrão, usando vermelho ou alaranjado de metila como indicador (Apêndice D).

Remova e meça as partes do fio de ignição não queimado e subtraia-as do comprimento original. Registre a diferença como fio de ignição consumido.

Determine o conteúdo de enxofre (caso de combustíveis derivados de petróleo) da amostra se ele for superior a 0,1 por cento. Determine o enxofre analisando o conteúdo da bomba nas águas de lavagem após titulação com ácido, pelo método IBP-AMT MB-106.

g) Procedimento Prático

g1) Padronização

- Preparação da solução de Na_2CO_3 ;
- Corte um fio de algodão de aproximadamente 15 cm e pese-o;
- Corte um pedaço de fio de ignição com aproximadamente 12 cm;
- Pese uma determinada quantidade de ácido benzóico com massa entre 1,0 e 1,1 g;
- Transfira o ácido benzóico para a prensa e preme-o juntamente com o fio de algodão;
- Pese novamente o ácido benzóico agora sob a forma de pastilha;
- Transfira-o para o cadinho de vidro;
- Ajuste o fio de ignição nas hastes da bomba;
- Ajuste o cadinho nos eletrodos da bomba e enrole o fio de algodão no fio de ignição;
- Utilizando uma pipeta graduada, adicione 1 ml de água destilada no fundo da bomba;
- Introduza o cadinho com o ácido benzóico na bomba e feche-o;
- Pressurize a bomba com oxigênio até 25 kgf/cm^2 ;
- Introduza 2,7 kg de água no recipiente da bomba (camisa interna);
- Ajuste o agitador nesse recipiente e deposite a bomba em seu interior promovendo a ligação das garras de ignição nos eletrodos;
- Ajuste os termômetros para leitura da temperatura da água no interior do recipiente da bomba e da camisa externa;
- Ligue o agitador e o vibrador do termômetro e espere por aproximadamente 5 minutos para que o sistema atinja o equilíbrio térmico;

- Efetuar inicialmente a leitura dessas temperaturas em intervalos de 1 minuto até completar os 5 minutos citados acima;
- Efetuar a ignição da bomba no início do sexto segundo;
- Medir as temperaturas da água em intervalos de 30 segundos inicialmente e depois em intervalos de 1 minuto;
- Paralizar as leituras quando atingir temperatura constante da água ao redor da bomba por 5 minutos;
- Remova a bomba, despressurize-a a velocidade uniforme de modo que a operação requeira tempo nunca inferior a 1 minuto;
- Examine o interior da bomba para verificar se houve combustão incompleta. Despreze o ensaio se encontrar amostras queimadas incompletamente;
- Lave o interior da bomba, incluindo os eletrodos e o suporte da amostra, com um jato fino de água dionizada e recolha quantitativamente as águas de lavagem num béquer;
- Titule as águas de lavagens com solução de álcali padrão usando vermelho de metila como indicador;
- Remova e meça as partes do fio de ignição não queimado;

g2) Tratamento da Amostra

O procedimento é idêntico ao do item (a) com exceção de substituir-se o ácido benzóico por um combustível qualquer.

2.4.2.7 CÁLCULOS

(Utilize a folha de anotações anexa).

a) Elevação de Temperatura em Calorímetros Isotérmicos

Usando o dados obtidos em 2.4.2.6 (e), determine a elevação de temperatura t , num calorímetro isotérmico como segue:

$$t = t_c - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b)$$

- Onde:
- t = Elevação de temperatura corrigida.
 - a = Tempo de ignição (instante em que se dá a ignição).
 - b = Tempo em que a elevação de temperatura alcança 60% do total com aproximação de 0,1 minuto.
 - c = Tempo no início do período no qual a variação de temperatura com o tempo torna-se constante.
 - t_a = Temperatura no momento de ignição (no instante a).
 - t_c = Temperatura no tempo c .
 - r_1 = Razão (unidade de temperatura por minuto) na qual a temperatura se elevou durante o período de 5 minutos antes da ignição.
 - r_2 = Razão na qual a temperatura variou durante o período de 5 minutos após o tempo c . Se a temperatura está caindo, r_2 é negativo e a quantidade $-r_2(c-b)$ é positiva.

b) Correção Termoquímica (Vide Apêndice B)

Determine para cada ensaio:

- e_1 = Correção para o calor de formação do ácido nítrico em calorias =
mililitros de solução de álcali padrão usado na titulação do ácido.
- e_2 = Correção para o calor de formação do ácido sulfúrico em calorias
= 14 x porcentagem de enxofre na amostra x peso da amostra em
gramas.
- e_3 = Correção para o poder calorífico do fio de ignição, em calorias =
2,7 x comprimento do fio de ferro consumido em cm ou 2,3 x
comprimento do fio de cromel consumido em cm.

c) Poder Calorífico Superior

Determine o poder calorífico superior pela substituição na fórmula abaixo:

$$H_s = \frac{t \times A - e_1 - e_2 - e_3}{P}$$

- Onde: H_s = Poder calorífico superior, em calorias por grama.
 t = Elevação de temperatura corrigida calculada conforme item 2.4.2.7 (a).
 A = Equivalente em água do calorímetro em calorias por grau Celsius (do
item 2.4.2.5).
 P = Peso da amostra.

As correções e_1 , e_2 e e_3 , estão indicadas no item 7.2

2.4.2.8 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

- a) Geralmente o poder calorífico superior H_s , deve ser registrado para combustíveis ao invés do poder calorífico inferior, devido à dificuldade de determinar-se precisamente o conteúdo de hidrogênio das amostras.
- b) Se a porcentagem de hidrogênio H , de uma amostra é conhecida, o poder calorífico inferior pode ser calculado como segue:

$$H_i = H_s - 50,68 \times H$$

- Onde: H_i = Calor de combustão inferior em calorias por grama.
 H_s = Calor de combustão superior em calorias por grama.
 H = Porcentagem de Hidrogênio na amostra.

- c) Se a porcentagem de hidrogênio numa gasolina de aviação ou combustível para turbina não for conhecida, o poder calorífico inferior pode ser calculado da seguinte maneira.

$$H_i = 2394 + (0,7195) \times H_s$$

- Onde: H_i = Calor de combustão inferior em calorias por grama.
 H_s = Calor de combustão superior em calorias por grama.

2.4.2.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Standard Method of Test for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels Bomb Calorimeter, ASTM D-240-64.
- [2] Messersmith *et al.* - "Mechanical Engineering Laboratory" John Wiley & Sons Inc., N. York, 1958.
- [3] Holman, J.P. - "Experimental Method for Engineers", Ed. McGraw-Hill, N. York, 1974.

	Laboratório de Combustão	Determinação do Poder Calorífico	Folha N°
			Data:

Combustível		Massa	
Tipo de Filamento			
Comprimento do Filamento			
Comprimento do Fio de Algodão			
Massa do Fio de Algodão			
Volume de Água no Corpo da Bomba		ml	
Volume de Água no Calorímetro		ml	
Ajuste do Agitador		%	
Temperatura Ambiente		°C	
Pressão no Corpo da Bomba			
Número Termômetro 1		Precisão	
Número Termômetro 2		Precisão	
Número Cronômetro		Precisão	
Volume de Alkali Padrão Titulado		ml	

Curva do Aumento de Temperatura

	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						

	Laboratório de Combustão	Determinação do Poder Calorífico	Folha N°
			Data:

Tempo até 60% da temperatura final:

Temperatura de início de $\frac{dT}{dt} = \text{cte}$:

Temperatura máxima:

$\frac{dT}{dt}$ início:

$\frac{dT}{dt}$ final:

Correções

a) Termométricas:

b) Termoquímicas:

1 - Ácido Nítrico:

2 - Ácido Sulfúrico:

c) Fio de ignição

Poder Calorífico Superior

Hs =

Teor de hidrogênio na análise elementar da amostra:

Poder calorífico inferior

Hi =

APÊNDICE A: PROCEDIMENTOS

A.1 INSTALAÇÃO

O local onde se instala o calorímetro deve ser livre de correntes de ar e não estar sujeito a variações repentinas de temperatura. Os raios diretos do sol não devem incidir sobre o envoltório dos termômetros. Deve haver facilidade adequada de luz, aquecimento e ventilação. São aconselháveis controle termostático da temperatura da sala e controle da umidade relativa do ambiente.

A.2 BOMBA DE OXIGÊNIO

A bomba de oxigênio deve ter um volume interno de 350 ± 50 ml. Todas as partes devem ser constituídas de materiais que não sejam afetados pelo processo ou produtos de combustão, a ponto de introduzir apreciáveis quantidades de calor ou alterações nos produtos finais. A bomba deve ser desenhada de modo que todos os produtos líquidos da combustão possam ser completamente recuperados pela lavagem das superfícies internas. Não deve haver vazamento de gás durante o ensaio. A bomba deve ser capaz de suportar uma pressão hidrostática de prova de 211 kgf/cm^2 à temperatura ambiente sem deformação permanente em qualquer parte, além de seu limite elástico.

A.3 RECIPIENTE DA BOMBA

O recipiente da bomba deve ser feito de metal com revestimento resistente a pressão com as superfícies externas altamente polidas. Seu tamanho deve ser tal que a bomba de oxigênio fique completamente imersa na água, quando o calorímetro estiver montado. Deve haver um dispositivo para a agitação da água a uma velocidade uniforme, mas com o mínimo de introdução de energia. A agitação contínua por 10 minutos não deve elevar a temperatura do calorímetro de mais de $0,01^\circ\text{C}$, partindo de iguais temperaturas do calorímetro e do local de ensaio. A parte imersa do agitador deve ser acoplada com a externa por meio de um material de baixa condutividade térmica.

A.4 BANHO EXTERNO

A bomba de oxigênio deve estar completamente envolvida por um banho de água provido de agitação. Um banho externo de paredes duplas pode ser usado com o calorímetro sendo operado em um local de temperatura constante ($\pm 1^\circ\text{C}$).

A.5 TERMÔMETROS

As temperaturas do recipiente da bomba e no banho externo devem ser tomados com os seguintes termômetros:

Termômetros ASTM 56C. Ensaiaados quanto a precisão em intervalos não maiores do que 2,0°C em toda a faixa graduada da escala. Correções devem ser registradas a 0,05°C para cada ponto ensaiado.

A.6 ACESSÓRIOS DOS TERMÔMETROS

É necessária uma lente de aumento para leitura em termômetro de vidro de mercúrio até 1/10 da menor divisão da escala. Deve ser uma lente com suporte desenhado de modo a não introduzir erros significativos devido à paralaxe.

A.7 CONTROLADOR DE TEMPO

Um cronômetro com precisão de 1s é necessário.

A.8 SUPORTE DAS AMOSTRAS

Amostras não voláteis devem ser queimadas em cadinhos abertos de quartzo.

Amostras voláteis devem ser acondicionados em bulbos selados de vidro de paredes finas ou em casulos de gelatina, seguindo-se as recomendações básicas necessárias para o manuseio de tais líquidos.

A.9 FIO DE IGNIÇÃO

Use um fio de ferro ou Choronel C de 10 cm de comprimento, 34 B&S, em todos os experimentos incluindo a padronização.

A.10 CIRCUITO DE IGNIÇÃO

Para a ignição é necessária uma corrente alternada ou contínua de 6 a 16A com um amperímetro ou lâmpada piloto no circuito para indicar quando a corrente estiver fluindo.

Cuidado: o interruptor deve ser do tipo de contato momentâneo normalmente aberto.

A.11 DISPOSITIVO DE PURIFICAÇÃO DO OXIGÊNIO

Oxigênio comercial pode ser geralmente usado sem purificação.

APÊNDICE B: CORREÇÕES

B.1 CORREÇÕES TERMOMÉTRICAS

A correção diferencial da haste emergente para termômetros calorímetros 56C pode ser computada pela fórmula:

$$\text{Correção diferencial da haste} = K (t_c - t_a) (t_c + t_a - L - T)$$

Onde: K = Coeficiente de expansão diferencial do mercúrio no vidro = 0,00016 termômetros em graus Celsius.
L = Leitura da escala até onde o termômetro foi imerso.
T = Temperatura média da haste emergente.
 t_a = Leitura inicial de temperatura.
 t_c = Leitura final de temperatura.

B.2 CORREÇÕES TERMOQUÍMICAS

B.2.1 CALOR DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO NÍTRICO (e_2)

É aplicada correção de 1 caloria para cada mililitro de alcali padrão usado na titulação do ácido. Isto se baseia na suposição de que todo ácido titulado é nítrico ou que o calor de formação do ácido nítrico 0,1 N sob as condições da bomba é de 13,8 kcal por mol. Quando também existe o ácido sulfúrico, parte da correção para o mesmo está contida na correção e_1 (item 2.4.2.7 (b)) e o restante na correção e_2 (item 2.4.2.7 (b)).

B.2.2 CALOR DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO SULFÚRICO (e_2)

É aplicada a correção de 1,4 kcal para cada grama de enxofre na amostra. isto se baseia no calor de formação do ácido sulfúrico 0,16N que é de -72 kcal por mol. Uma correção igual a $2 \times 13,8$ kcal por mol de enxofre entretanto foi aplicada para o ácido sulfúrico na correção e_1 , (item 2.4.2.7 (b)). Assim a correção adicional necessária é $72 - (2 \times 13,8) = 44,4$ kcal por mol ou 1,4 kcal por grama de enxofre.

O valor 1,4 kcal por grama de enxofre baseia-se em óleo combustível contendo uma quantidade grande de enxofre, uma vez que, quando a porcentagem do enxofre diminui, a correção decresce e conseqüentemente um erro maior pode ser tolerado. Para esse cálculo foi tomada como composição empírica do combustível 0,8% de enxofre e 99,2% CH_2 . Se uma amostra de 0,5 gramas de tal óleo for queimada em uma bomba contendo 1 ml de água, o ácido sulfúrico formado terá concentração de 0,17 N. O calor da reação $\text{SO}_2 (\text{g}) + 651 \text{ H}_2\text{O} (1) = \text{H}_2\text{SO}_4 + 650 \text{ H}_2\text{O} (1)$ a volume constante a 30 atm é -72 kcal por mol.

B.2.3 PODER CALORÍFICO DO FIO DE IGNIÇÃO

Os seguintes dados podem ser aceitos:

- Fios de ferro nº 34B & S = 2,7 cal por cm
- Fios Chromel C nº 34B & S = 2,3 cal por cm

OBS.: Texto extraído e corrigido na Norma P-MB-454-IBP-ABNT de 1968.

APÊNDICE C: FUNDAMENTOS DA ANÁLISE TITULOMÉTRICA

C.1 INTRODUÇÃO

Na análise titulométrica ou titulometria, o constituinte desejado é determinado medindo-se a sua capacidade de reação contra um reagente adequado usado na forma de uma solução com concentração exatamente conhecida, chamada solução padrão. A solução padrão é adicionada progressivamente à solução contendo o constituinte até completar-se a capacidade de reação deste último. Esta operação, que é realizada com o auxílio de uma bureta, denomina-se titulação. A quantidade de constituinte é achada em função do volume ou peso da solução padrão - também denominada solução titulante - gasto na titulação. Há, pois duas técnicas titulométricas: a titulometria volumétrica, que mede o volume de solução padrão requerido para reagir com o constituinte, e a titulometria gravimétrica, que mede o peso da solução padrão consumida. A técnica praticada correntemente é a titulometria volumétrica, comumente denominada análise volumétrica ou volumetria.

A etapa crítica da titulação é a parte final, em que um sinal qualquer deve indicar que a capacidade de reação de constituinte esgotou-se. Chama-se ponto de equivalência ou ponto final teórico o ponto ideal da titulação que corresponderia à adição do reagente titulante em quantidade exatamente equivalente à quantidade do constituinte originariamente presente. Em princípio, qualquer propriedade que varie bruscamente nas imediações do ponto de equivalência pode servir para sinalizar o fim da titulação. Um meio muito usado é o que consiste em adicionar ao sistema um reagente auxiliar ou indicador, capaz de produzir, por exemplo, uma mudança de coloração muito perto do ponto em que se completa a capacidade de reação do constituinte. O ponto em que isso ocorre é denominado ponto final da titulação. O ponto de equivalência e o ponto final não coincidem necessariamente. A diferença entre o ponto de equivalência e o ponto final, cuja magnitude depende das propriedades químicas do sistema envolvido, constitui o erro de titulação, que pode ser determinado experimentalmente.

C.2 TÉCNICA DA TITULAÇÃO VOLUMÉTRICA

A titulação volumétrica é efetuada segundo a técnica descrita a seguir. A solução contendo o constituinte a determinar é transferida para um frasco cônico ou, menos preferentemente, um copo. Para livrar a solução padrão far-se-á uso de uma bureta, por exemplo, com a capacidade de 50 ml.

A bureta, devidamente limpa, é fixada, em posição vertical, em um suporte apropriado. Começa-se lavando a bureta duas ou três vezes com pequenas porções da própria solução padrão a ser usada, adicionadas através de um

funil para bureta; cada porção é deixada escoar completamente antes de adicionar a seguinte. então, enche-se a bureta até um ponto acima do zero da escala e remove-se o funil. Abre-se a torneira para encher a ponta afilada com a consequente expulsão do ar e deixa-se baixar o nível do líquido até que ele coincida tanto quanto possível com o zero da escala. A observação deve ser feita de uma posição correta para evitar erro de paralaxe e com o auxílio de um cartão para leitura de bureta. Anota-se a temperatura.

Durante a titulação, a solução padrão não deverá ser livrada da bureta rapidamente demais. Assim, contorna-se-á o perigo de sobrepassar o ponto final. A solução padrão será livrada, gota a gota, com a mesma velocidade de escoamento usada na calibração da bureta, isto é, a uma velocidade não superior a 10 ml por minuto. A torneira será controlada com a mão esquerda, conforme mostra a figura abaixo. Então, qualquer esforço tendente a movimentar lateralmente a torneira forçará está última na direção de firmá-la ainda mais na sua posição. A mão direita será usada para segurar o frasco cônico contendo a solução a titular (ou um bastão quando o recipiente é um copo), como mostrado na figura 2.5.

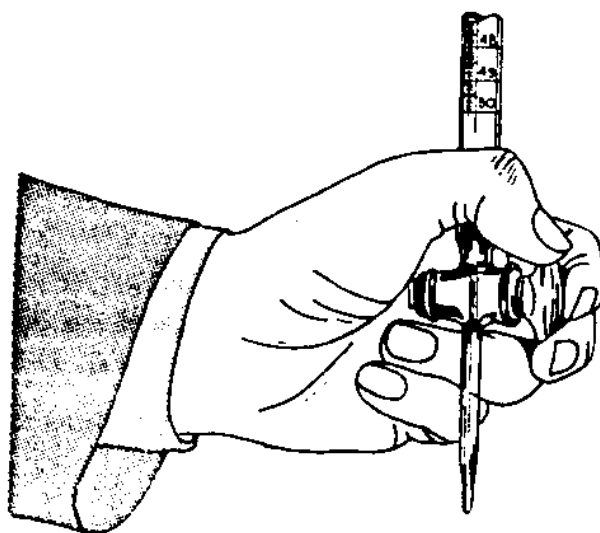


Fig. 2.5 - Manipulação da torneira de uma bureta.

O recipiente contendo a solução titular é colocado, abaixo da ponta da bureta, sobre a base do suporte desta última. Inicia-se, então, a adição da solução padrão gota a gota. Para que a solução padrão não se acumule localmente na solução que está sendo titulada, cada gota à medida que vai caindo no recipiente deve ser dispersa por toda a massa líquida, seja remoinhando o frasco cônico ou agitando a solução com o bastão. A ponta da bureta não deve ficar colocada muito acima do copo, se este é usado, a fim de evitar projeções quando as gotas atingem o líquido no recipiente.

Os frascos cônicos são muito apropriados com recipientes de titulação. Dispensam o uso de bastão. A homogeneização do líquido é facilmente conseguida simplesmente remoinhando o frasco durante a adição do reagente. Há pouco perigo de perdas por projeção de líquido; tampouco a evolução de

gás, se houver, acarreta perdas. Os frascos cônicos são convenientes quando é preciso ferver o líquido e indispensáveis quando o líquido, após fervura, tenha de ser esfriado protegido do ar.

Uma prática aconselhável para ganhar tempo na titulação, principalmente quando não se conhece mesmo aproximadamente o volume de solução padrão a ser gasto, é a que consiste em reservar uma pequena porção da solução a ser titulada (1 a 2% do volume total) e titular a porção maior, sem cuidado especial com relação ao ponto final, sobrepesando-o mesmo levemente. Em seguida, adiciona-se a porção reservada e leva-se a titulação cuidadosamente ao ponto final.

Quando se aproxima o ponto final, é recomendável fracionar as gotas. Para isso, gira-se a torneira lentamente e deixa-se fluir apenas uma fração de gota. Remove-se, então, a fração de gota presa à ponta da bureta tocando-a com a parede do frasco cônico levado a uma posição inclinada e, após, gira-se cuidadosamente o recipiente a fim de misturar a gotícula com a solução; quando se faz uso de copo, remove-se a fração de gota com o bastão. Perto do ponto final, é recomendável lavar comedidamente as paredes do recipiente com água destilada, especialmente a parte superior onde podem ter restado pequenas porções de reagente. Caso se tenha dúvida sobre se o ponto final foi ou não atingido, faz-se a leitura da bureta e adiciona-se mais uma fração de gota e observa-se o resultado.

APÊNDICE D: NORMAS DE TRABALHO E SEGURANÇA EM LABORATÓRIO

Acidentes em laboratório de química usualmente resultam de manipulações impróprias tanto por parte da vítima como de seus vizinhos. Desta forma, aprenda, relembre e observe estas regras:

- É aconselhável o uso de avental, óculos e sapatos fechados;
- Não toque com os dedos os produtos químicos, a menos que o professor o autorize;
- Nunca prove uma droga ou solução, a menos que seja autorizado;
- Para sentir o odor de uma substância, não coloque seu rosto diretamente sobre o recipiente, ao invés disso, com a sua mão, traga um pouco do vapor até o seu nariz;
- Leia com atenção o rótulo de qualquer frasco reagente antes de usá-lo;
- Nunca devolva ao frasco um reagente não utilizado;
- Não adicione água em ácidos e nem em bases concentradas, efetue o processo inverso. Também não adicione ácido concentrado em base concentrada e vice-versa;
- Se algum produto químico for derramado na bancada lave o local imediatamente com bastante água;
- Quando precisar inserir um tubo de vidro ou termômetro em uma rolha, lubrifique tanto o orifício quanto o tubo com glicerina ou detergente e envolva o tubo com um pano;
- Não utilize material de vidro trincado ou quebrado;
- Deixe qualquer peça de vidro quente esfriar antes de pegá-la, pois vidro quente tem a mesma aparência que vidro frio;
- Quando utilizar um tubo de ensaio, nunca dirija a boca do tubo para seu vizinho ou para si próprio;
- Se você sofrer uma queimada provocada por algum produto químico, lave imediatamente a área com grande quantidade de água;
- O bico de bunsen deverá permanecer aceso somente quando estiver efetivamente sendo utilizado;
- Não pipete com a boca, utilize o bulbo de borracha;
- Não coloque espátulas ou pipetas nos frascos de reagentes. Retire um reagente sólido do frasco através da rotação suave do frasco.