

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS DE
COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS E SUA REATIVIDADE.**

Otavio Augusto de Barros

Orientador: Prof. Dr. Francisco José dos Santos

**Dissertação de Mestrado elaborada
junto ao Programa de Pós-Graduação
em Física – Área de Concentração em
Física Aplicada, para obtenção do
Título de Mestre em Física.**

Rio Claro - SP

2010

COMISSÃO EXAMINADORA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS E
SUA REATIVIDADE**

Autor: Otavio Augusto de Barros

Orientador: Prof. Dr. Francisco José dos Santos

Aprovada por:

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Francisco José dos Santos

Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo

Prof. Dra. Arai Augusta Bernárdez Pécora

Rio Claro, SP, 16 de Novembro de 2010

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Mercedes e Pedro, aos meus avós maternos Silvia (†) e João (†) (in memoriam) e aos meus avós paternos Georgina e Ramiro que sempre me apoiaram em todos os momentos, pela compreensão das minhas ausências, incentivo, confiança e carinho.

Ao professor Dr. Francisco José dos Santos, pela orientação deste trabalho, pelos ensinamentos, confiança, pelas palavras de ânimo a imensa compreensão e principalmente pela amizade nestes anos da minha vida acadêmica. Aos professores Dr. Dimas Roberto Vollet e Dr. Roberto Lagos, pela disposição e interesse em colaborar com este trabalho, e principalmente pela atenção, incentivo, ao professor Dr. Ervino C. Ziemath pelas conversas sempre muito enriquecedoras e apoio científico, ao professor Dr. Makoto pela paciência e incentivo em meus estudos. Professor Dr. Edson D. Leonel, que apresenta os conceitos mais difíceis de forma atraente, e está sempre disposto a solucionar e ajudar com nossos problemas agradeço sua competência e humildade.

A todos meus professores de graduação, por serem exemplos de sabedoria e obrigado por todas as conversas informais e esclarecedoras sobre temas diversos que me ajudaram ou ajudarão muito.

Aos grandes amigos da turma de Física de 98 e 99: Tigrão (Daniel), Limeira (Reginaldo), Kung (Rodrigo), Costelinha (Wadley), Gui (Thiago), Ari (Ariathemis), pelas interessantes conversas, discussões, ensinamentos, momentos engraçados e inesquecíveis. Pela grande amizade que cada um proporcionou de uma maneira característica e muito marcante em minha vida.

Um agradecimento muito especial aos grandes amigos Edilson e Edmilson que sempre me apóiam e mostram que a amizade está presente em todos os momentos, meu grande amigo Gustavo que está sempre pronto a atender a qualquer chamado, seu bom humor e competência sempre me inspirou. Aos meus queridos amigos de trabalho e exemplos na profissão Prof. Newton, Prof. Teles que mostram a experiência fazendo a diferença. Meu grande amigo Jacob que sempre encontra algo inesperado para dizer, e ao pessoal da cozinha do Colégio Dom Bosco, Marcos, JK, Sérgio, Clodô, Fran, Fernando. Matheus esse que é mais amigo do que chefe, sua confiança sempre me deu forças. Professora Márcia Móss sua competência é exemplo para mim.

Aos meus colegas de mestrado, obrigado pelos grupos de estudos, pelo companheirismo, amizade e por estarem sempre tão presentes no decorrer deste trabalho.

Obrigado a minha querida esposa Hermínia, por ter compreendido as ausências, pela confiança e lealdade, pelas palavras confortantes e pelo carinho, seu amor sempre me engrandece e fortalece. Seu abraço e afago me fazem pensar melhor. Obrigado por você permanecer do meu lado nos momentos mais importantes da minha vida, esta conquista também é sua.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO À QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS.	13
1.1	Relevância da energia obtida por combustão	13
1.2	Mecanismos de controle da queima.	15
1.3	Relação entre as propriedades físico químicas dos combustíveis sólidos e sua reatividade.	18
1.4	Modelos e estudo dos mecanismos de controle da queima.	23
1.4.1	Expressões para a taxa de queima.	24
1.5	Objetivos.	30
2	TEMPERATURA DE QUEIMA DAS PARTÍCULAS DE COMBUSTÍVEL.	33
2.1	Relação entre a temperatura de equilíbrio e emissividade.	35
3	MEDIDAS DA EMISSIVIDADE DE CARVÕES VEGETAIS E GRAFITE.	38
3.1	Radiação térmica.	38
3.2	Preparação de amostras.	41
3.2.1	Tratamento térmico das amostras.	44
3.3	Medidas de emissividade.	46
3.4	Resultados experimentais.	50
3.4.1	Ajuste de dados experimentais.	55
4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.	58
4.1	Densidade aparente	58
4.2	Porosidade.	58

4.3	Análise imediata.	59
4.3.1	Determinação do teor de matéria volátil.	60
4.3.2	Determinação do teor de cinzas	60
4.3.3	Determinação do teor de carbono fixo	61
4.4	Resultado das medidas	61
5	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DE POROS DOS CARVÕES VEGETAIS. .	64
6	ANÁLISE DOS RESULTADOS.	78
6.1	Cálculos da emissividade de carvões vegetais e de grafite	78
6.2	Medidas da emissividade	78
6.3	Caracterização físico química das amostras	79
6.4	Porosidade e distribuição de poros	80
7	CONCLUSÕES.	81
8	REFERÊNCIAS.	83
	ANEXOS.	87
	ANEXO A1 Análise de TGA	87
	ANEXO A2 Resultados da caracterização das amostras.	91

LISTA DE SÍMBOLOS

c velocidade da luz (3×10^8 m/s).

C_p concentração de O_2 no gás de fluidização (kg.mol/m^3).

C_s concentração de O_2 na superfície externa da partícula (kg.mol/m^3).

d diâmetro característico da partícula de combustível (m).

D coeficiente de difusão do oxigênio (m^2/s).

E_a energia de ativação aparente (kJ/mol).

E_{real} soma de toda a energia emitida pelo corpo real em função da sua temperatura.

K_c coeficiente cinético.

K_m coeficiente de transferência de massa para a difusão de O_2 na direção da superfície do combustível (m/s).

M taxa de queima (kg/s).

n ordem aparente da reação.

Q_{conv} potência térmica perdida, por convecção para o ambiente do queimador (W).

Q_g é a potência térmica gerada pela queima da partícula (W).

Q_{hg} potência térmica gasta para o aquecimento do ar de queima (W).

Q_{shc} potência térmica gasta para o aquecimento da partícula, até a temperatura de equilíbrio durante a queima (W).

Q_{rad} potência térmica perdida, por radiação para o ambiente do queimador (W).

R constante universal dos gases (kJ/mol.K).

Re número de Reynolds.

Sc número de Schimdt.

Sh número de Sherwood

T_i temperatura de ignição (K).

T_p temperatura da partícula (K).

T_q temperatura do meio (K).

v velocidade do gás (m/s).

W_m limite difusional para taxa de queima (kg/s).

Δ fator numérico, para consideração estequiométrica em função do produto da reação ser CO ou CO₂.

ε emissividade

ε_λ emitância (W/m²μm)

λ comprimento de onda (μm = 10⁻⁶ m).

μ viscosidade dinâmica do gás (Pa.s, ou Kg/m.s).

v frequência (s⁻¹).

ρ densidade do gás (Kg/m³).

ρ_a densidade aparente (Kg/m³).

ρ_r densidade real (Kg/m³).

σ constante de Stefan-Boltzmann (5,6697x10⁻⁸ W/m².K⁴).

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a influência das propriedades físicas das amostras, na queima de combustíveis sólidos com particular interesse na queima de carvões de origem vegetal. Apresenta-se brevemente a importância de algumas propriedades físicas como densidade, área específica e porosidade e de propriedades químicas como composição de carbono fixo, matéria volátil e cinzas; que podem influenciar a reatividade dos combustíveis sólidos. Faz-se a simulação dos valores de emissividade para amostras de grafite e carvões vegetais. Os cálculos foram realizados a partir de dados experimentais anteriores (SANTOS, 1991), na condição de equilíbrio térmico no regime de controle difusional. Os resultados calculados suportam a ideia de que combustíveis sólidos mais reativos no regime de controle difusional, apresentam menores valores de emissividade.

Para os objetivos deste trabalho, adotou-se a temperatura de ignição (T_i) das amostras de carvão vegetal, obtidas por testes de TGA, como padrão comparativo de reatividade. A comparação das medidas de caracterização físico-química das amostras, com a T_i ; mostra que a porosidade, área específica (inferida da porosidade e dos histogramas de poros), tem menor influência sobre a reatividade que a concentração de matéria mineral (cinzas) das amostras.

Referenciando-se ao clássico gráfico de Arrhenius, e lembrando que a T_i é determinada no regime de controle cinético, esses resultados evidenciam a importância da matéria mineral no controle cinético da queima. Um dos objetivos iniciais desse trabalho: o estudo da emissividade como parâmetro importante no controle difusional da queima, ficou prejudicado pelo fato de seu valor ser ao mesmo tempo, função da temperatura e da composição das amostras. A matéria mineral das amostras apresenta sempre valores de emissividade menores que a do carbono, o que é coerente com os cálculos da emissividade mas não foi possível fazer as medidas em condições de alta temperatura necessária para a condição de controle difusional.

Torna-se necessário e interessante fazer medidas de emissividade em temperaturas mais altas, típicas do regime de controle difusional e em condições de atmosfera inerte; e estudar a influência da estrutura altamente porosa dos carvões vegetais isoladamente dos efeitos da concentração de matéria mineral.

ABSTRACT

The purpose of this work is to study the influence of physical properties of solid fuels samples on burning, mainly of biomass fixed carbon. We succinctly present the importance of certain physical properties such as density, surface area and porosity, and some chemical features such as composition of fixed carbon, volatile matter and ash, which can influence the reactivity of the solid fuels. We show a graphic simulation of graphite and charcoals emissivity, calculated from the condition of thermal equilibrium in the diffusion control regime. The results, computed from experimental data, support the idea that more reactive solid fuel, in the diffusion control regime, have lower emissivity values.

For purposes of this study, we adopt the ignition temperature (T_i) of charcoal samples, obtained by TGA, as a comparative pattern of reactivity. A comparison of measurements of physic-chemical characterization of samples with T_i , shows that porosity and specific area (inferred from porosity and pore histogram) has less influence on the reactivity than the concentration of mineral matter (ash) from samples.

From the classical Arrhenius plot, and noting that the T_i is determined in the kinetic control regime, these results highlight the importance of mineral matter in the kinetic control of burning.

One of the initial goals of this work, namely the study of the emissivity as an important parameter in controlling the solid fuel burning, was hampered due the fact that emissivity is simultaneously a function of temperature and sample composition. The mineral content of the samples shows in all cases, emissivity values lower than those of carbon, which is consistent with the calculations of samples emissivity. It was not possible to make emissivity measurements at high temperature condition necessary for the diffusional control regime. It will be necessary and interesting to make emissivity measurements at higher temperatures and under an inert atmosphere environment, and to study the influence of highly porous structure of charcoals on burning, separated from mineral matter effects.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO À QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

1.1 Relevância da energia obtida por combustão

A importância da queima de biomassa sólida se justifica pela sua participação na matriz energética, como demonstrado no balanço energético nacional (BEN). A energia de biomassa renovável é neutra em relação à produção do efeito estufa e por isso importante em relação ao uso sustentável de energia. No Brasil, a energia de biomassa é responsável por cerca de 30% de todo o consumo, considerando-se o álcool combustível, e o uso de bagaço de cana queimado nas caldeiras das usinas de cana de açúcar.

Considerando-se a queima de biomassa apenas na forma de lenha e carvão vegetal (CV), tem-se cerca de 12% do total de consumo de energia, como mostrado abaixo na Tabela 1.1, obtida do BEN 2009, relativa ao ano de 2008.

Tabela 1.1: Oferta interna de energia (tabela 1.3b, BEN. 2009).

Carvão mineral											%
FONTES	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	IDENTIFICATION
ENERGIA NÃO RENOVÁVEL	57,7	59,0	60,7	58,8	56,3	56,2	55,5	55,0	54,1	54,1	NON-RENEWABLE ENERGY
PETRÓLEO E DERIVADOS	46,2	45,5	45,4	43,0	40,1	39,1	38,7	37,8	37,4	36,6	OIL AND BY-PRODUCTS
GÁS NATURAL	4,1	5,4	6,5	7,4	7,7	8,9	9,4	9,6	9,3	10,3	NATURAL GAS
CARVÃO MINERAL E COQUE	6,7	7,1	6,9	6,5	6,7	6,7	6,3	6,0	6,0	5,8	COAL AND COKE
URÂNIO (U308)	0,7	0,9	2,0	1,9	1,8	1,5	1,2	1,6	1,4	1,5	URANIUM - U308
ENERGIA RENOVÁVEL	42,3	41,0	39,3	41,2	43,7	43,8	44,5	45,0	45,9	45,9	RENEWABLE ENERGY
HIDRÁULICA E ELETRICIDADE ¹	15,1	15,7	13,6	14,0	14,6	14,4	14,8	14,8	14,9	14,0	HYDRAULIC AND ELECTRICITY ¹
LENHA E CARVÃO VEGETAL	11,7	12,1	11,6	11,9	12,9	13,2	13,0	12,6	12,0	11,6	FIREWOOD AND CHARCOAL
DERIVADOS DA CANA	13,3	10,9	11,8	12,8	13,4	13,5	13,8	14,6	15,9	17,0	SUGAR CANE PRODUCTS
OUTRAS RENOVÁVEIS	2,1	2,3	2,4	2,5	2,8	2,7	2,9	3,0	3,1	3,4	OTHERS
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	TOTAL

¹ 1 kWh = 860 kcal (equivalente térmico teórico - primeiro princípio da termodinâmica). Ver Anexo 9, item D - Tratamento das informações.

¹ 1 kWh = 860 kcal (physical equivalent - First Principle of Thermodynamics). Look Appendix 9.

Embora o interesse no estudo da queima de combustíveis sólidos se de em termos da queima de biomassa sólida, os estudos se aplicam também aos combustíveis fósseis e não renováveis como carvão mineral e derivados como coque. A oferta interna de energia (OIE) no Brasil, em 2008, atingiu 251,5 milhões de toneladas equivalente de petróleo (tep), desse total 114,2 milhões (ou 45,4%) correspondem à oferta interna de energia renovável. Verifica-se que o consumo de energia de lenha e carvão vegetal corresponde a 30,2 milhões de tep. Essa proporção (31,5%) é das mais altas do mundo, contrastando significativamente com a média mundial, de 10,7%, mostrado na Tabela 1.2.

Mesmo com a redução do consumo nos últimos anos, o carvão vegetal ainda possui uma posição de grande importância na economia brasileira em especial para Minas Gerais, principal estado produtor e consumidor. Ocupa posição de destaque no setor siderúrgico, pois contribui para a produção de ferro gusa, aço e ferros-liga. O carvão vegetal está intimamente ligado à siderurgia, a qual consome 82% de sua produção.

Em 2007, cerca de 90% de toda energia consumida no mundo, foi obtida através da queima de combustíveis diversos sendo 45%, da queima de sólidos. Devido à necessidade absoluta, de que a queima ocorra com a mínima geração de resíduos poluentes, necessita-se e se justifica todo esforço científico e tecnológico para conseguir uma queima limpa.

Tabela 1.2: Estrutura da Oferta Interna de Energia

ESPECIFICAÇÃO	BRASIL		OECD		MUNDO	
	1973	2008	1973	2006	1973	2006
PETRÓLEO e DERIVADOS	45,6	37,3	52,8	39,3	46,1	34,4
GÁS NATURAL	0,4	10,2	18,8	22,6	16,0	20,5
CARVÃO MINERAL	3,1	5,7	22,5	20,8	24,5	26,0
URÂNIO	0,0	1,5	1,3	10,6	0,9	6,2
HIDRÁULICA E ELETRICIDADE	6,1	13,9	2,1	1,9	1,8	2,2
BIOMASSA	44,8	31,5	2,5	4,8	10,7	10,7
TOTAL (%)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
TOTAL - milhões tep	82	252	3.747	5.590	6.115	11.741

1.2 Mecanismos de Controle da Queima.

A reação de queima do carbono sólido ocorre na superfície, enquanto a de um líquido ou de um combustível sólido pirolizável, ocorre predominantemente na fase gasosa.

Para os combustíveis líquidos ocorre vaporização na sua superfície, enquanto no sólido pirolizável a produção de gás (volatilização) é um processo termoquímico que ocorre em todo seu volume. Consequentemente, o problema da queima de um combustível sólido com alto teor de matéria volátil, como madeira, por exemplo, requer um conhecimento detalhado dos processos de transferência de calor e de massa internos (fase sólida) e externos (fase gasosa).

Após a devolatilização, a queima do resíduo carbonoso pode ser explicada como ocorrendo em cinco etapas (KANURY, 1977) na seguinte seqüência:

- i – Difusão do oxigênio até a superfície do combustível;
- ii– Adsorção do oxigênio na superfície do combustível;
- iii– Reação do oxigênio adsorvido com o carbono sólido, formando os produtos CO e CO₂;
- iv– Dessorção dos produtos da reação de oxidação;
- v – Difusão dos produtos dessorvidos a partir da superfície.

Como essas etapas ocorrem em seqüência, a taxa de queima é controlada pela etapa mais lenta. No caso do carbono as etapas (ii) e (iv) são extremamente rápidas. As etapas (i) e (v) são processos físicos de transferência de massa, e a etapa (iii) é um processo químico.

Para condições de baixas temperaturas, partículas de combustível de tamanho pequeno e atmosfera estagnante, a etapa química é muito mais lenta que as etapas (i) e (v). Diz-se então que a taxa de queima é química ou cineticamente controlada. Nessas condições a concentração de oxigênio na superfície da partícula é igual ou semelhante àquela da corrente de gás ou atmosfera do queimador.

Para as condições de temperatura alta, partículas grandes de combustível e alta velocidade do gás, a etapa (iii) é muito mais rápida que as etapas (i) e (v). Nessas condições a concentração de oxigênio na superfície da partícula é praticamente nula. A taxa de queima é controlada pela difusão do oxigênio até a superfície da partícula e diz-se que o controle é difusional.

A taxa de queima no regime cinético depende fortemente da temperatura. No regime de controle difusional a taxa de queima é fracamente dependente da temperatura e fortemente dependente da granulometria do combustível.

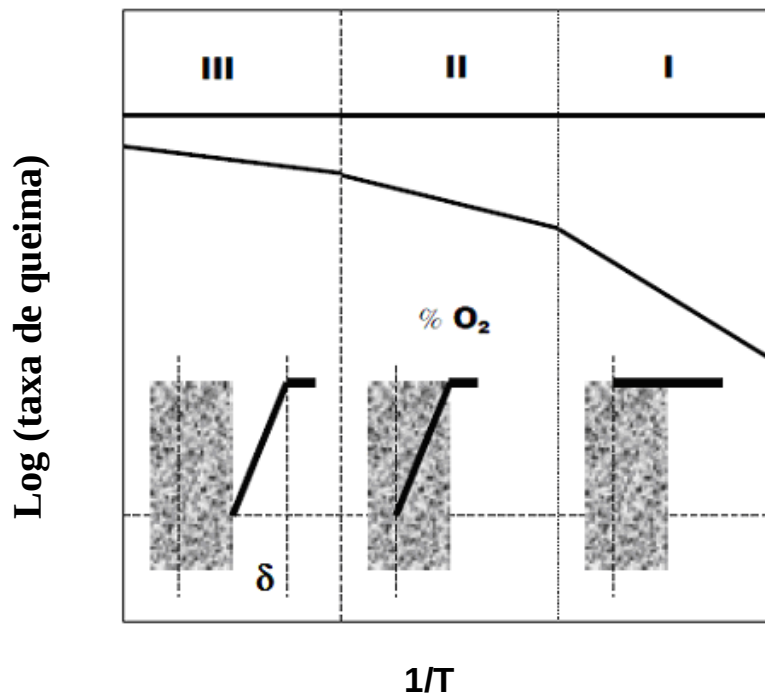


Figura 1.1: Gráfico de Arrhenius da taxa específica de queima versus $1/T$ (MULCAHY e SMITH, 1969).

Estas considerações não levam em conta o fato de que os combustíveis sólidos pirolizáveis após sofrerem devolatilização, apresentam uma estrutura porosa. A presença de poros no combustível sólido acrescenta um regime de controle intermediário (região II) entre a situação de controle difusional (região III) e a de controle cinético (região I), como mostrado na Figura 1.1. Esta figura mostra de forma qualitativa a variação da taxa específica de queima, em função do inverso da temperatura. Mostra também a variação esperada da concentração de O_2 , em torno e internamente à amostra do combustível nas três condições de controle da reação de queima.

O gradiente de concentração de oxigênio na camada limite (δ) vai de zero, na superfície do combustível, até o valor da concentração na corrente de gás na sua fronteira externa.

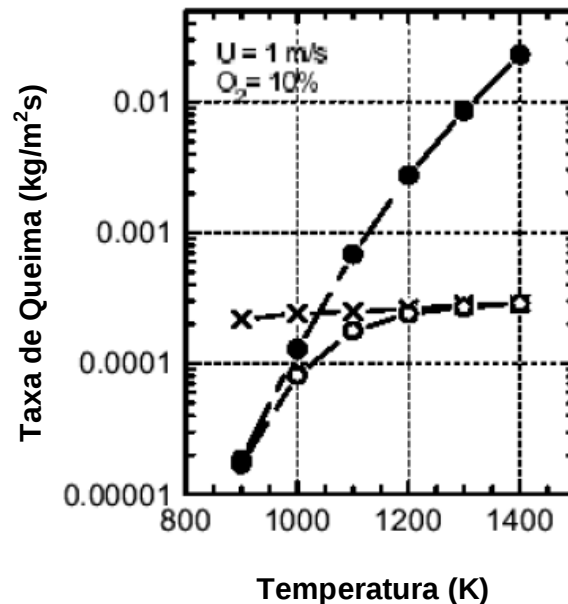


Figura 1.2. Taxa de queima em função da temperatura.

A Figura 1.2, (SANTOS, 1999), mostra uma simulação teórica do cálculo das três formas de queima do carbono: com o controle químico (●), controle difusional (×) e um misto de controle químico e difusional (○). Em 1050K observa-se que os valores da taxa específica de queima, para as condições do controle cinético e para o controle difusional, são iguais. Esta temperatura é chamada temperatura de transição (T_{tr}). Para valores de temperaturas superiores a T_{tr} , tem-se a prevalência do controle difusional, e, inversamente, para temperaturas menores, há prevalência do controle cinético químico. Entre 900 e 1200K, ocorre um mecanismo de controle misto. T_{tr} pode ser usada como um valor de referência para analisar a reatividade do combustível; um valor menor de T_{tr} indica que o combustível é mais reativo.

1.3 Relações entre as propriedades físico-químicas dos combustíveis sólidos e sua reatividade

Resultados obtidos em trabalhos anteriores, (SANTOS e BARROS, 2005), e (SANTOS e GOLDSTEIN, 2008), mostram a importância das propriedades físicas dos combustíveis sólidos em relação à reatividade e os mecanismos de controle da queima.

Também se revelou importante a distribuição dos poros dos sólidos testados, pois amostras diferentes com porosidades semelhantes podem apresentar diferenças de reatividade em função de diferenças no tipo de poros e diferenças na sua distribuição (histograma) como visto na Figura 1.3.

Tradicionalmente, os estudos sobre a queima de combustíveis sólidos são focados nos aspectos cinéticos e de transporte de massa, (SMITH, 1982), (BAR-ZIV e KANTOROVICH, 2001) e (LIU et al. 2000).

É consensual que, apesar dos muitos estudos sobre os fundamentos da cinética da oxidação na superfície do carbono sólido e sua interação com os processos de difusão em meios porosos, esse assunto permanece como uma área complexa e necessitando mais estudos. Isto ocorre principalmente devido a grande variedade na forma, tamanho e nas propriedades físico-químicas dos combustíveis sólidos.

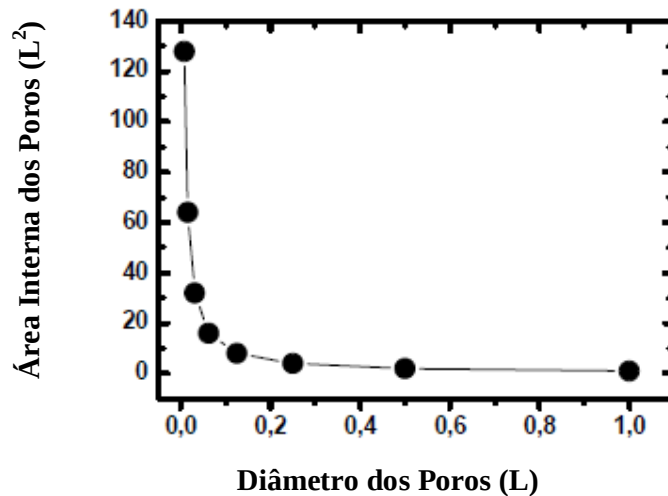


Figura 1.3. Simulação da Área Específica em função do diâmetro de poros, para porosidade constante (SANTOS e BARROS, 2005).

Os trabalhos de KANURY (1994) com um estudo teórico da pirólise e combustão de biomassa, HURT (1998) com uma revisão sobre a estrutura propriedades e reatividade dos combustíveis sólidos, e JENKINS et al. (1998) analisando as relações entre as características de biomassa e sua queima; mostram a necessidade de trabalhos de investigação nesta área.

Existem vários parâmetros operacionais para a queima e várias propriedades físicas e químicas dos combustíveis sólidos que podem modificar a reatividade efetiva de combustíveis, além dos parâmetros fundamentais como a temperatura, concentração de oxigênio, velocidade do gás, e o ambiente do reator.

Vale a pena mencionar a influência da estrutura química, da matéria mineral e da porosidade, como discutido por LAURENDEAU (1978). A estrutura química do carvão e o grau de ordem cristalina dependem do tratamento térmico e da temperatura final da amostra como mostrado na Figura 1.4.

A reatividade diminui com o aumento do grau de cristalinidade, HURT et al. (1995) e a presença de ligações sp_2 e sp_3 . O aumento da temperatura de tratamento térmico de carvão pode produzir outros mecanismos de perda de reatividade, com a sinterização e a desativação de catalisadores inorgânicos presentes na estrutura do carbono na estrutura do carvão vegetal ou do carvão mineral.

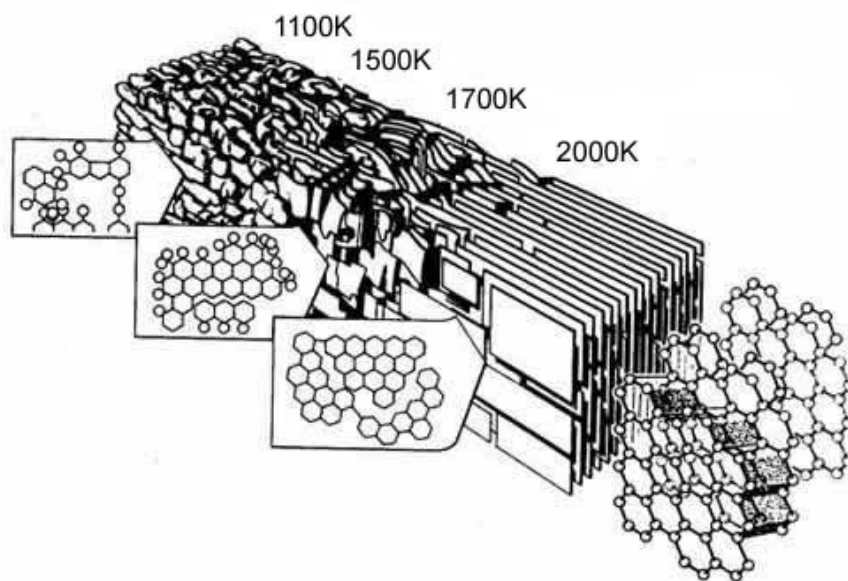


Figura 1.4. Mudanças na estrutura do carbono devido ao tratamento térmico (SAVAGE, 1993).

Durante a queima de combustíveis sólidos porosos à altas temperaturas, as reações são muito rápidas, o controle é difusional através da camada limite externa à partícula, e pode-se esperar que propriedades como porosidade, área específica, matéria mineral e outros fatores relacionados a reatividade dos combustíveis sólidos não atuem mais sobre a taxa de queima. Isto deve acontecer devido ao transporte de massa do oxigênio até a superfície do combustível, ser a etapa mais lenta no processo

de reação. Como consequência espera-se que a queima de carbono sólido, mesmo com diferentes porosidades e diferentes valores de área específica atinjam essencialmente a mesma taxa de queima.

Os dados experimentais da taxa de queima para grafite, carvão vegetal de babaçu, carvão vegetal de casca de eucalipto, e carvão vegetal de sabugo; (SANTOS, 1999) mostrados na Figura 1.5, não seguem a tendência esperada. Tipos diferentes de combustíveis, apresentam diferentes taxas de reação para temperaturas, acima de 1100K.

A Figura 1.5 mostra que o grafite no intervalo de temperatura de 1000 – 1200K apresenta uma variação da taxa de queima de mais de uma ordem de grandeza, com temperatura de transição próxima de 1120K. Para o mesmo intervalo de temperatura o carvão vegetal de casca mostra características de controle difusional com pouca influência da temperatura, e o carvão vegetal de babaçu, apresenta padrão misto no intervalo 900 - 1100K, com T_{tr} próxima de 1000K. Acima de 1200K, todos os combustíveis seguem um padrão difusional, embora com diferentes níveis de taxa de queima.

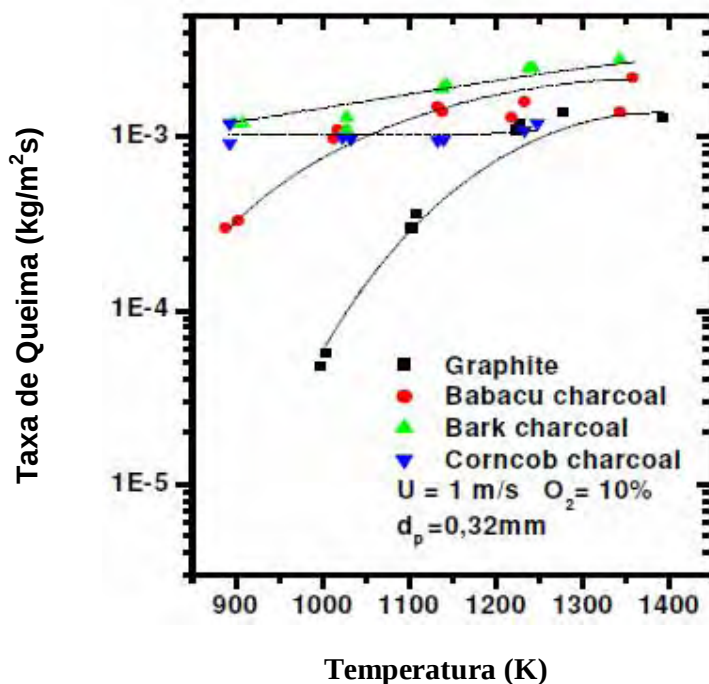


Figura 1.5. Taxa de queima versus temperatura, (SANTOS, 1999).

Para temperaturas abaixo de 1100K, o grupo de carvões vegetais, apresenta taxas de queima uma ordem de grandeza maior que a do grafite. Esses valores podem ser atribuídos à maior porosidade e área específica dos carvões vegetais, com maior superfície disponível para a reação química.

Este raciocínio é coerente com os dados da Tabela 1.3, onde o grupo de carvões tem os maiores valores de porosidade do que o grafite, e (exceto para o carvão vegetal de sabugo de milho) também apresentam os maiores valores de área específica.

No entanto apenas essas duas propriedades físicas, não são suficientes para explicar as diferenças de reatividade entre os vários carvões para temperaturas acima de 1200K.

Tabela 1.3. Propriedades físicas do grafite e carvões vegetais (SANTOS, 1999)

Propriedades	Grafite	Carvão de Casca	Carvão de Babaçu	Sabugo de Milho
Densidade Aparente (kg/m ³)	1800	500	1200	280
Área Específica (m ² /kg)	1200	4400	2000	1000
Cinzas (% massa)	0,2	17,8	6,2	3,3
Voláteis (% massa)	1,6	13,7	4,0	5,8
Carbono fixo (% massa)	98,2	68,5	89,9	90,9
Poder Calorífico superior (kJ/kg)	34099	23400	29600	31380
Porosidade (% volume)	18	76	30	80

1.4 Modelos e estudo dos mecanismos de controle da queima.

Estudos realizados por FIELD et al. (1967), AVEDESIAN e DAVIDSON (1973), SPALDING (1979) e SANTOS (1991) mostram diferentes hipóteses sobre os mecanismos e conceitos admitidos para a influência do meio, sobre os coeficientes de transferência de massa durante a queima de combustíveis sólidos.

Na Tabela 1.4, abaixo estão listadas as informações referentes à temperatura e velocidade do gás, tipo de combustível, dimensões das amostras de combustível, tipo de reator e a hipótese do mecanismo controlador da queima proposto pelos autores.

Tabela 1.4: Condições Experimentais de Queima e Mecanismos de Controle

Ref.	Reator	Combustível	Temperatura(K)	U (m/s)	$d_p (10^{-3})m$	Controle
(I)	LFB	Coque e “Char”	1173	0,21-0,38	0,23-2,6	MT
(II)	LFB	Antracito	1073-1087	0,20-0,30	5,0-6,0	MT
(III)	LFT	Eletrodo de carbono	1040-1133	2,20-5,33	4,0-8,0	CC
(IV)	LFB	Eletrodo de carbono	1073-1173	0,25-0,71	2,0-12,0	CC/MT/EC
(V)	LFB	Eletrodo de carbono	1073-1172	1,33-2,50	3,20?	CC/MT
(VI)	LFB	“Char”	1073-1173	0,25-0,71	1,8-4,3	CC/MT/EC
(VII)	LFB	Coque de petróleo	1173	0,53-0,68	3,0-14	MT/CC
(VIII)	LR	Eletrodo de carbono	1063-1073	7,46-9,0	5,0-9,0	CC/MT
(IX)	LFB	Coque de petróleo	973-1173	0,45-0,66	10-15	MT
(X)	LFT	Grafite	985-1110	0,46	3-13	MT
(XI)	LFT	Coque e “Char”	1223	1,0-2,7	1,3-2,7	MT
(XII)	LFT	“Char”	900-1200	2,3-3,6	4-12	MT

Onde:

(I) AVEDESIAN e DAVIDSON (1973), (II) BASU et al. (1975), (III) BASU (1984), (IV, V e VI) CHAKRABORTY e HOWARD (1980, 1981), (VII) LA NAUZE e JOUNG (1983), (VII) BASU e HALDER (1989), (IX) LA NAUZE et al. (1984), (X) PRINS et al. (1989), (XI) GUEDES de CARVALHO et al. (1991), (XII) HALDER et al. (1993); LFB (Leito fluidizado borbulhante), LFT (Leito fluidizado turbulento), LR (Leito recirculante), MT (Transferência de massa por difusão), CC (Controle cinético), EC (Efeito convectivo).

Analisando-se a Tabela 1.4, observa-se:

- Que o intervalo de temperatura estudado, está limitado entre 900 e 1223K, devido ao interesse de se evitar temperaturas que provoquem a fusão das cinzas dos combustíveis; e se trabalhar próximo à temperatura que favoreçam a absorção de SO_x.

- A pouca variedade das propriedades físico-químicas dos combustíveis testados, como eletrodo de carbono, grafite e antracito; e também nos trabalhos citados a falta de dados de caracterização que dificulta comparações sobre a reatividade dos combustíveis utilizados.

- Uma grande variedade nos valores de velocidade do gás, entre 0,2 e 9 m/s, que provoca diferenças no efeito convectivo na transferência de massa.

- A falta de consenso sobre o mecanismo de controle da reação de queima, para o intervalo de temperatura utilizado.

1.4.1 Expressões para a taxa de queima.

Em termos do consumo de massa de carbono por unidade de tempo e área externa da partícula, a taxa de queima (**M**) é dada por:

$$M = \Delta K_m (C_p - C_s) \quad (1.1)$$

quando o mecanismo controlador é a transferência de oxigênio até a partícula, e por:

$$M = K_c (C_s)^n \quad (1.2)$$

quando o controle da taxa de queima é a velocidade da reação química, onde:

M = taxa de queima ($\text{kgmol/m}^2 \text{ s}$).

K_m = coeficiente de transferência de massa para a difusão de O_2 na direção da superfície do combustível (m/s).

C_p = concentração de O_2 no gás de fluidização (kgmol/m^3).

C_s = concentração de O_2 na superfície externa da partícula (kgmol/m^3).

Δ = fator numérico, para consideração estequiométrica em função do produto da reação ser CO ou CO_2 .

n = ordem aparente da reação.

O coeficiente cinético **K_c** é geralmente expresso na forma da equação de Arrhenius:

$$\mathbf{K_c} = \mathbf{K_o} \cdot \exp\left(-\frac{\mathbf{E_a}}{\mathbf{RT_p}}\right) \quad (1.3)$$

Onde: **K_o** = valor limite de **K_c** para $1/T_p \geq 0$;

E_a = energia de ativação aparente (kJ/mol);

R = constante universal dos gases (kJ/mol.K);

T_p = temperatura da partícula (K).

Após a evolução dos voláteis, o consumo de carbono pode ocorrer segundo várias reações possíveis. As principais são:





As reações (1.4) a (1.7) são reações chamadas heterogêneas e ocorrem na interface sólido–gás, nas superfícies externa e interna da partícula.

As reações descritas em (1.8) e (1.9) são reações homogêneas de oxidação de CO e H₂, na fase gasosa. Após a devolatilização completa da biomassa a presença do hidrogênio e de vapor de água, nas reações (1.7) e (1.9), refere-se à situações em que o ar de queima apresenta umidade.

Estudo realizado por ARTHUR (1951) e por LEWIS, GILLILAND e PAXTON (1954), mostram que CO e CO₂ são ambos produtos primários da reação de oxidação do carbono.

As expressões (1.1) da taxa de queima em função da transferência de massa e (1.2) da taxa de queima em função da velocidade das reações químicas, necessitam do conhecimento da concentração de O₂ na superfície, **C_s**, que em geral é desconhecida.

Seguindo FIELD et al (1967), e considerando-se Δ=1 para o caso de CO₂ ser o produto da reação de queima, equações (1.1) e (1.2) podem ser transformadas para eliminar **C_s**, dando:

$$M = K_c (1 - x)^n C_p^n \quad (1.10)$$

$$\text{onde,} \quad \mathbf{x} = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{W}_m} \quad (1.11)$$

$$\text{e,} \quad \mathbf{W}_m = \mathbf{K}_m \mathbf{C}_p \quad (1.12)$$

$\mathbf{W}_m$ é o limite difusional para taxa de queima, obtido quando as reações químicas são tão rápidas que $\mathbf{C}_s$ tende a zero e a taxa de queima é controlada somente pela transferência de massa do oxigênio para a superfície da partícula.

A equação (1.10) pode ser usada para fornecer relações de $\mathbf{M}$ em função da ordem $\mathbf{n}$ da reação. Para reação de primeira ordem ($\mathbf{n} = 1$) tem-se:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{C}_p}{\frac{1}{\mathbf{K}_m} + \frac{1}{\mathbf{K}_c}} \quad (1.13)$$

Se a concentração superficial de O_2 na superfície da partícula é zero, a taxa de queima será controlada pela difusão de oxigênio através da camada limite em torno da partícula de combustível. Nessas condições a taxa de queima é controlada pela transferência de massa, $\mathbf{W}_m$, é dada pela equação (1.12).

Para se calcular a taxa de difusão de oxigênio para a superfície do combustível, o coeficiente de transferência de massa $\mathbf{K}_m$, deve ser conhecido como função de parâmetros característicos tais como velocidade do gás, propriedades do gás, tamanho das partículas de carbono, etc.

Como mostrado em SMITH (1982) o enfoque mais comum para sistemas gás-sólido (leito fixo, leito fluidizado ou “arraste”) tem sido determinar $\mathbf{K}_m$ em função do número de Sherwood, $\mathbf{Sh}$, definido por

$$\mathbf{Sh} = \mathbf{K}_m \cdot \frac{d}{D} \quad (1.14)$$

onde, ***d*** é o diâmetro da partícula de carbono expresso em metros, e ***D*** é o coeficiente de difusão molecular do oxigênio em nitrogênio, em m²/s.

Para uma partícula isolada no gás, na ausência de efeitos convectivos - ***Sh*** = 2. Considerando-se uma partícula esférica fixa em um fluido ***Sh*** pode ser expresso como uma função da vazão do gás e do diâmetro da partícula, através do número de Reynolds (***Re***), e do número de Schmidt (***Sc***) que representa as propriedades do gás, na forma:

$$\mathbf{Sh} = 2 + \mathbf{BRe}^{\frac{1}{2}} \mathbf{Sc}^{\frac{1}{3}} \quad (1.15)$$

$$\mathbf{Re} = \frac{\mathbf{d}}{\quad} \quad (1.16)$$

$$\mathbf{Sc} = \frac{\quad}{\mathbf{D}} \quad (1.17)$$

onde:

ρ é a densidade do gás (kg/m³).

μ é a viscosidade dinâmica do gás (Pa.s, ou kg.m⁻¹.s⁻¹).

v é a velocidade do gás (m/s).

d é o diâmetro característico da partícula de combustível (m).

D é o coeficiente de difusão do oxigênio em nitrogênio (m²/s).

B é uma constante numérica

Alterações das equações (1.14) e (1.15), podem ser feitas para adequá-las às características particulares do meio onde ocorre a queima, a exemplo do mostrado em AVEDESIAN e DAVIDSON (1973), LA NAUZE, JUNG e KASTL (1984) e GUEDES de CARVALHO et al. (1991).

Como citado anteriormente, em ARTHUR (1951) e por LEWIS, GILLILAND e PAXTON (1954), CO e CO₂ são ambos produtos primários da reação de oxidação do carbono. Os perfis de concentração de CO, CO₂ e O₂, em torno da partícula de carvão vegetal queimando podem ser calculados através de balanços de massa e energia para cada gás, como nos trabalhos de BASU, BROUGHTON e ELLIOT (1975), CARAN e AMUNDSON (1977), GORDON, CARAN e AMUNDSON (1978), BUKUR e AMUNDSON (1981), CALLEJA, SAROFIN e GEORGAKIS (1981) e ROSS e DAVIDSON (1982).

Nos modelos de película simples ("single film"), as partículas de carbono reagem diretamente com O₂ para formar CO e CO₂. Os dois extremos, quando CO ou CO₂ são produzidos, foram considerados por ROSS (1979), ROSS e DAVIDSON (1982) e CALLEJA, SAROFIN e GEORGAKIS (1981). Estes pesquisadores ampliaram suas análises para incluir a oxidação de CO dentro da camada limite, possibilitando considerar que tudo se passa como se CO₂ fosse o único produto da reação. A forma dos perfis de concentração para este caso é mostrado na Figura 1.6a.

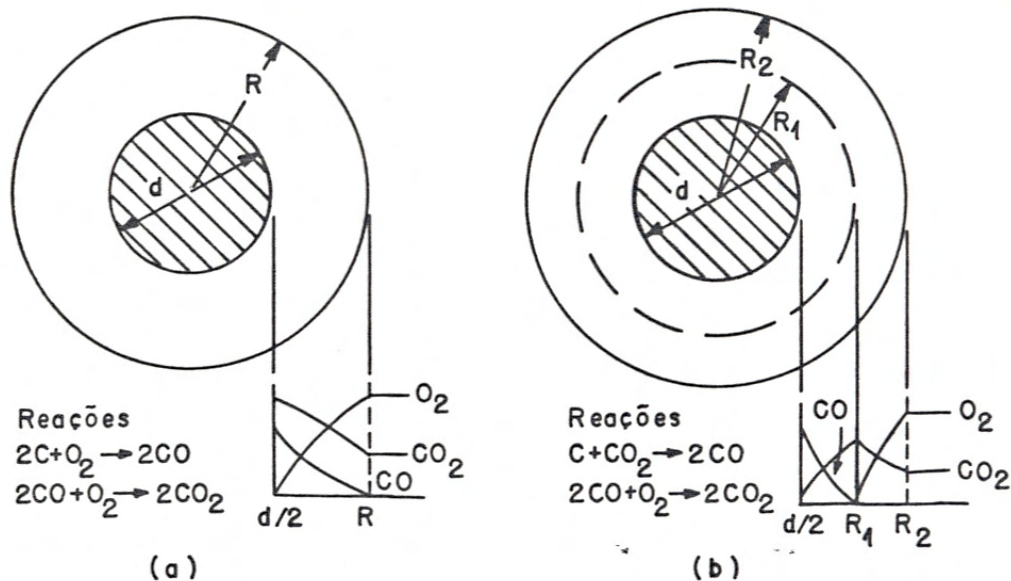


Figura 1.6: Concentração de O₂, CO, CO₂, em torno de uma partícula esférica de carbono, queimando em regime de controle difusional, (a) película simples, (b) película dupla (LA NAUZE, 1985).

Uma abordagem alternativa, conhecida como modelo da película dupla (“Double film”) foi usada por AVEDESIAN e DAVIDSON (1973), para descrever as reações ao redor da partícula. Nesta abordagem supõe-se que o oxigênio difundido em direção à partícula é consumido na película externa antes de alcançar a sua superfície, produzindo CO₂. Esse CO₂ produzido na queima se difunde na direção contrária à partícula e também para a superfície da partícula através da película interna, onde reage para formar CO, segundo a reação:



Os perfis de concentração para esse modelo são apresentados na Figura 1.6b.

Maiores detalhes sobre os perfis de concentração de O₂, CO, CO₂, são apresentados em DAVIDSON et al. (1985).

No entanto para os objetivos deste estudo trabalha-se com as hipóteses de FIELD et al. (1967), que apresenta a idéia da oxidação de CO dentro da camada limite para partículas maiores do que 1mm, indicando que na queima de partículas grandes, como é usual na queima de biomassa, a oxidação do carbono ocorre predominantemente segundo a equação (1.4).

1.5 OBJETIVOS

A origem deste trabalho está nos estudos de SANTOS (1991), que utilizou um reator leito fluidizado borbulhante (RLFB), para o estudo dos mecanismos de queima de combustíveis vegetais. Escolheu-se naquela época um RLFB devido à sua ampla

utilização em processos físicos (como secagem e recobrimento de partículas), químicos (como reações catalíticas) e termoquímicos (como pirólise, gaseificação e combustão). Hoje a tecnologia do RLFB, se mantém atrativa e adequada para a utilização de biomassa como uma fonte de energia renovável e neutra em relação à produção de gases geradores do efeito estufa. O crescente interesse e a necessidade da utilização de energia renovável na matriz energética do nosso país é também motivação para este estudo sobre as relações entre as propriedades físicas dos carvões vegetais e a sua reatividade.

Quando um combustível sólido poroso queima a alta temperatura, as reações são muito rápidas e deve-se esperar que propriedades como porosidade, área específica, efeito catalítico de conteúdo mineral e outros fatores classicamente relacionados à reatividade dos combustíveis; não influenciam a taxa de queima. Isto deve acontecer por que o transporte difusivo de oxigênio é o passo mais lento do processo.

Resultados experimentais de SANTOS (1991), a exemplo daqueles mostrados na Figura 1.5, contrariam o esperado para a taxa de queima no regime de controle difusional; e nos motivam a estudar como e por que esses resultados ocorrem.

Os objetivos neste trabalho são:

- Produzir amostras de carvões vegetais de biomassas com distintas características físicas, sob condições controladas de tratamento térmico.
- Obter dados básicos de propriedades físicas dessas amostras de carvões vegetais.

- Estudar a influência das propriedades físicas das amostras, no processo da queima de carvões vegetais.

- Estudar a medida da emissividade das amostras de carvão vegetal, como parâmetro na reatividade.

- Analisar a distribuição de poros como parâmetro no estudo da reatividade dos carvões.

CAPÍTULO 2

TEMPERATURA DE QUEIMA DAS PARTÍCULAS DE COMBUSTÍVEL

O conhecimento da temperatura da massa de combustível durante o processo de queima é essencial para o estudo dos mecanismos de controle da combustão, além da caracterização físico-química das amostras. Para valores “baixos” de temperatura onde o controle é cinético, a importância da temperatura está expressa na equação (1.3)

$$K_c = K_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (1.3)$$

onde T_p é temperatura da amostra de combustível. Para intervalos de temperatura característicos do controle por transferência de massa, a necessidade do conhecimento da temperatura, se manifesta pela necessidade de calcular os valores dos números de Reynolds (Re), Schimdt (S_c) e de Sherwood (S_h) nas equações (1.14) a (1.17).

É conhecido que na queima em grelha de uma churrasqueira, ou na lareira, pode-se identificar na pilha de carvão queimando regiões de temperaturas diferentes: maior a temperatura maior “brilho”, menor temperatura menor “brilho”. As razões para a diferença de temperatura nesses casos se devem às diferenças de transferência de calor e massa, nas diferentes posições dentro do leito fixo formado pela massa de carvão.

Em fornos industriais (leito fluidizado, combustão pulverizada, ou queima em grelha) ou em montagens experimentais no laboratório, apresentando condições homogêneas de temperatura, concentração de oxigênio e velocidade do gás, pode se observar diferenças de temperatura associadas aos diferentes tipos de combustível.

Em todos esses exemplos, a tarefa de medir a temperatura pode ser realizada fotograficamente como citado por LA NAUZE (1985), por termografia ou pirômetros de radiação IR, por pirômetros ópticos (medidas sem contato) ou comumente pelo uso de termopares.

Quando combustíveis são mais reativos, é possível observar que em relação ao ambiente do forno ou queimador, a partícula sólida queimando parece mais brilhante que o ambiente de queima. Em diversos trabalhos, verificou-se que as partículas queimando apresentam uma diferença de temperatura (ΔT) de 200K acima da temperatura do reator em BASU (1977 apud SANTOS 1991), entre 20 e 215K em CHAKRABORTY e HOWARD (1978, 1979) e de até 100K em SANTOS (1991).

Nas últimas décadas uma imensa quantidade de trabalhos foi realizada procurando determinar as razões por que combustíveis sólidos queimam com taxas tão diversas. Desenvolveram-se pesquisas considerando:

- modelos de reação de película simples, ou película dupla,
- produtos primários da reação; CO, CO₂ ou ambos,
- Local da reação de queima: superficial, ou intra poros,
- mecanismo de controle: difusional, cinético ou misto,
- realização de balanço térmico para calcular a temperatura da partícula.
- etc.

Associado à dificuldade de se entender completamente os fenômenos que determinam a queima dos combustíveis sólidos, verifica-se no trabalho de BASU (1985) que mostra uma revisão sobre a queima de partículas isoladas de carvão. Em mais da metade dos trabalhos consultados não se apresenta um balanço de energia para cálculo da temperatura esperada da amostra de carvão.

Em SANTOS (1999) no estudo dos modelos e mecanismos da queima de sólidos, o autor observa que a utilização de resultados experimentais obtidos em um pequeno intervalo de temperatura (900-1273K), e a falta de caracterização físico-

química dos combustíveis queimados leva à formulação de modelos empíricos de utilização limitada. Como consequência os modelos falham quando usados para comparação com resultados experimentais da queima de combustíveis diferentes em um intervalo mais amplo de temperatura.

SANTOS e BARROS (2005) apresentam estudo incipiente, das relações entre as propriedades físicas dos combustíveis sólidos e a sua reatividade. As amostras foram caracterizadas quanto à área específica, porosidade, teor de cinzas, voláteis e carbono fixo. Mediu-se a emissividade e a distribuição de poros das amostras. Os autores propõem a idéia da emissividade do carbono fixo e da porosidade como parâmetros relevantes no controle da taxa de queima. Verificou-se que no intervalo de temperatura típicos do controle cinético que a porosidade e a área específica aumentam a área superficial interna disponível para a reação química; e sugere-se que para altas temperaturas no controle difusional, a temperatura final do combustível é determinada pela emissividade a qual para o grafite e os carvões testados, é maior para sólidos menos porosos.

2.1 Relação entre a temperatura de equilíbrio e a emissividade.

Para uma simulação teórica da relação entre a temperatura de equilíbrio da partícula de carbono, e sua emissividade, utilizou-se dados de SANTOS (1991), da queima de grafite e carvões vegetais. Uma partícula de combustível sólido em equilíbrio térmico, deve satisfazer a equação (2.1).

$$Q_g - Q_{shc} - Q_{hg} - Q_{conv} - Q_{rad} = 0 \quad (2.1)$$

Cujos termos são calculados pelas seguintes equações

$$Qg = \frac{Mc.PC}{tr} \quad (2.2)$$

$$Qshc = \frac{Mc.Cpc.(Tp - Ta)}{tr} \quad (2.3)$$

$$Qhg = \frac{Mg.Cpg.(Tp - Ta)}{tr} \quad (2.4)$$

$$Qconv = h.A(Tp - Tq) \quad (2.5)$$

$$Qrad = \epsilon . Ap.(Tp^4 - Tq^4) \quad (2.6)$$

Onde

Qg é a potência térmica gerada pela queima da partícula (W).

Qshc é a potência térmica gasta para o aquecimento da partícula, até a temperatura de equilíbrio durante a queima (W).

Qhg é a potência térmica gasta para o aquecimento do ar de queima (W).

Qconv é a potência térmica perdida, por convecção para o ambiente do queimador (W).

Qrad é a potência térmica perdida, por radiação para o ambiente do queimador (W).

T_a é temperatura ambiente (K)

T_p é a temperatura da partícula em equilíbrio térmico (K)

T_q é a temperatura do queimador, em condição de controle difusional (K)

Calcula-se o valor da emissividade como:

$$\epsilon = \frac{Qg - Qshc - Qhg - Qconv}{Ap.(Tp^4 - Tq^4)} \quad (2.7)$$

Os cálculos foram feitos para valores de temperatura característicos do controle difusional, e escolhendo-se valores de T_p maiores que T_q , de maneira que a diferença de temperatura entre a partícula e o leito do queimador ($T_p - T_q$), respeitasse as diferenças verificadas experimentalmente por BASU (1977), por CHAKRABORTY e HOWARD (1978, 1979) e por SANTOS (1991).

O resultado da simulação está mostrado na Figura 2.1.

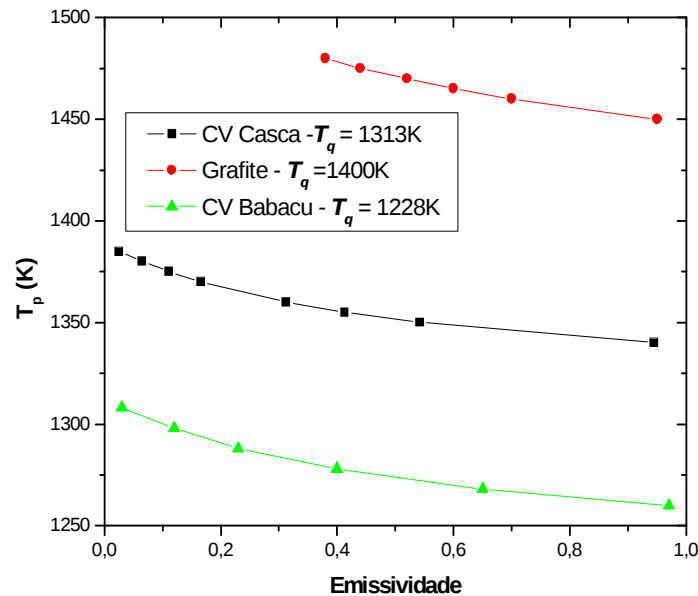


Figura 2.1: Relação entre temperatura de equilíbrio da partícula T_p e emissividade.

Observa-se na Figura que os valores de temperatura para controle difusional são maiores para grafite (menos reativo), que para carvão vegetal de babaçu e carvão vegetal de casca de eucalipto (mais reativos). Observa-se também que quando o ΔT aumenta; entre o combustível e o leito do queimador corresponde a menores valores de emissividade, para todas as amostras testadas.

CAPÍTULO 3

MEDIDAS DA EMISSIVIDADE DE CARVÕES VEGETAIS E DE GRAFITE.

No capítulo anterior fez-se uma simulação da variação da temperatura de equilíbrio térmico em função da emissividade, com algumas simplificações, e verificou-se que teoricamente para altas temperaturas, a troca de calor por radiação térmica pode ser um parâmetro relevante para a temperatura do combustível e, portanto para a sua reatividade. Neste capítulo apresentam-se alguns conceitos básicos sobre a troca de calor por radiação térmica, a preparação de amostras, e o arranjo experimental para realização das medidas de emissividade.

3.1 Radiação térmica

Radiação térmica é radiação eletromagnética emitida por toda matéria (sólido, líquido ou gás), em função de sua temperatura. Todo corpo com temperatura acima do zero absoluto ($-273,15^{\circ}$ Celsius) emite radiação térmica. A energia da radiação térmica se propaga com a velocidade da luz, exibindo a relação entre a frequência (ν) e o comprimento de onda (λ):

$$c = \quad (3.1)$$

onde

c = velocidade da luz (3×10^8 m/s)

λ = comprimento de onda ($\mu\text{m} = 10^{-6}$ m)

ν = frequência (s^{-1})

Desta forma relaciona-se a frequência com o comprimento de onda no espectro, desde que a velocidade da luz seja uma constante.

O radiador térmico ideal é chamado de corpo negro. O corpo negro é um modelo idealizado, no qual toda a radiação incidente é absorvida, independente do comprimento de onda e da direção de incidência. Este corpo absorveria toda a radiação nele incidente e, para uma dada temperatura e comprimento de onda, emitiria o máximo possível de radiação térmica: sendo o padrão de comparação para todas as superfícies reais. Assim, como mostrado em HOLMAN (1997), a taxa emitida em cada comprimento de onda é chamada de emitância ou potência emissiva espectral ($\text{W/m}^2\mu\text{m}$) do corpo negro é dado pela Lei de Planck, segundo a qual:

$$E_b = \frac{c_1 \cdot T^{-5}}{e^{\frac{c_2}{T}} - 1} \quad (3.2)$$

onde:

$$C_1 = 3,743 \times 10^8 \text{ W} \cdot \mu\text{m}^4/\text{m}^2$$

$$C_2 = 1,4387 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

Integrando-se (3.2), para todo o espectro de comprimento de onda, tem-se a equação de Stefan-Boltzman, onde E_b é a potência total emitida em (W/m^2), por um corpo negro à temperatura $T(\text{K})$.

$$E_b = \sigma T^4 \quad (3.3)$$

sendo $\sigma = 5,6697 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$, a constante de Stefan-Boltzmann.

Apresenta-se na Figura 3.1, dois gráficos da emitância em função da temperatura (fig. 3.1a) e do comprimento de onda, para corpo negro, corpo cinza e corpo real (fig. 3.1b).

Observa-se que o corpo cinza apresenta uma menor emitância que em relação ao corpo negro, mas emite de forma semelhante por um fator ϵ_λ , em todo o intervalo de comprimento de onda.

A emissividade de corpo cinza (ϵ_λ) é definida como sendo a razão entre a emitância do corpo cinza e a emitância do corpo negro (valor máximo de emitância para cada temperatura e cada comprimento de onda).

$$\epsilon_\lambda = \frac{E}{E_b} \quad (3.4)$$

onde, ϵ_λ se mantém constante para cada comprimento de onda considerado, não sendo função da temperatura.

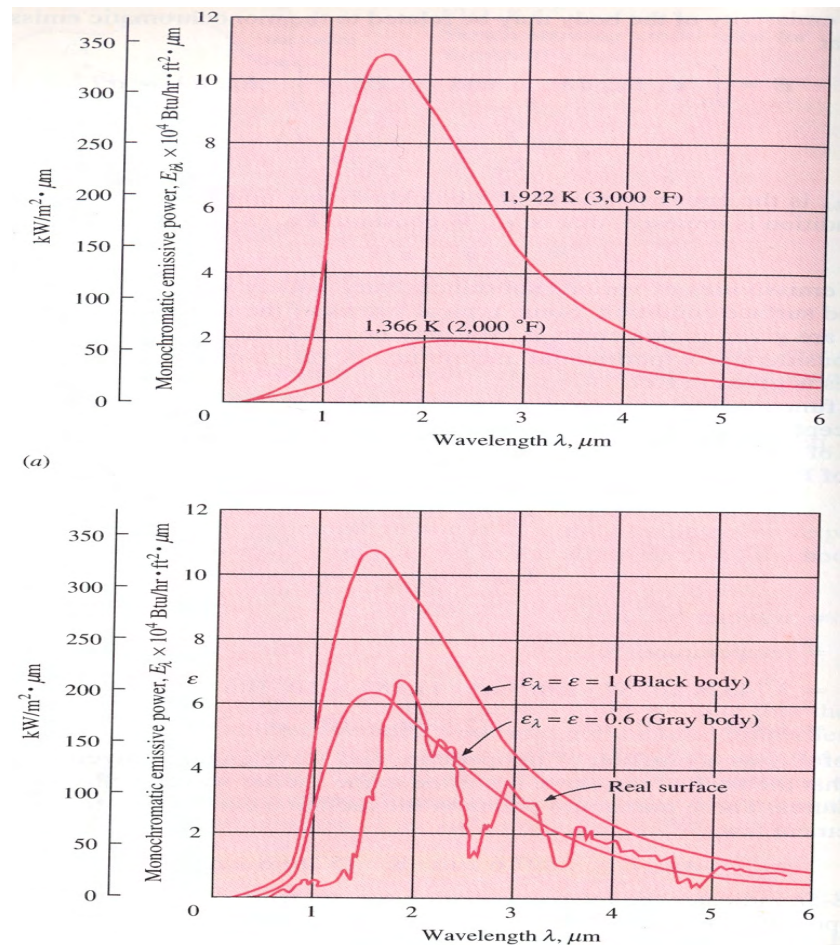


Figura 3.1: a) Emitância de um corpo negro em função de λ e de T. b) Comparação da emitância para corpo negro, corpo cinza e corpo real. (HOLMAN, 1997).

Para um corpo real, que pode não emitir para todo comprimento de onda, a emissividade é definida como uma emissividade média tal que:

$$= \frac{\int E d}{\int E_b d} = \frac{E_{real}}{\Delta T^4} \quad (3.5)$$

Onde E_{real} , é a soma de toda a energia emitida pelo corpo real em função da sua temperatura e ε pode variar com a temperatura.

3.2 Preparação de amostras

Para atender os objetivos deste trabalho procura-se produzir amostras de carvões vegetais a partir de madeiras com características distintas de densidade e porosidade, através da escolha de espécies vegetais distintas. As amostras foram preparadas a partir de retalhos de madeiras como: **Imbuia (*Ocotea porosa* (Nees) Barroso, Lauraceae.)**, **Marfim (*Balfourodendron riedelianum* (Engl.), Rutaceae.)**, **Angelim ou Angelim Pedra (*Hymenolobium petraeum* duke leguminosae.)**, **Tatajuba (*Bagassa guianensis* Aubi., Moraceae.)**, **Canafístula (*Peltophorum dubium* (Leguminosae – Caesalpinioideae))**, **Palmeira Areca (*Dypsis lutescens*)**, **Caxeta ou Caixeta (*Tabebuia cassinoides* DC.)**. Obviamente não se pensa em obter dados para estudar ou estimular a queima dessas madeiras que (a exceção da Palmeira Areca usada abundantemente para fins ornamentais) hoje já são difíceis de encontrar na natureza ou para fins comerciais. O interesse nessas amostras deve-se a suas características físicas distintas e também para apresentar uma nova caracterização para espécies amplamente conhecidas. Da mesma forma utilizou-se de amostras de grafite como um padrão comparativo para reatividade, densidade, porosidade e emissividade.

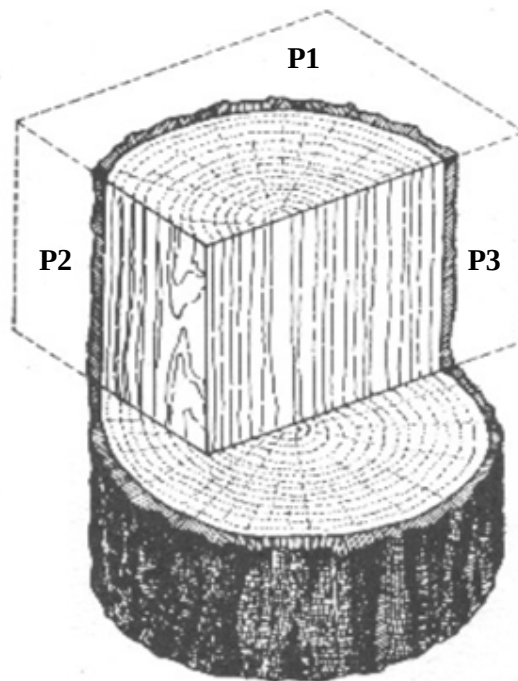


Figura 3.2 - Planos fundamentais da madeira: (P1) Plano transversal, (P2) Plano tangencial, (P3) Plano radial ou longitudinal. (LEPAGE et al, 1986).

As amostras dos diferentes tipos de madeira foram cortadas em pedaços com dimensões aproximadas de 5x4x1, em cm. Essas foram cortadas de forma que a maior face (5x4) em cm, mostrasse ou o corte transversal da madeira (plano P₁ na Figura 3.2) ou quando necessário, mostrasse o corte longitudinal (plano P₃ na Figura 3.2) para medidas da influência da direção do corte sobre o valor da emissividade.

As amostras foram cortadas em número suficiente para serem utilizadas nos testes de carbonização (3 amostras) e medidas de emissividade (3 amostras) e caracterização para análise imediata (9 amostras). Após o corte a superfície das amostras foi lixada, usando-se lixa de madeira 80. Nas Figuras 3.3 e 3.4, mostram-se respectivamente, uma amostra cúbica de Canafístula, e uma amostra de Angelim Pedra, antes da carbonização.

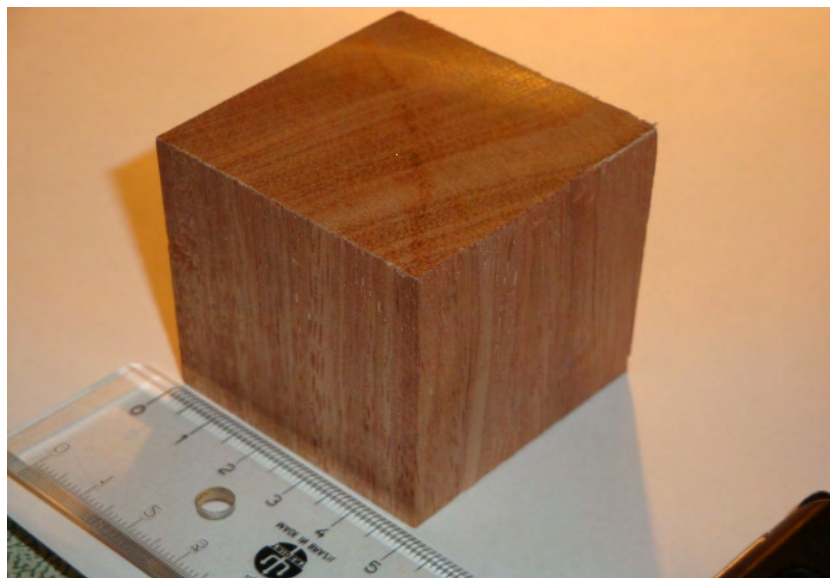


Figura 3.3: Amostra cúbica de Canafístula, reproduzindo os três planos de corte, transversal (topo), tangencial (face esquerda) e longitudinal (face direita)

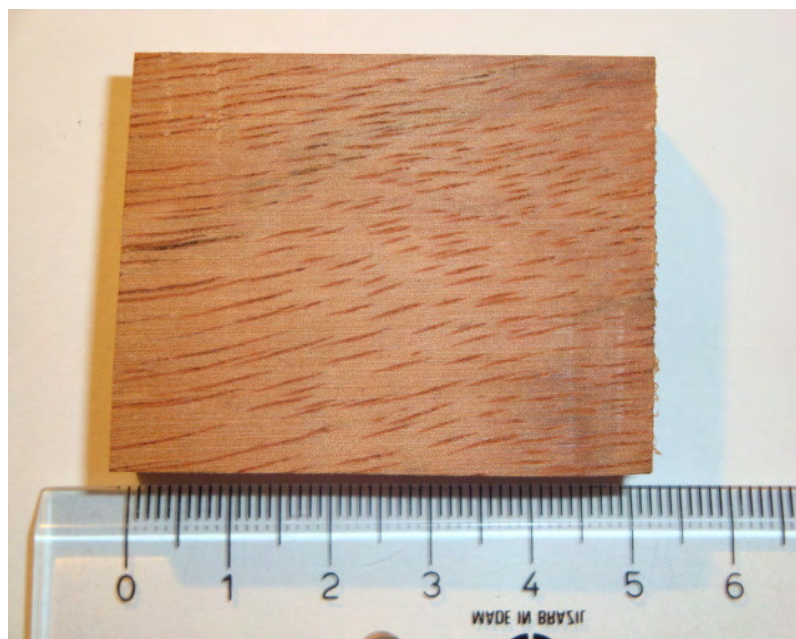


Figura 3.4: Amostra de Angelim Pedra (dimensões 5x4x1)cm, com corte longitudinal antes da carbonização.

3.2.1 Tratamento térmico das amostras

Como mencionado anteriormente, o tratamento térmico das amostras (TTA) de biomassa ou de carvões em geral; pode alterar a estrutura físico-química e a reatividade da amostra obtida ao final do processo. Para uniformizar a preparação das amostras a serem estudadas estabeleceu-se um procedimento único para o TTA.

Para controlar o procedimento do TTA, utilizou-se um Forno Tubular EDG-10PS, com capacidade de programação de até 10 conjuntos de temperatura, taxa de aquecimento e patamar; e temperatura máxima de 1500K. Mostra-se na Figura 3.5, a montagem experimental para carbonização das amostras.

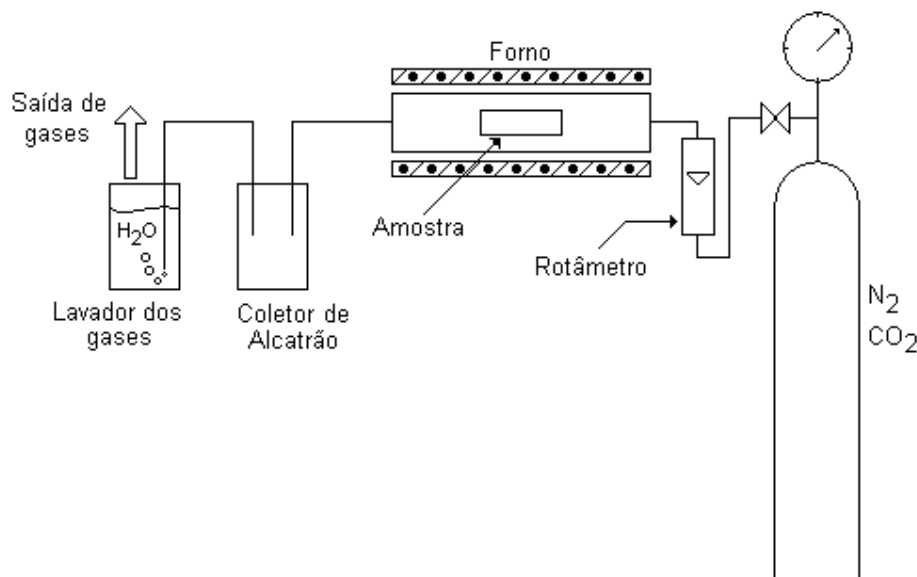


Figura 3.5: Esquema de montagem experimental para preparação das amostras de Carvão Vegetal.

A menor taxa de aquecimento programável foi de 1K/min. Para evitar a criação de tensões mecânicas, em função de deformações produzidas nas amostras, quando o processo de devolatização da amostra é muito rápido adotou-se trabalhar na menor taxa de aquecimento possível.

O uso dos patamares mantém as amostras na temperatura final de cada intervalo de temperatura, pelo tempo necessário para que se completem as transformações termoquímicas para aquela temperatura. Os valores dos intervalos de temperatura, taxa de aquecimento e patamares são mostrados na Tabela 3.1.

A finalidade dos patamares é também de diminuir a taxa de aquecimento escolhida. Neste caso (1K/min) diminui para (0,89K/min), melhorando a estabilidade termomecânica das amostras. As duas últimas linhas da tabela mostram uma variação maior de temperaturas entre dois patamares; isso se deve ao fato de a maior parte da devolatização da amostra (mais de 80% da perda de massa de voláteis) ocorrer para temperaturas abaixo de 673K.

Tabela 3.1 - Condições de tratamento térmico das amostras

Temperatura (K)	Taxa (K/min)	Patamar (min)
T _{ambiente} - 453	10	5
454 – 473	1	20
474 – 523	1	20
525 – 573	1	20
575 – 623	1	20
624 – 673	1	20
674 – 773	1	20
774 – 1273	1	20

Para evitar a oxidação das amostras durante o processo de carbonização, o processo de TTA é todo realizado em atmosfera de N₂, com um fluxo escolhido de 250 ml/min. O fluxo de gás inerte dentro do forno tem também a função de carregar os gases gerados na carbonização para coleta do alcatrão, e separação dos condensáveis por borbulhamento através de um recipiente com água.

Ao final do processo, o forno desliga-se automaticamente e inicia-se o processo de resfriamento natural. O fluxo de N₂ é interrompido para temperatura interna do forno menor de 473K. As amostras são retiradas apenas para temperaturas abaixo de 373K. O tempo total do processo dura cerca de 20 horas.

3.3 Medidas de emissividade.

A importância de se conhecer a emitância de carvões minerais ou biomassa é de fundamental importância para medidas de temperatura, taxas de devolatização, taxa de aquecimento de partículas e a potência radiada pelas partículas durante processos termoquímicos. BAXTER (1988) relata a dependência da emitância espectral (e, portanto, de emissividade) de partículas de carvão, em relação ao tipo de carvão, do grau de conversão e da granulometria. BHATTACHARYA e WALL (1999) mostram que para devolatização de carvões a emissividade é função do teor de cinzas, da granulometria e do grau de conversão pela mudança da constituição das amostras. A emissividade é também função da temperatura e das características da superfície das amostras como relatado por THORN e SIMPSON (1952), e da temperatura e da granulometria segundo WALL et al. (1995). Associado à constituição dos sólidos, a emissividade pode também variar com o intervalo de comprimento de onda da emissão.

As medidas de emissividade foram realizadas, para amostras de carvão vegetal preparadas usando-se o mesmo TTA, para se evitar variações devido ao grau de conversão das amostras. Da mesma forma o tratamento da amostra com a lixa 80 antes da carbonização deve evitar possíveis diferenças devido às condições da superfície das amostras.

Para medir a emissividade das amostras de carvão vegetal e de grafite, utilizou-se um Pirômetro de radiação infravermelha IRtec P500, adequado para medidas na faixa de temperatura de -30°C a 930°C (243K-1203K), e resposta espectral entre 8µm a 14µm, e diâmetro do alvo de 10 mm a 600 mm.

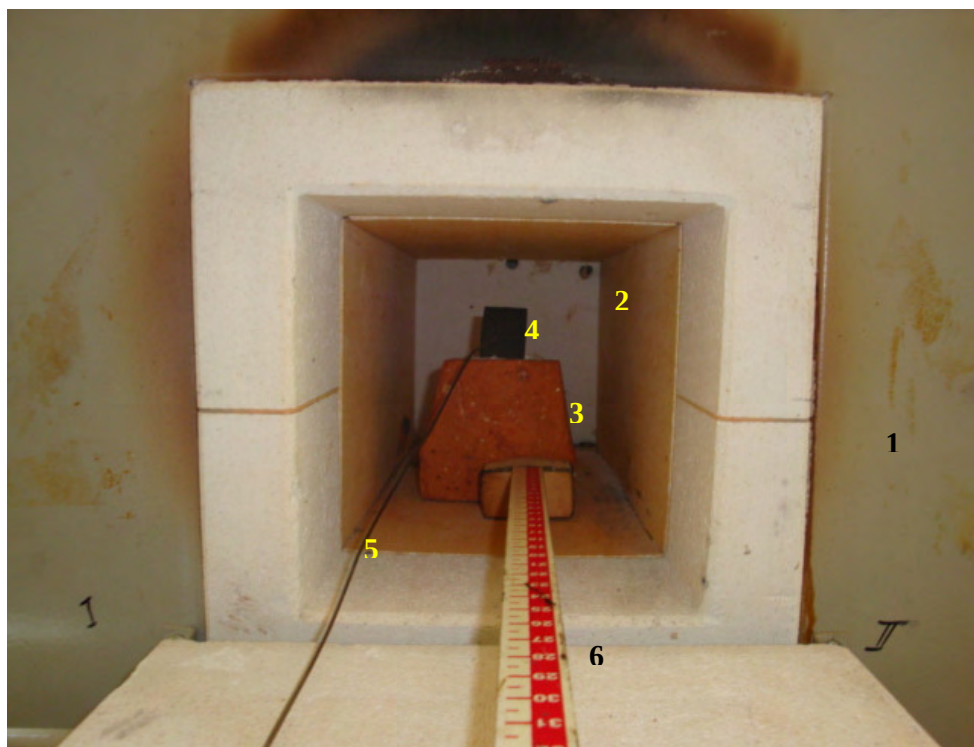


Figura 3.6: Vista do posicionamento da amostra dentro da mufla com termopar.

Na Figura 3.6, os números indicam: 1- Mufla, 2- Termopar da mufla, 3- Suporte da amostra, 4 - Amostra (com termopar fixado), 5- Termopar, 6- Régua para ajuste da posição da amostra na mufla.

As amostras foram preparadas com um pequeno orifício (diâmetro aproximado de 1,5 mm) feito na amostra de carvão vegetal ou de grafite, de forma a encaixar um termopar. O furo localiza-se perto do local da superfície onde será medida a emissividade. Utilizou-se este procedimento para assegurar que as medidas de temperatura do termopar e do pirômetro de radiação infravermelha (IR), devem ter valores muito próximos.

A amostra é fixada num suporte de material cerâmico (Figura 3.6), para que fique firme e não sofra variações em sua posição dentro do forno.

Após a fixação da amostra na base com o termopar fixado a ela, fecha-se o forno com manta de lã de rocha, preparada com um pequeno furo central usado para medir a temperatura da amostra com o pirômetro de IR. Essa abertura é mantida fechada quando não se está realizando a medida.

Durante todo o tempo necessário para a estabilização da temperatura da mufla na qual se faz a medida da emissividade, mantém-se um fluxo de nitrogênio pré-aquecido para evitar a oxidação da amostra durante o aquecimento e durante a medida.

A medida é realizada quando a mufla e a amostra atingirem a temperatura desejada. A Figura 3.7 mostra o arranjo físico, montado para a medida da emissividade.

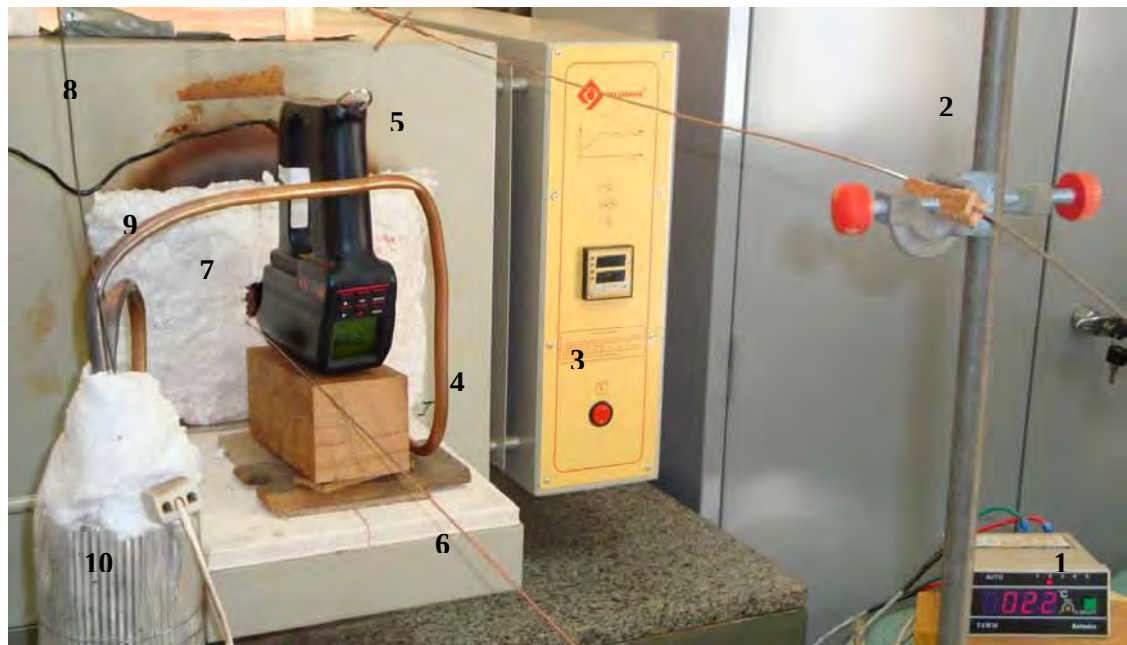


Figura 3.7: Montagem experimental para medida de emissividade.

Na Figura acima os números indicam: 1- Visor dos termopares. 2- Suporte para o termopar de controle de temperatura do gás. 3- Mufla – painel de controle. 4- Tubo

de cobre para transporte de gás aquecido – injetado próximo a amostra. 5- Pirômetro de IR. 6- Termopar de controle de temperatura da amostra. 7- Lã de rocha (tampão da porta da mufla), com furo central para “visualização” da amostra pelo pirômetro de IR. 8- Termopar para controle da temperatura do gás. 9- Tubos de cobre que levam o gás aquecido até a mufla. 10- Aquecedor de gás.



Figura 3.8: Foto do sistema de medida de emissividade, com isolamento térmico dos tubos de N_2 pré-aquecido eletricamente.

O pirômetro de IR fica em frente à mufla e à amostra (Figura 3.8), e fora do forno, posicionado de forma que receba a radiação da amostra perpendicularmente. O aparelho é dotado de sistema de mira “laser”, para marcar o local da medida através de

um círculo de luz vermelha. A área determinada pelo laser garante que a emissão de radiação IR recebida pelo sensor do pirômetro vem dessa região.

O procedimento para a medida da emissividade consiste em comparar as medidas de temperatura do termopar (tipo K; Cromel-Alumel) fixo na amostra; com a medida do pirômetro. Faz-se no pirômetro, o ajuste do valor da emissividade até que o valor medido pelo pirômetro seja igual ao do termopar.

3.4 Resultados experimentais

Os resultados das medidas de emissividade estão apresentados nas Figuras 3.9 – 3.14. Observam-se três grupos de dados:

- CV Marfim com valor médio de emissividade de $0,61 \pm 0,03$, CV Angelim com emissividade média de $0,73 \pm 0,04$ e CV Areca emissividade média de $0,76 \pm 0,04$.

- Grafite 1 e Grafite 2 com emissividades média de $0,89 \pm 0,02$, CV Imbuia com $0,87 \pm 0,03$ e CV Caxeta com $0,87 \pm 0,02$. Os valores das medidas de duas amostras diferentes de grafite (Figura 3.10) servem também como um padrão da precisão das medidas de emissividade, pelo método do pirômetro de IR.

- CV Tatajuba, com $0,96 \pm 0,02$.

Os valores de emissividade foram medidos, limitados pelas temperaturas de ignição das diferentes amostras usadas neste trabalho. Essa precaução deve-se, ao fato de que embora a mufla usada para os testes ter um fornecimento de nitrogênio pré-aquecido para prevenção de queima; em alguns testes observou-se que após a estabilização da temperatura da mufla e da amostra houve casos em que a temperatura da amostra subia e apresentava brilho na superfície indicando a ocorrência de oxidação.

Dentro deste intervalo de temperatura (370-850K), evitam-se as chances de oxidação. Tal cuidado justifica-se para que a medida da emissividade não contabilize o efeito da emissão de radiação devido à reação química da queima.

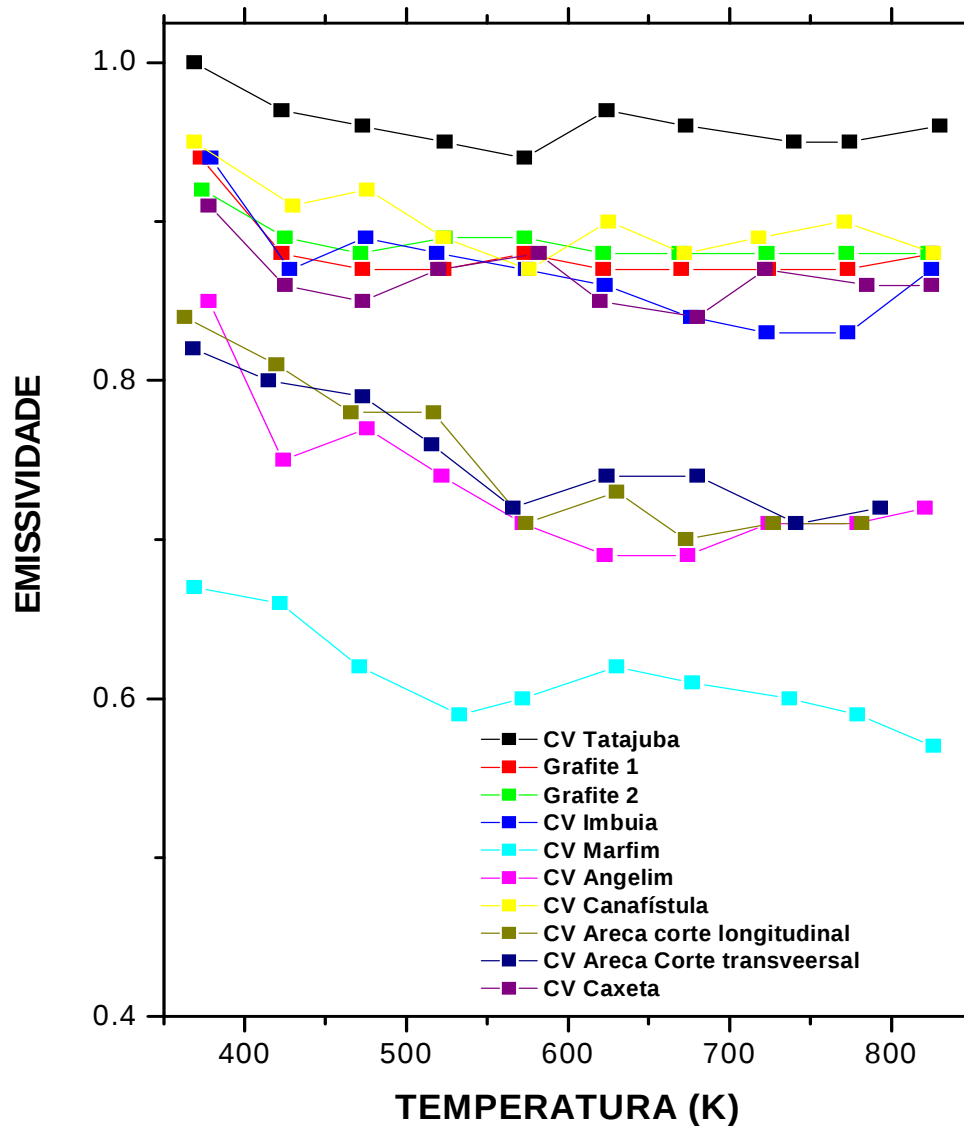


Figura 3.9: Medidas de emissividade de amostras de carvões vegetais (corte transversal) e grafites, em função da temperatura.

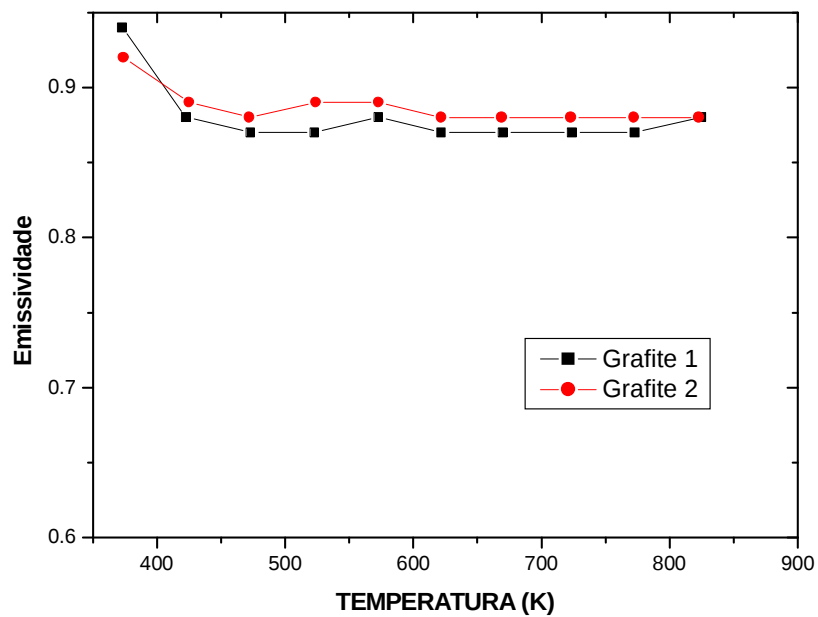


Figura 3.10: Emissividade em função da temperatura para Grafite 1 e Grafite 2.

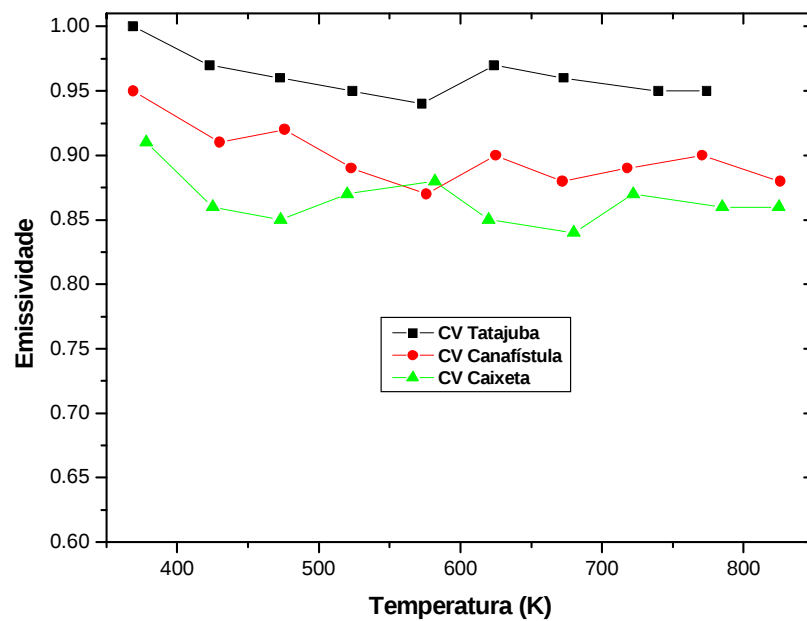


Figura 3.11: Medidas de emissividade para carvões vegetais (corte longitudinal) de Tatajuba, Canafístula e Caxeta; em função da temperatura.

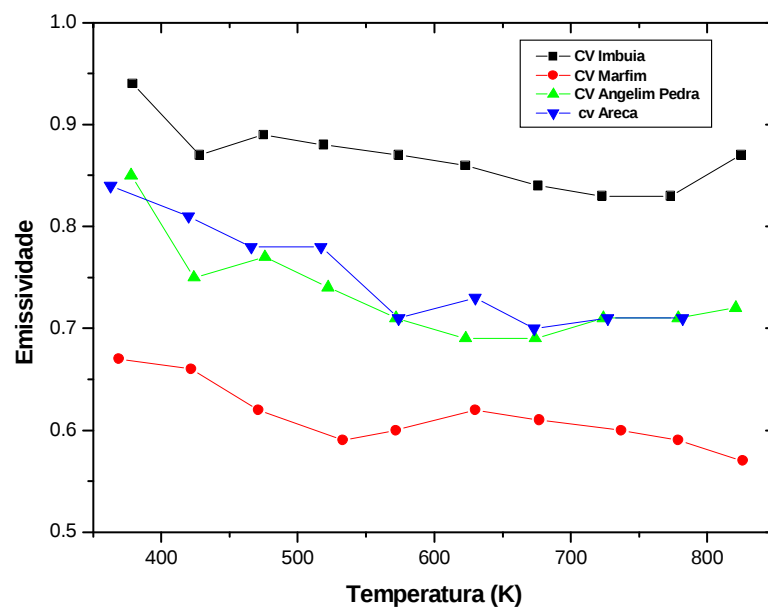


Figura 3.12: Medidas de emissividade para carvões vegetais (corte longitudinal) de Imbuia, Marfim, Angelim Pedra e Areca; em função da temperatura.

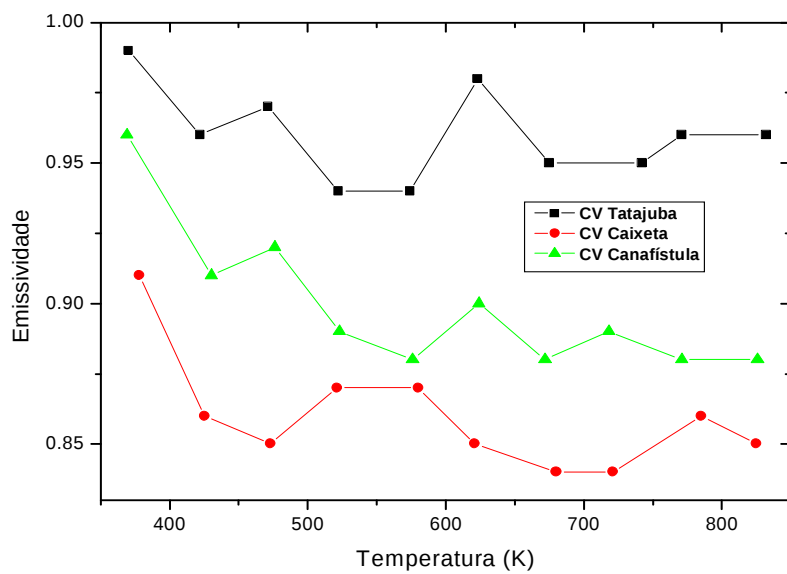


Figura 3.13: Medidas de emissividade de amostras de carvões vegetais (corte transversal) de Tatajuba, Caxeta e Canafístula, em função da temperatura.

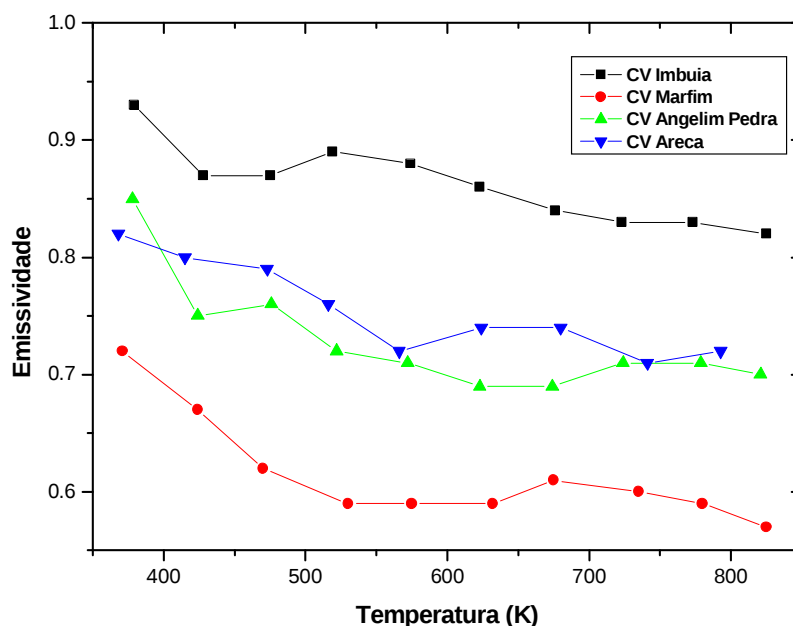


Figura 3.14: Medidas de emissividade de amostras de carvões vegetais (corte transversal) de Imbuia, Marfim, Angelim Pedra e Areca, em função da temperatura.

Os valores médios das medidas de emissividade dos carvões vegetais para corte transversal ou corte longitudinal são praticamente iguais dentro do erro experimental. Os valores médios das medidas são apresentados na Tabela 3.2.

Dentro do objetivo de estudar a emissividade das amostras de combustível sólido como um parâmetro relevante para a reatividade espera-se que os valores de emissividade sejam inversamente proporcionais a taxa de reação.

Usou-se o valor da temperatura de ignição (T_i) das amostras de carvão vegetal como representativo da reatividade das amostras: quanto menor T_i maior a reatividade da amostra. Os valores de T_i foram obtidos através de gráficos da análise termogravimétrica (TGA), como mostrado nas Figuras do Anexo1.

Tabela 3.2: Medidas de emissividade e temperatura de ignição (T_i)

Amostra	Emissividade média	T_i (K)
CV Areca	0,75±0,05	(65±1)x10¹
CV Marfim	0,61±0,03	(66±1)x10¹
CV Caxeta	0,87±0,02	(73±1)x10¹
CV Canafístula	0,90±0,02	(73±1)x10¹
CV Tatajuba	0,96±0,02	(75±1)x10¹
CV Angelim	0,73±0,04	(76±1)x10¹
CV Imbuia	0,87±0,03	(79±1)x10¹

Observa-se na Tabela acima que as amostras estão ordenadas em ordem decrescente de reatividade, seguindo critério da temperatura mínima de ignição. Os valores de emissividade, não seguem a mesma ordem indicando que a emissividade das amostras não deve ser o único parâmetro responsável pela determinação da reatividade dos combustíveis testados.

3.4.1 Ajuste de dados experimentais

Os gráficos de emissividade em função da temperatura apresentam um comportamento muito parecido. Para melhor evidenciar esse comportamento foi realizado um tratamento gráfico usando-se o programa ORIGIN 6.1 para ajuste dos dados deixando-se apenas os pontos experimentais e a curva traçada pelo programa.

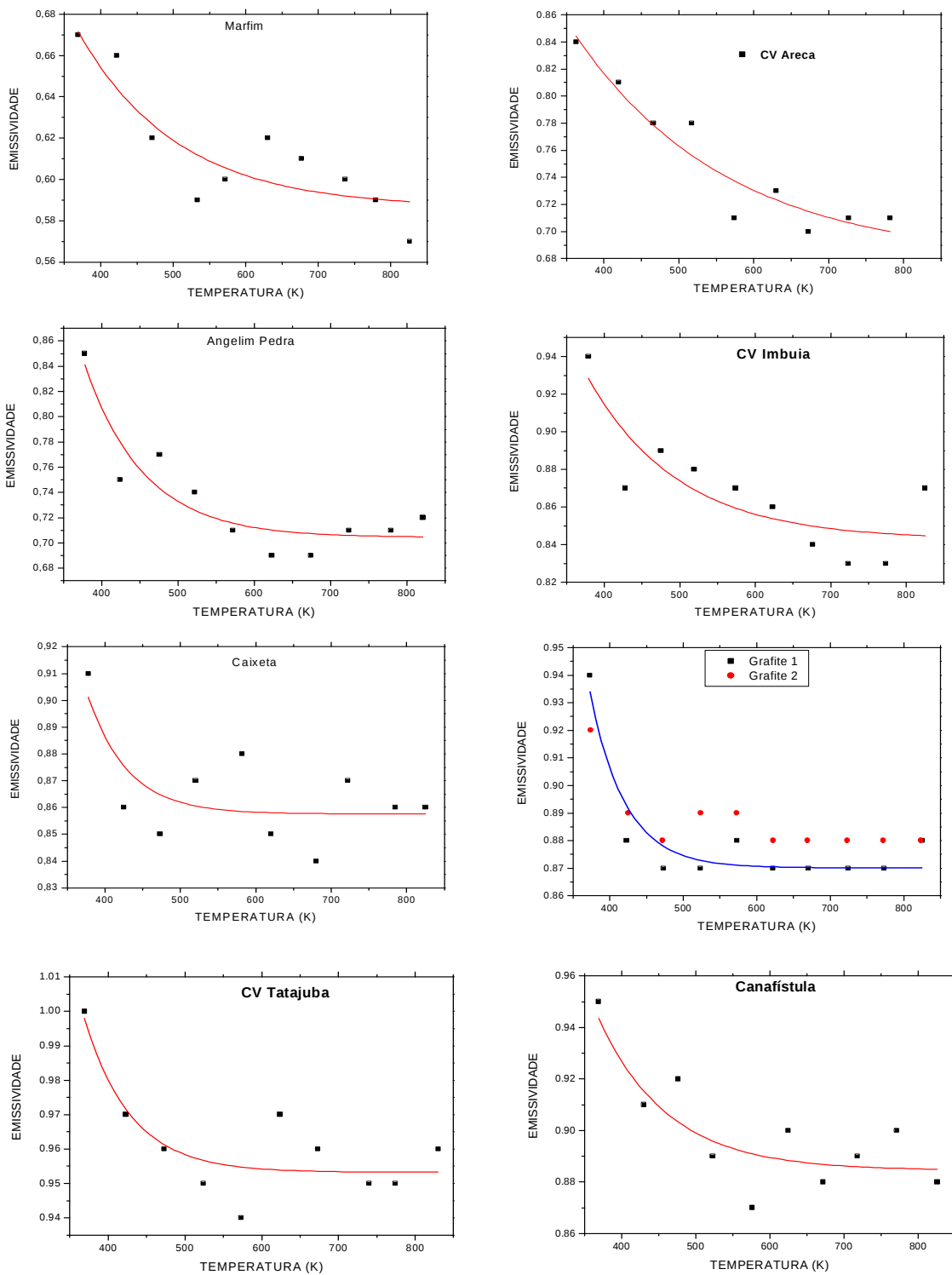


Figura 3.15: Ajuste das medidas de emissividade em função da temperatura.

É interessante notar nos gráficos da Figura 3.15, que o ajuste apresenta um comportamento médio dos pontos experimentais, muito semelhante à simulação mostrada na Figura 2.1, com a emissividade decrescendo em função da temperatura.

O ajuste feito nos gráficos deve representar uma tendência dentro do intervalo de resposta espectral do pirômetro de IR. A variação de cada medida em função da temperatura é função também de nossas amostras serem corpos reais (vide Figura 3.1), com diferenças na composição de matéria mineral e conteúdo de carbono.

Esses resultados são coerentes com os resultados na Figura 3.16, de BHATTACHARYA e WALL (1999); da emitância em função do comprimento de onda e da emitância em função da temperatura, no intervalo de comprimento de onda de 9 a 12 μm . O intervalo de medida do pirômetro de IR, usado nas medidas de emissividade é de 8 a 14 μm .

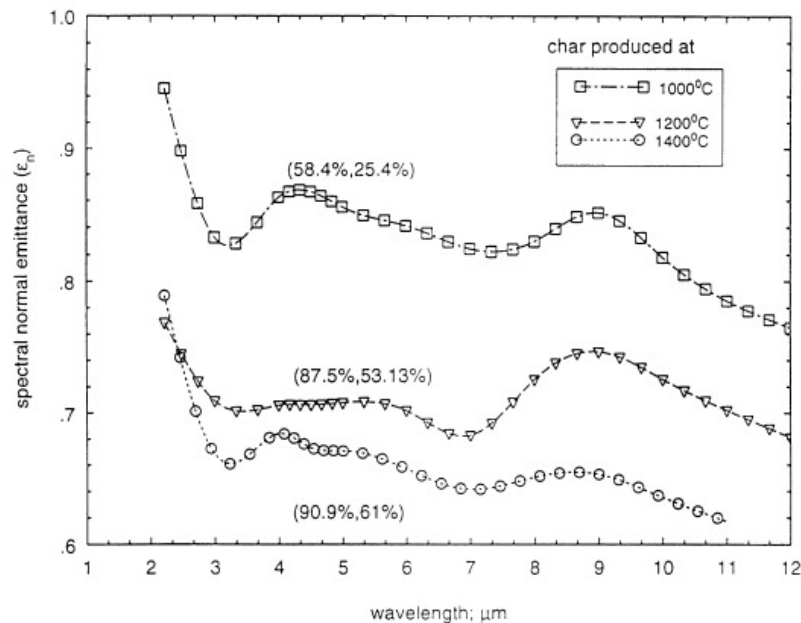


Figura 3.16: Emitância em função do comprimento de onda e da temperatura (BHATTACHARYA e WALL, 1999)

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de madeira e dos carvões vegetais produzidos foram caracterizadas quanto a densidade aparente, porosidade, análise imediata (matéria volátil, carbono fixo e cinzas), e temperatura de ignição. Realizou-se também a caracterização fotográfica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para os carvões vegetais.

4.1 Densidade aparente.

A densidade aparente (ρ_a) das amostras foi medida em base seca, através da razão entre a massa de sólido e o seu volume geométrico externo. As amostras foram preparadas nas formas de cubos ou placas de formas regulares, para facilitar a medida de suas dimensões.

$$\rho_a = \frac{\text{massa.de.sólido}}{\text{volume.externo}}$$

(4.1)

4.2 Porosidade.

A porosidade é determinada a partir das medidas da densidade aparente e da densidade real. A determinação da densidade aparente é bastante simples como mostrada na equação 4.1. A densidade real do sólido é determinada com o uso de picnômetro, para se determinar o volume vazio (poros) do sólido. Pela diferença entre o volume externo e o volume de poros, obtém-se o volume real do sólido. Calcula-se a densidade real como:

$$r = \frac{\text{massa.de.sólido}}{\text{volume.real.do.sólido}} \quad (4.2)$$

A porosidade das amostras de carvão vegetal é determinada pela fórmula:

$$P = \left(1 - \frac{a}{r} \right) \times 100\% \quad (4.3)$$

Neste trabalho verificou-se que a medida da densidade real de sólidos porosos é fortemente dependente da granulometria da amostra. À medida que se diminui o tamanho de grão pela moagem e peneiramento, a densidade real aproxima-se da densidade real do grafite. Devido a dificuldades experimentais com picnômetro de água e também com o picnômetro de Hélio (entupimento de válvulas pelo carvão em pó), e considerando-se que os carvões possuem baixo teor de cinzas; decidiu-se adotar a densidade real dos carvões vegetais, como igual à densidade real do grafite (2,1 g/cm³) determinada pelo método do picnômetro de Hélio.

4.3 Análise imediata

Comumente a análise imediata é realizada para determinar a composição porcentual das amostras em termos de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas. Para amostras de biomassa o teor de umidade é muito variável e função de vários fatores, e para esse trabalho considerou-se que a análise imediata em base seca constitui a melhor opção. As análises foram realizadas segundo a norma ABNT-NBR-8112 (1986).

4.3.1 Determinação do Teor de Matéria Volátil

- Colocar aproximadamente 1 grama de amostra, isenta de umidade e de granulometria inferior a 0,210mm e superior a 0,150mm em um cadinho com tampa, previamente seco e tarado.

- Com a mufla aquecida a $980 \pm 10^{\circ}\text{C}$, colocar o cadinho com a amostra, apoiado sobre a porta da mufla por cerca de 3 minutos.

- Após 3 minutos, colocar o cadinho no meio da mufla e deixá-lo por 7 minutos com a porta fechada.

- Retirar a amostra da mufla, resfriar no dessecador e determinar a massa final.

4.3.2 Determinação do Teor de Cinzas

- Colocar aproximadamente 1,0 grama de amostra, seca e de granulometria inferior a 0,210mm, em um cadinho sem tampa, previamente seco e tarado.

- Colocar o cadinho com a amostra na mufla previamente aquecida a $700 \pm 10^{\circ}\text{C}$. Deixar o cadinho na mufla até que a amostra queime completamente.

- Retirar a amostra da mufla, esfriar no dessecador e determinar a massa final.

4.3.3 Determinação do Teor de Carbono Fixo

A determinação do carbono fixo é feita por diferença entre a soma dos teores percentuais de matéria volátil, cinzas e o total de 100%.

Os resultados devem ser obtidos em duplicata e não devem diferir na determinação do teor de umidade de 5%, na determinação do teor de matéria volátil de 2%, e na determinação do teor de cinzas de 10%.

4.4 Resultados das medidas

Apresenta-se abaixo na Tabela 4.1, o resultado da análise imediata das amostras de madeiras estudadas neste trabalho.

Tabela 4.1: Análise imediata das amostras de madeira

Amostra	% M V	% Cinzas	% CF	%Cinzas/%CF
Areca	72,3±0,2	6,8±0,2	20,9±0,4	0,33
Marfim	84,8±0,3	3,5±0,1	11,7±0,4	0,30
Caxeta	86,8±0,5	1,5±0,2	11,7±0,7	0,13
Canafístula	79,2±0,8	1,5±0,3	19±1	0,08
Tatajuba	80±2	0,6±0,1	19±2	0,03
Angelim	78,7±0,2	1,3±0,1	20,0±0,3	0,07
Imbuia	73,2±0,4	0,6±0,1	26,2±0,5	0,02

Tabela 4.2: Caracterização das amostras de carvão vegetal

Amostra	ρ_a (Kg/m ³)	Porosidade (%)	% Cinzas	Emissividade	Ti (K)
CV Areca	320±0,2	84,8±0,3	10,1±0,4	0,75±0,05	(65±1)×10 ¹
CV Marfim	620±0,3	70,5±0,4	4,6±0,4	0,61±0,03	(66±1)×10 ¹
CV Caxeta	270±0,3	87,1±0,2	2,1±0,3	0,87±0,02	(73±1)×10 ¹
CV Canafístula	420±0,5	80,0±0,5	2,2±0,1	0,90±0,02	(73±1)×10 ¹
CV Tatajuba	550±0,1	73,8±0,1	0,9±0,1	0,96±0,02	(75±1)×10 ¹
CV Angelim	390±0,4	81,4±0,3	1,9±0,2	0,73±0,04	(76±1)×10 ¹
CV Imbuia	420±0,3	80,0±0,2	0,8±0,1	0,87±0,03	(79±1)×10 ¹

Analisando-se os dados das Tabelas 4.1 e 4.2, verifica-se que matéria volátil (MV), carbono fixo (CF), densidade aparente (ρ_a), ou emissividade não apresentam uma relação direta com a reatividade expressa através da temperatura de ignição. No entanto na Tabela 4.1, a coluna da razão entre % cinzas e %CF, mostra uma relação linear inversa com os valores de T_i .

Considerando-se que os valores de T_i correspondem à região do controle cinético da queima (região I na Figura 1.1), e que a razão (%Cinzas/%CF) é representativa do efeito catalítico da matéria mineral na queima; o conteúdo de cinzas das amostras é um parâmetro importante na reatividade da biomassa sólida para a combustão.

Na Figura 4.1 são mostrados os resultados das relações entre emissividade e a razão (%Cinzas/%CF); e na Figura 4.2, mostra-se a relação entre a temperatura de ignição com a razão (%Cinzas/%CF).

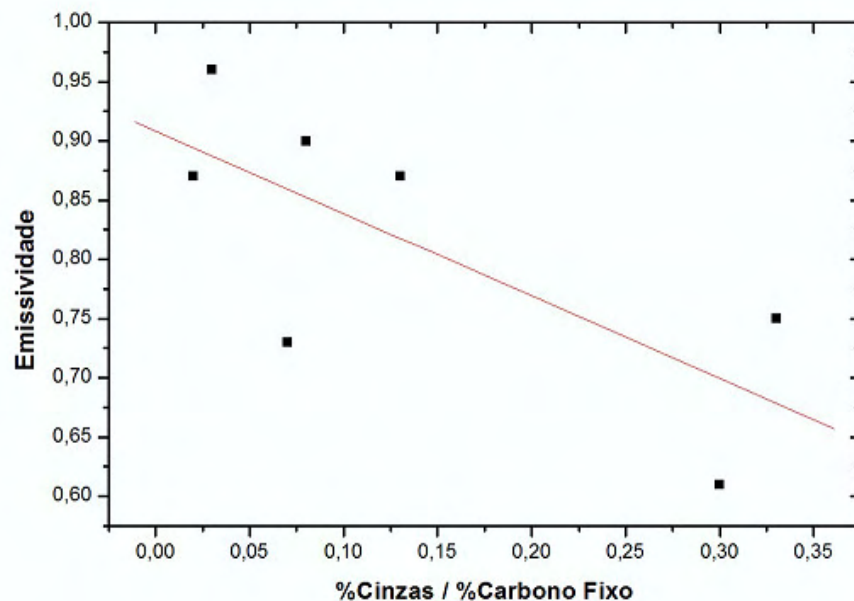


Figura 4.1: Emissividade em função da razão (% cinzas/% CF)

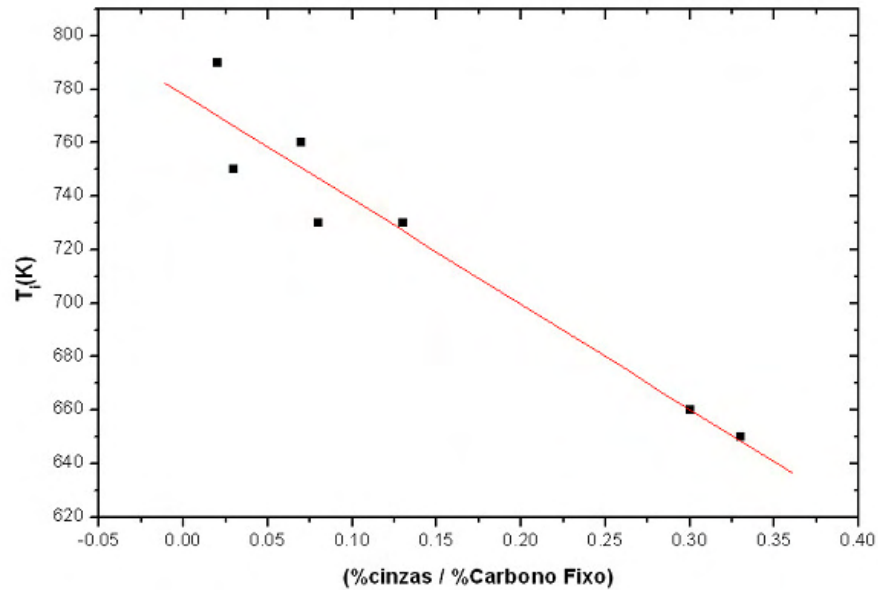


Figura 4.2: Temperatura de ignição (K) em função da Razão (% cinzas/% CF)

Verifica-se da análise dos gráficos que a emissividade e a temperatura de ignição dos carvões vegetais são ambas funções inversas da razão do teor de cinzas pelo teor de carbono fixo. Pode-se justificar que a concentração de cinzas nos carvões vegetais atua como agente causador da reatividade.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DE POROS DOS CARVÕES VEGETAIS

A importância da porosidade em relação a reatividade dos combustíveis sólidos é citada na literatura como exemplo, por LAURENDEAU (1978), HURT (1998), SANTOS (1991) e SMITH (1982). Estudos recentes por SANTOS e BARROS (2005) indicam que não somente a porosidade, mas também a distribuição de poros em função do diâmetro pode determinar a reatividade nas diferentes condições de temperatura do queimador.

O presente estudo para analisar a porosidade e a distribuição de poros como parâmetro de reatividade, usa amostras de carvão vegetal, preparadas seguindo o procedimento de TTA descrito no capítulo 3. À medida da porosidade realizada no Capítulo 4, em função da densidade aparente e da densidade real; realiza-se neste tópico o estudo da distribuição de poros através de fotos MEV, e o processamento de imagens digitais das amostras.

As fotos MEV das amostras de carvão vegetal foram feitas com auxílio do Departamento de Engenharia de Materiais e do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, da FEM/UNICAMP.

Para o melhor entendimento da estrutura de poros mostrada nas fotos MEV, apresenta-se na Figura 5.1, um exemplo da estrutura de dois tipos de madeiras: coníferas e dicotiledôneas. Coníferas são plantas gimnospermicas, como os diferentes tipos de pinheiros com folhas em forma de “agulhas”; e as dicotiledôneas são as árvores que se reproduzem com flores e sementes (angiosperma); e apresentam folhas com formas mais largas. Exemplos são Ipês, Jacarandás, Marfim, etc.

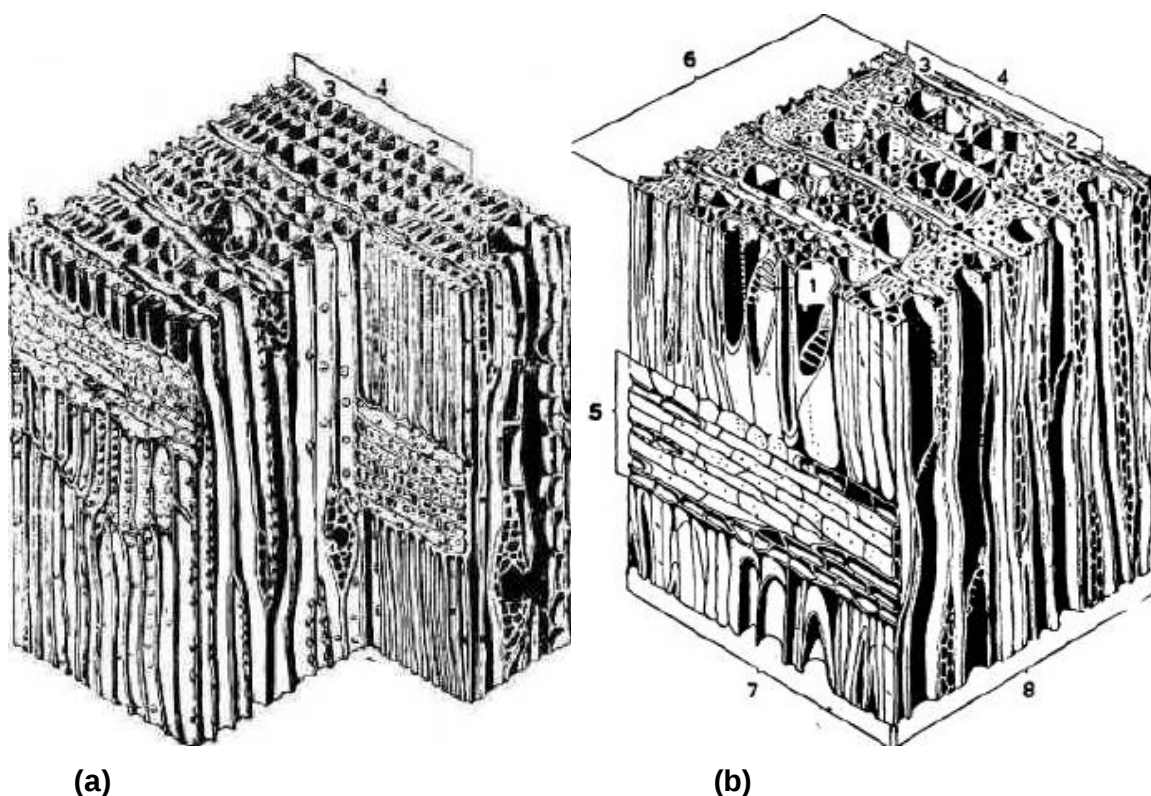


Figura 5.1: Estrutura das madeiras: (a) Coníferas, 1- canal resinífero, 2- madeira primavera-verão, 3-madeira outono-inverno, 4- anel de crescimento, 5- raio medular e (b) Dicotiledôneas, 1- poros, 2-madeira primavera-verão, 3- madeira outono-inverno, 4- anel anual, 5- raio medular, 6- seção transversal, 7- seção radial, 8-seção tangencial. (LEPAGE et al, 1986).

Entre as amostras usadas neste trabalho, uma foi obtida da Palmeira Areca que é um exemplo de angiosperma monocotiledônea.

As fotos são mostradas nas Figuras 5.2 a 5.15. As fotos foram tratadas usando-se o software Photoshop 6, para obter imagens de maior contraste, restando apenas na imagem poros escuros e a matriz sólida em branco. A identificação e medida da área e diâmetro dos poros foram realizadas usando-se o software de processamento de imagens Scion Image.

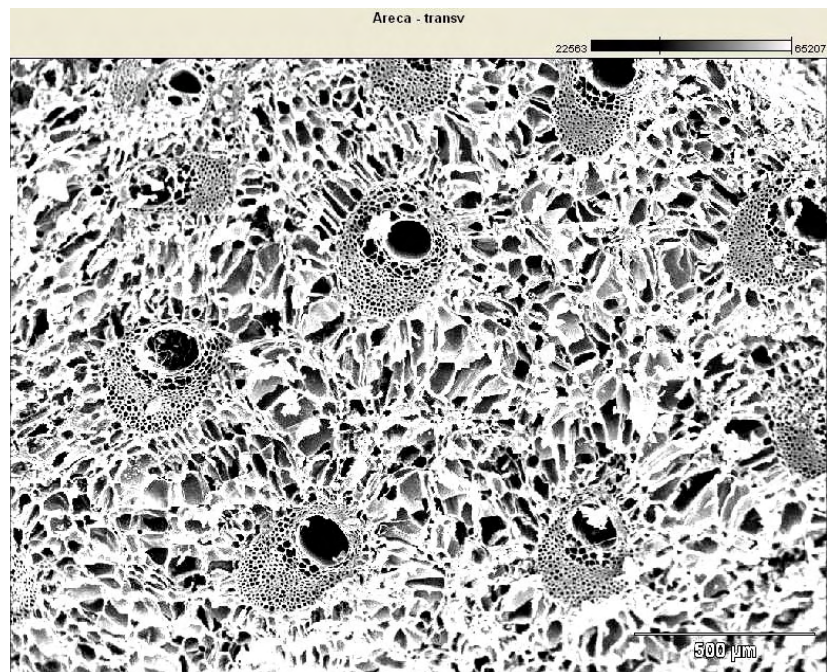


Figura 5.2: Foto MEV de corte transversal de Carvão Vegetal de Palmeira Areca, com aumento de 50x.

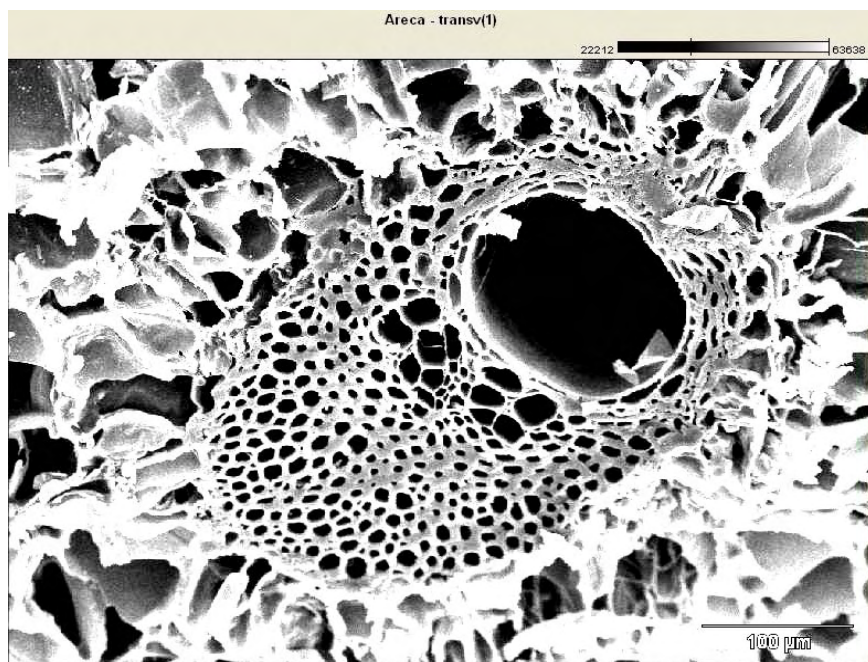


Figura 5.3: Corte transversal de Carvão Vegetal de Palmeira Areca; aumento de 200x

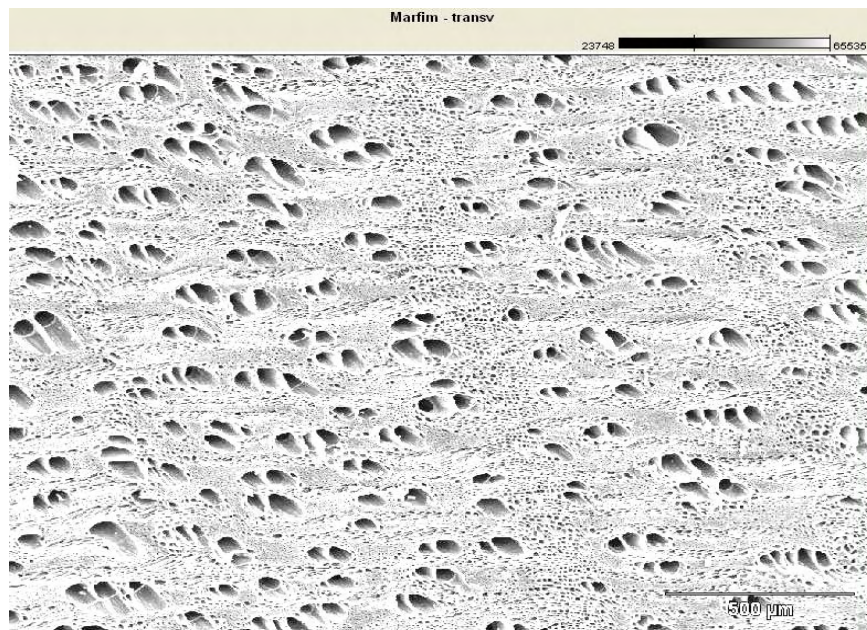


Figura 5.4: Corte transversal de Carvão Vegetal de Marfim; aumento de 50x.

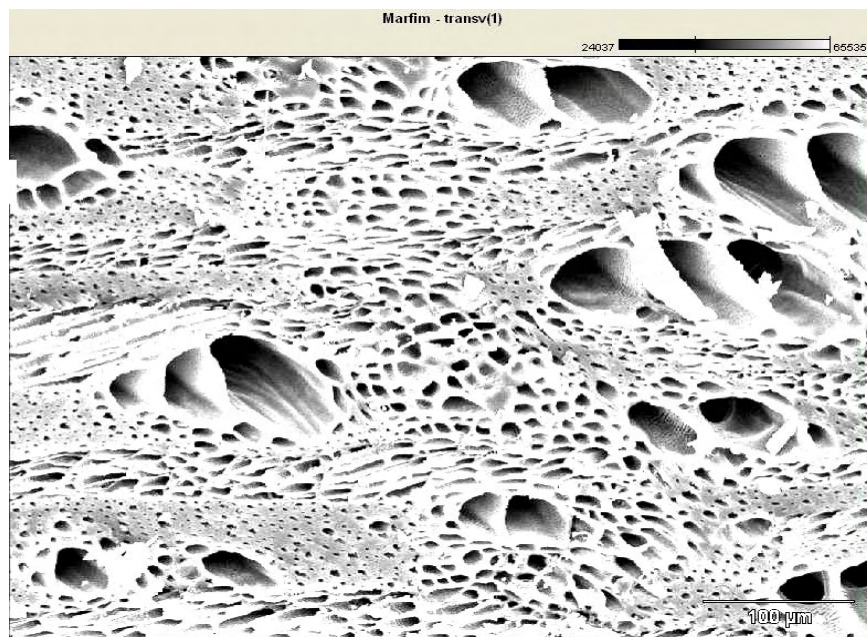


Figura 5.5: Corte transversal de Carvão Vegetal de Marfim, aumento 200x.

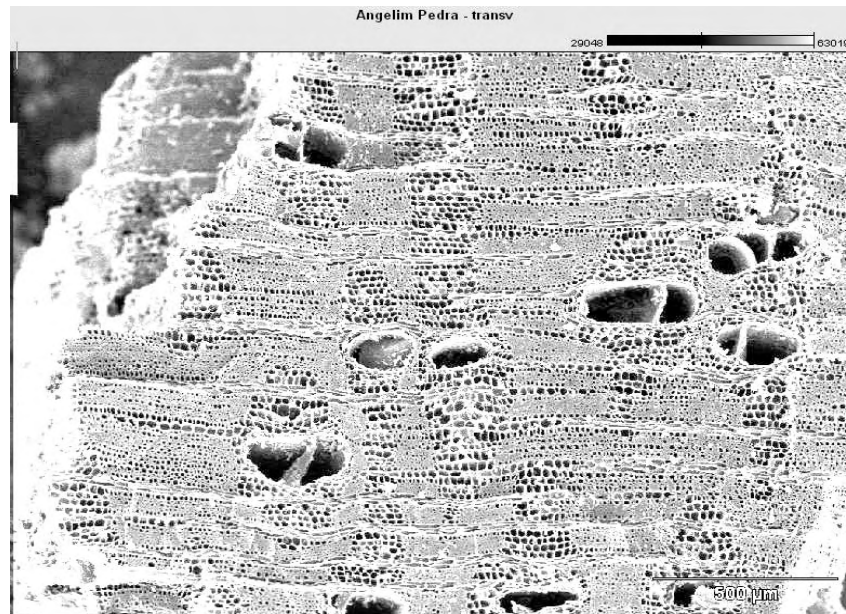


Figura 5.6: Corte transversal de Carvão Vegetal de Angelim Pedra; aumento de 50x.

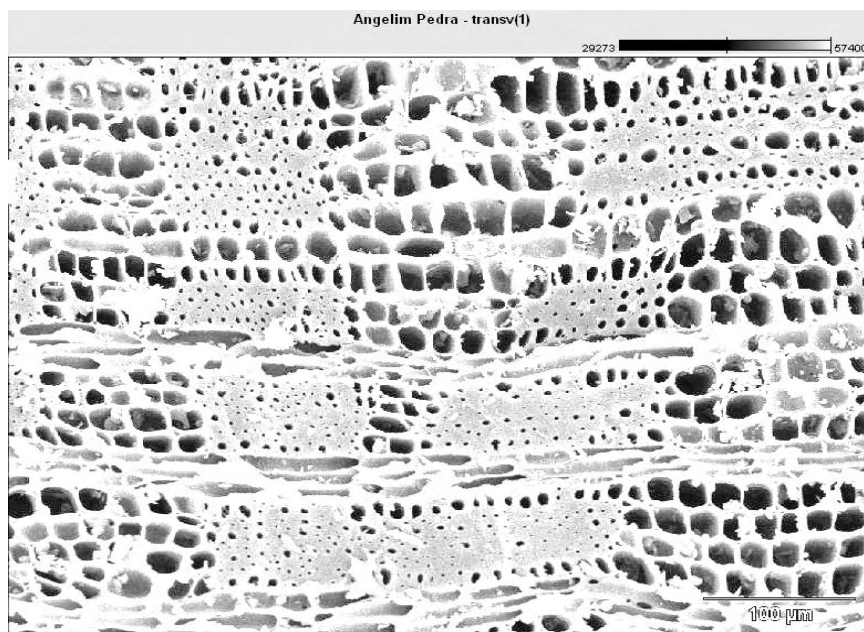


Figura 5.7: Corte transversal de Carvão Vegetal de Angelim Pedra; aumento de 200x.

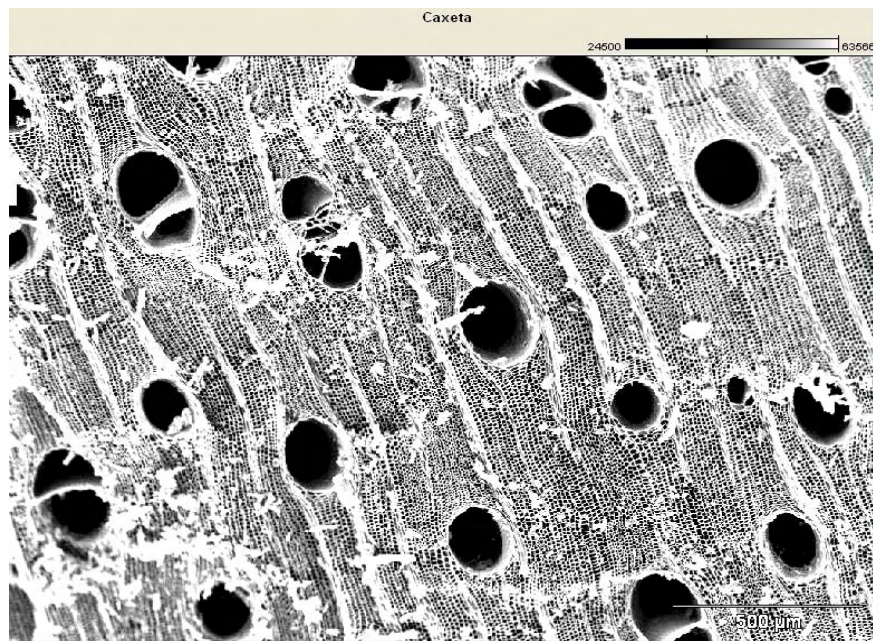


Figura 5.8: Corte transversal de Carvão Vegetal de Caxeta; aumento de 50x.

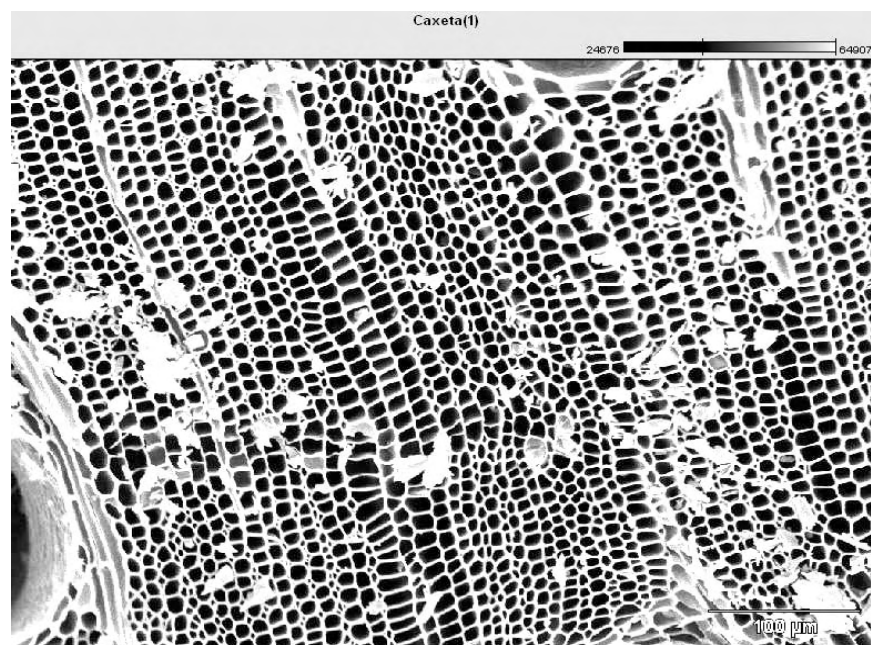


Figura 5.9: Corte transversal de Carvão Vegetal de Caxeta; aumento de 200x.

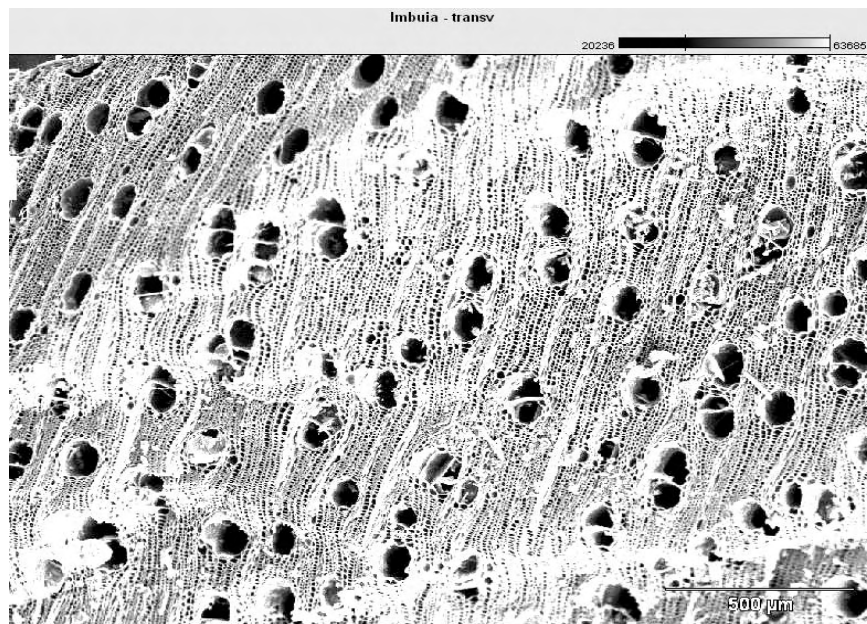


Figura 5.10: Corte transversal de Carvão Vegetal de Imbuia: aumento de 50x.

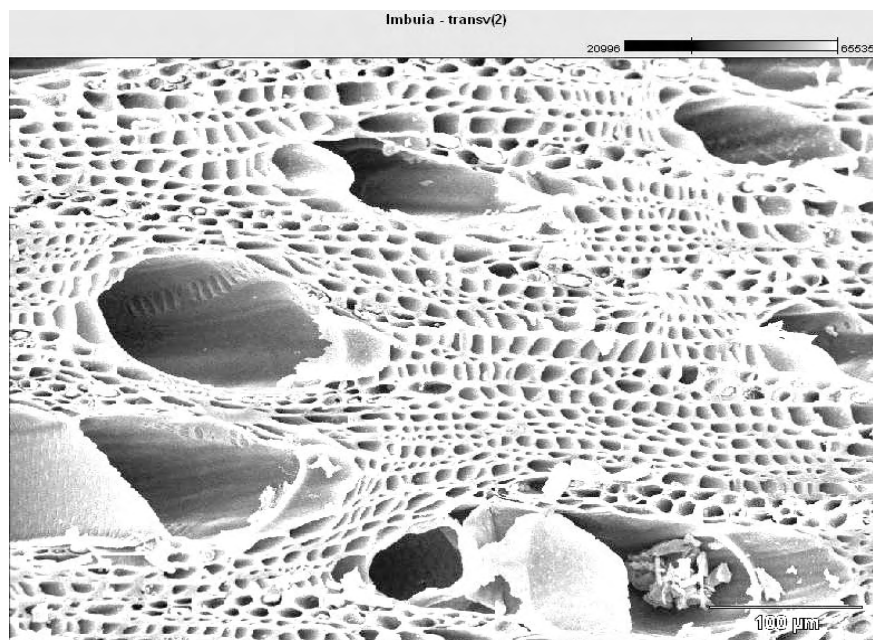


Figura 5.11: Corte transversal de Carvão Vegetal de Imbuia; aumento de 200x.

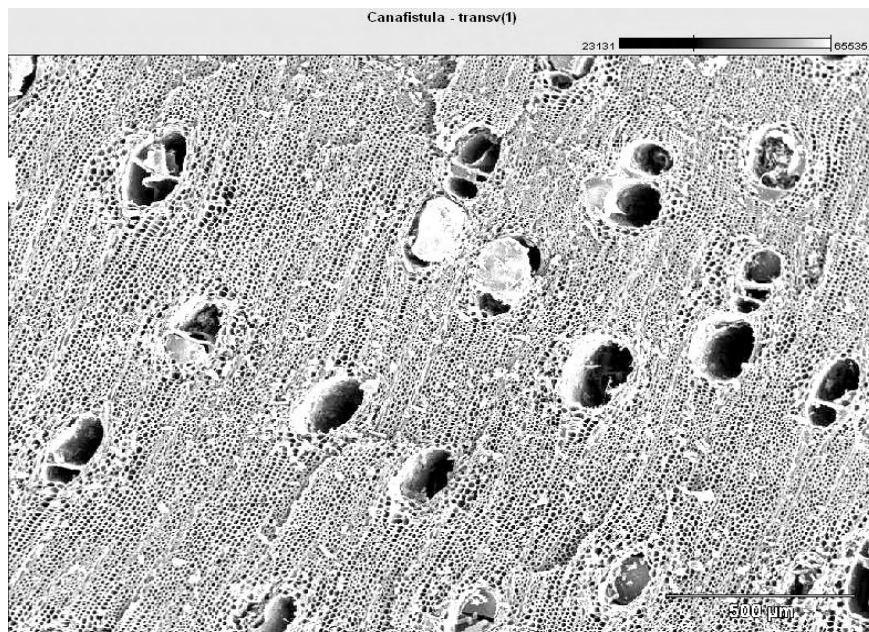


Figura 5.12: Corte transversal de Carvão Vegetal de Canafístula; aumento de 50x.

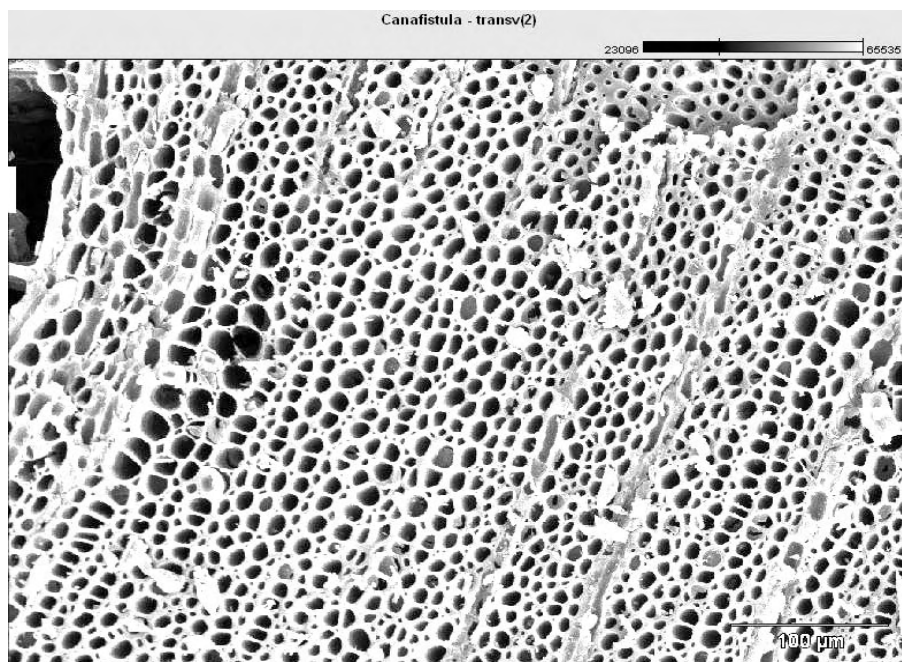


Figura 5.13: Corte transversal de Carvão Vegetal de Canafístula; aumento de 200x.

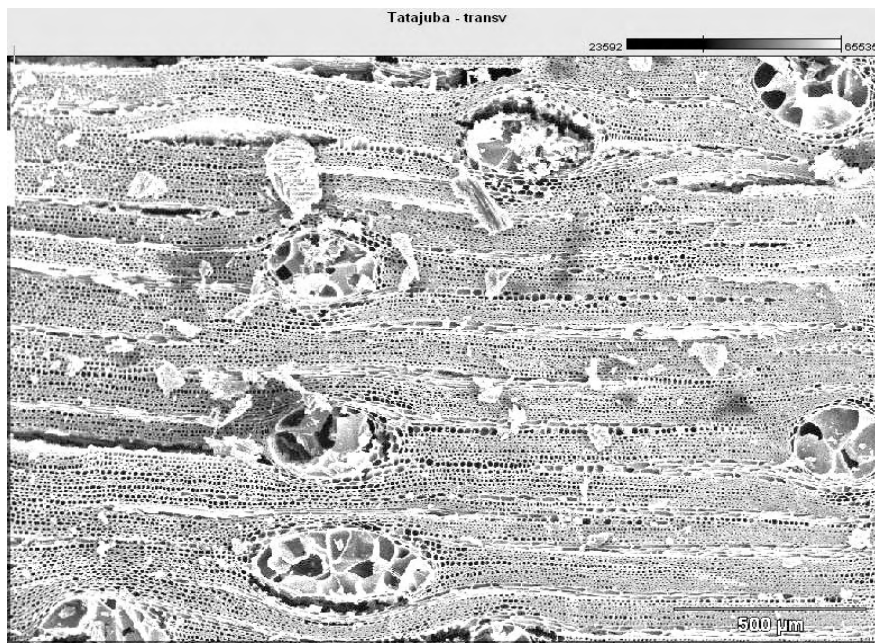


Figura 5.14: Corte transversal de Carvão Vegetal de Tatajuba; aumento de 50x.

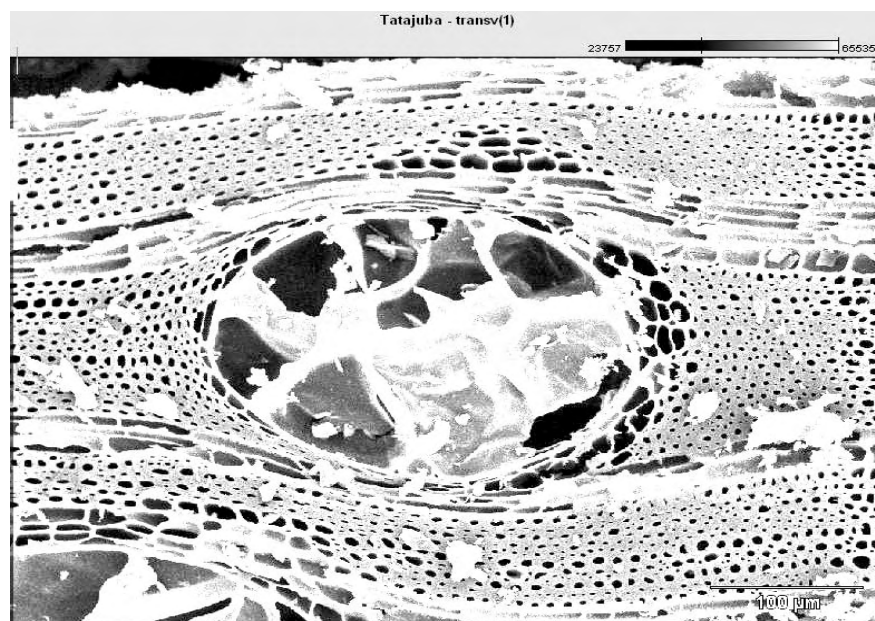


Figura 5.15: Corte transversal de Carvão Vegetal de Tatajuba; aumento de 200x.

Da análise visual das fotos acima, é possível notar que cada uma delas constitui uma espécie de “impressão digital” das amostras de madeira estudadas, com tipos e padrões de poros bastante distintos.

Os dados obtidos pelo Scion Image foram tratados graficamente no Origin 6.1, para se obter os histogramas de ocorrência percentual dos poros em função do diâmetro ou da área. Os resultados estão mostrados nas figuras 5.16 a 5.22.

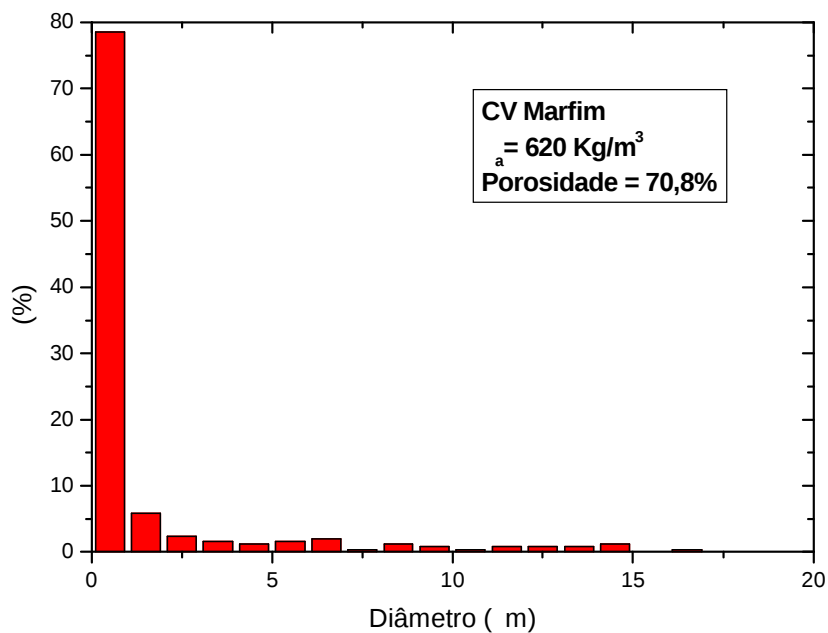


Figura 5.16: Histograma de poros em função do diâmetro, para o carvão vegetal de Marfim.

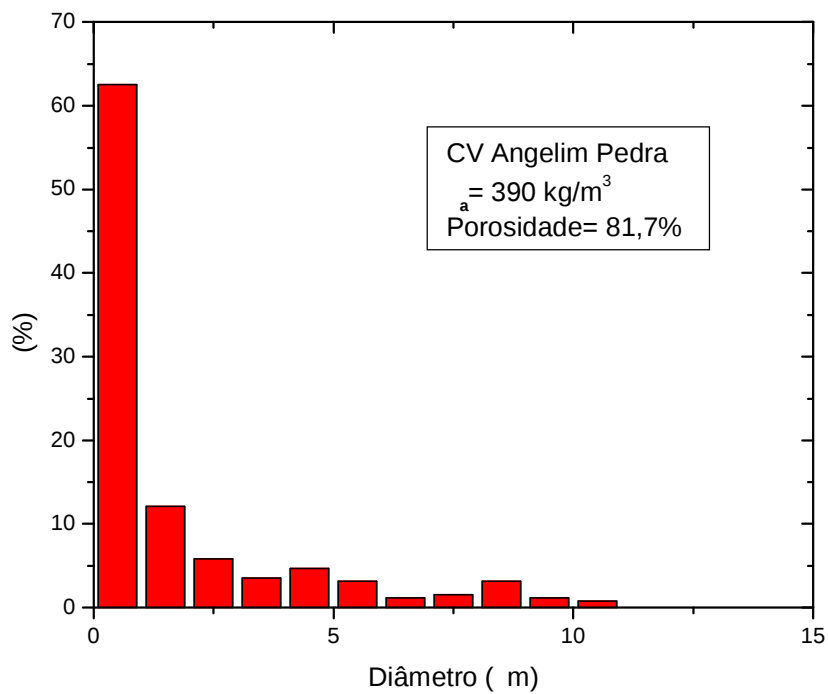


Figura 5.17: Histograma de poros em função do diâmetro, para o carvão vegetal de Angelim Pedra.

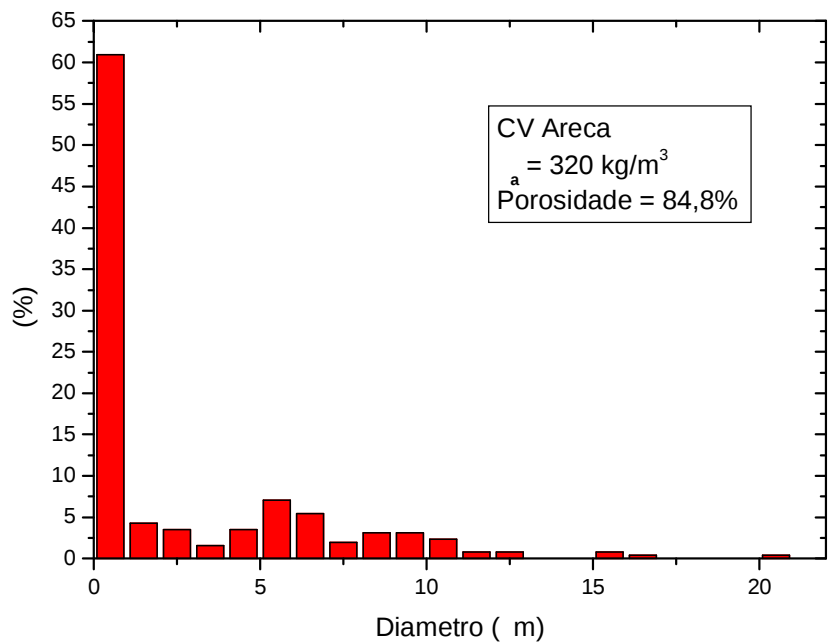


Figura 5.18: Histograma de poros em função do diâmetro, para o carvão vegetal de Areca.

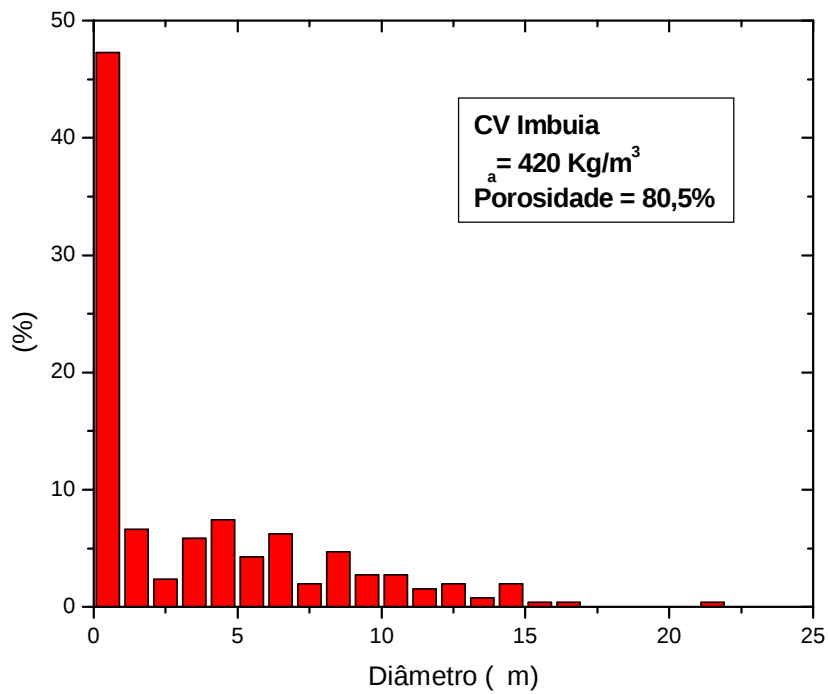


Figura 5.19: Histograma de poros em função do diâmetro, para o carvão vegetal de Imbuia.

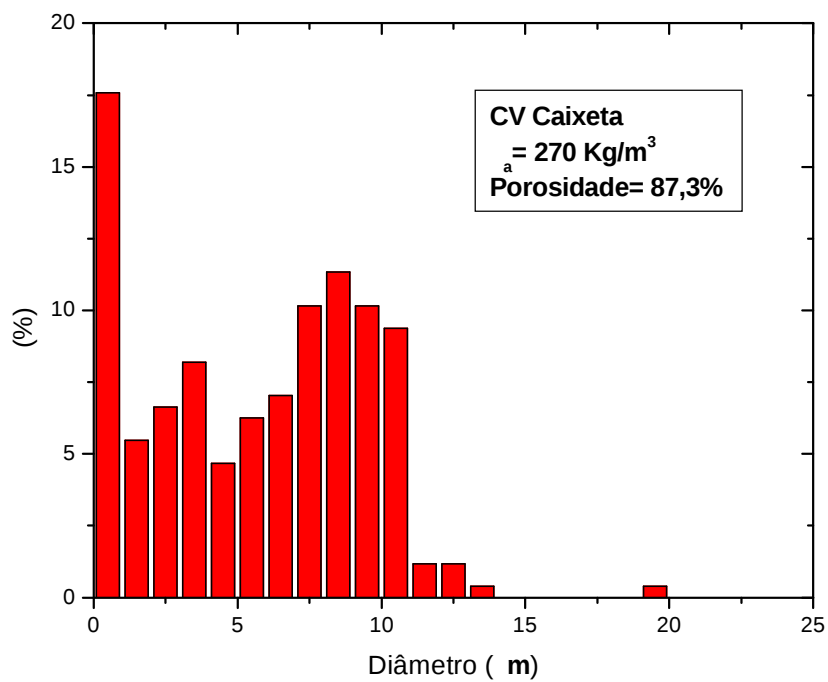


Figura 5.20: Histograma de poros em função do diâmetro, para o carvão vegetal de Caxeta.

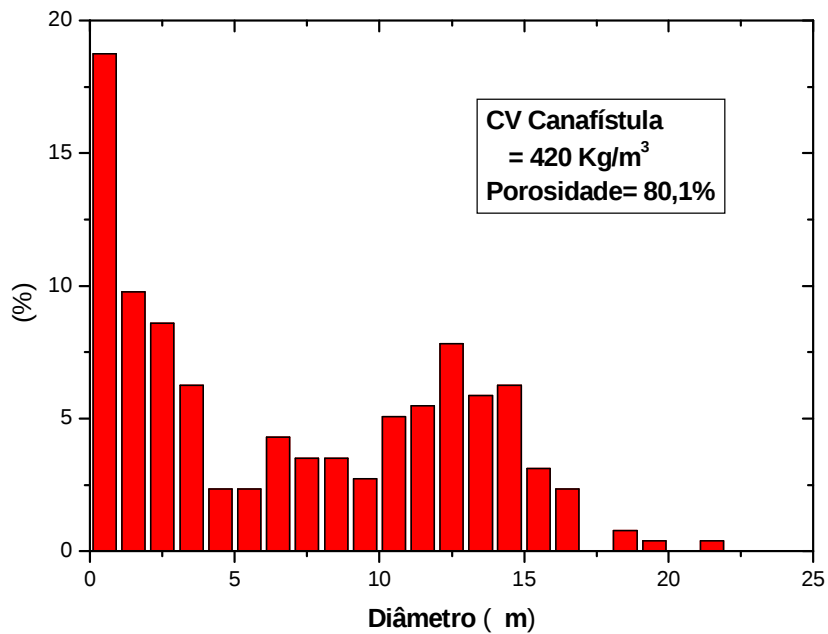


Figura 5.21: Histograma de poros em função do diâmetro, para o carvão vegetal de Canafístula.

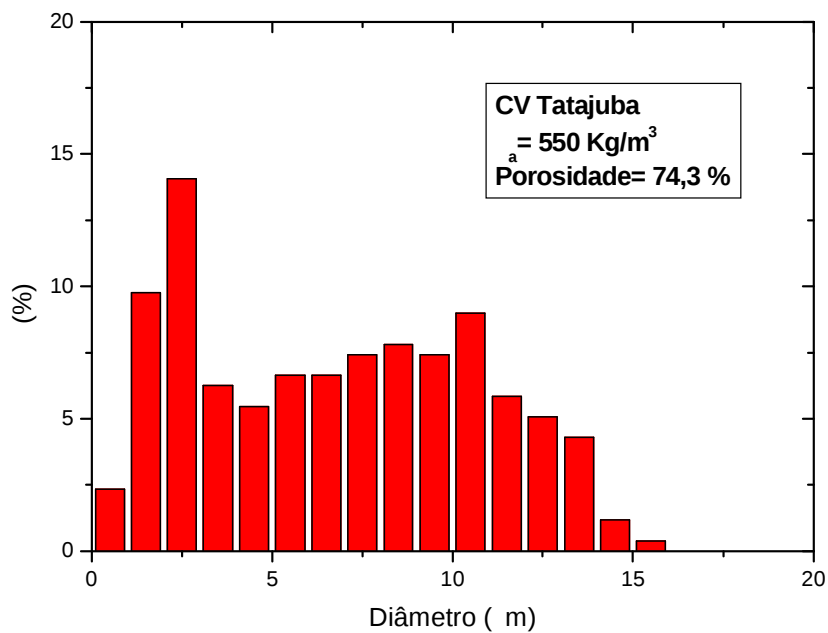


Figura 5.22: Histograma de poros em função do diâmetro, para o carvão vegetal de Tatajuba.

De uma maneira geral observa-se que embora todas as amostras de carvão vegetal possuam alta porosidade, a distribuição de poros é bastante diversa, com CV marfim, CV Angelim e CV Areca mostrando uma grande concentração de poros pequenos e que os outros carvões apresentam ocorrência de poros mais distribuída para poros de maior diâmetro.

Deve-se lembrar que, como mostrado na Figura 1.3; para porosidade semelhante ou constante, quanto menor o diâmetro dos poros resulta-se em um aumento muito significativo na área superficial interna disponível para a reação de queima. Deve-se lembrar também que a área específica é um parâmetro mais relevante para queima no regime de controle cinético, como mostrado na Figura 1.1.

Os resultados obtidos mostram uma coerência com as medidas de T_i , apenas para os carvões vegetais de Marfim, Areca e Caxeta. O carvão vegetal de Angelim Pedra, com grande concentração de poros pequenos apresenta baixa reatividade pelo critério da temperatura de ignição. Os valores de T_i são determinados no regime de controle cinético. Os resultados serão discutidos de forma mais completa comparando-se com os valores medidos para emissividade e a caracterização física das amostras.

CAPÍTULO 6

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Realizou-se neste trabalho um estudo sobre a queima de combustíveis sólidos, com enfoque nas relações entre as medidas experimentais das propriedades físico-químicas das amostras de diferentes tipos de madeira, resultados de TGA, fotos MEV da estrutura dos carvões vegetais produzidos, com a reatividade da queima representada pela temperatura de ignição dos sólidos obtida através dos testes de TGA.

6.1 Cálculos da emissividade de carvões vegetais e de grafite.

Esses cálculos foram realizados para verificar a influência da emissividade das amostras de combustíveis sólidos, como um parâmetro na reatividade. O resultado dos cálculos é mostrado graficamente na Figura 2.1, e demonstra que em condições de alta temperatura no queimador (condição de controle difusional) a temperatura de queima do combustível é função da sua emissividade. A importância desses cálculos está também no fato de serem realizados a partir de medidas experimentais do trabalho de SANTOS (1991).

6.2 Medidas da emissividade

As medidas de emissividade foram realizadas com um pirômetro de IR, para verificar a existência de uma relação inversa entre reatividade na queima de sólidos com os valores de emissividade. Os resultados das medidas mostrados no capítulo 3, para amostras de carvões vegetais com porosidade entre 70,5% (Carvão Vegetal de Marfim) e 84,8% (Carvão Vegetal de Areca); não mostraram uma clara relação entre emissividade e reatividade.

Razões para esse resultado de certa forma inesperado podem ser atribuídas a:

- Emissividade é uma propriedade física dos materiais com uma dependência complexa de vários fatores como temperatura, tipo de material, condição da superfície polida ou opaca, presença de substâncias diferentes na composição da amostra, etc.
- As condições experimentais, por dificuldade de conseguir manter uma atmosfera inerte, determinaram a medida da emissividade com temperatura limite próxima à temperatura de ignição das diferentes amostras. Os valores de emissividade das amostras podem ser diferentes para temperaturas mais altas.

6.3 Caracterização físico química das amostras

Embora maior porosidade dos carvões seja reconhecida por vários pesquisadores como relevante para a sua maior reatividade, a caracterização das amostras com relação à porosidade, densidade matéria volátil, e carbono fixo, não mostra isoladamente, uma relação esclarecedora com a reatividade representada pela temperatura de ignição.

A dificuldade de se identificar isoladamente a importância da porosidade e também da área específica, em relação à queima, está associada ao fato de as amostras preparadas de insumos reais como biomassa vegetal, animal ou de carvões minerais, conterem na sua formação um conteúdo de matéria mineral não controlado, o qual possui efeito sobre a cinética das reações.

Os resultados da caracterização mostrados nas Tabelas 4.1 e 4.2; evidenciam a importância do conteúdo mineral das cinzas através da relação entre %cinzas e temperatura de ignição. Observa-se também nas Figuras 4.1 e 4.2, a influência da razão (%cinzas/CF) na emissividade e na temperatura de ignição dos carvões vegetais.

Embora de maneira geral se possa afirmar que a concentração de cinzas (conteúdo mineral) nos carvões vegetais atua como agente causador da reatividade, há a necessidade de se caracterizar os elementos constituintes da matéria mineral de cada amostra e identificar as substâncias com maior efeito catalítico.

6.4 Porosidade e distribuição de poros

A caracterização por MEV, da estrutura física das amostras dos diferentes carvões após o tratamento térmico, proporcionou o conhecimento da identidade visual das amostras; de tal forma que associado ao histograma dos poros, tem-se uma “impressão digital” de cada uma das madeiras usadas para este estudo.

Os histogramas de poros das amostras identificam os carvões vegetais de Marfim, Angelim Pedra, Areca e Imbuia, como aqueles com maior concentração de poros de pequeno diâmetro (portanto maior área superficial interna); e os carvões vegetais de Caxeta, Canafístula, e Tatajuba como aqueles cuja porosidade se apresenta distribuída de maneira mais espalhada para poros de maiores diâmetros.

Buscando uma relação entre a distribuição de poros e a reatividade (T_i), essa relação parece boa apenas para os carvões vegetais de Marfim, Areca e Caxeta. O carvão vegetal de Angelim Pedra, que apresenta porosidade concentrada em poros de pequenos diâmetros, tem (T_i) maior e, portanto, menor reatividade e apresenta também menor conteúdo de cinzas indicando a concentração de cinzas como um parâmetro mais importante que a porosidade, para a reatividade.

Os carvões vegetais de Imbuia, Canafístula e Tatajuba, apesar de apresentarem porosidades maiores que o carvão vegetal de Marfim, apresentam teores de cinzas mais baixos e os maiores valores de temperatura de ignição e portanto os menos reativos entre as amostras testadas.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Estudou-se neste trabalho a influência das propriedades físicas de combustíveis sólidos sobre a sua reatividade na combustão. A partir de dados experimentais de SANTOS (1991), foram calculados valores teóricos de emissividade para diferentes amostras; em condições de equilíbrio térmico no regime de controle difusional. Os resultados desses cálculos teóricos mostraram uma relação inversa entre reatividade e emissividade das amostras de grafite e carvões vegetais.

A análise da caracterização (análise imediata, porosidade, densidade e emissividade) dos carvões vegetais com os valores de temperatura de ignição obtida dos testes de TGA, mostrou uma correlação entre o conteúdo de matéria mineral (cinzas) e a reatividade.

A verificação da influência isolada da emissividade na reatividade dos carvões vegetais foi prejudicada pela estreita relação entre o conteúdo de cinzas, cujos elementos constituintes têm emissividades tipicamente menores que a do carbono fixo impedindo uma verificação da emissividade devida apenas à estrutura porosa dos carvões.

O teor de cinzas (concentração de matéria mineral) revelou-se o fator mais relevante para a reatividade nos três regimes de controle. Para baixas temperaturas deve atuar como fator catalítico para a reação. Para temperaturas mais altas atua diminuindo a emissividade e, portanto aumentando a temperatura de equilíbrio térmico da reação.

A medida da emissividade ficou prejudicada pelo fato de seu valor ser função da temperatura e da composição das amostras. Medidas para alta temperatura não foram realizadas pela dificuldade em manter a amostra em meio inerte.

Como sugestões para trabalhos futuros indicam-se a necessidade de:

- Realizar medidas de emissividade em temperaturas mais altas características de controle difusional, em condições de atmosfera inerte.

- Estudar a influência da estrutura altamente porosa dos carvões vegetais separando-se os efeitos da estrutura porosa, dos efeitos devidos a concentração de matéria mineral.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Carvão Vegetal - Análise Imediata. NBR-8112 (MB1857), Outubro 1986.

ARTHUR, J.R., 1951, "Reactions between carbon and oxygen", Transactions of the Faraday Society, vol. 47, pp. 164-178.

AVEDESIAN, M.M., e DAVIDSON, J.F., 1973, "Combustion of carbon particles in a fluidized bed", Transactions of the institute of Chemical Engineers, vol. 51, pp. 121-131.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2009, Ano Base 2008, Empresa de Pesquisa Energética – EPE.

BAR-ZIV, E., KANTOROVICH, I.I., 2001, "Mutual effects of porosity and reactivity in char oxidation", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 27, pp. 667-697

BASU, P., BROUGHTON, J. e ELLIOT, D.E., 1975, "Combustion of single coal particles in fluidized beds", Institute of Fuel- Symposium Series nº 1; Fluidized Combustion, Vol. 1, pp. A3.1- A3.10.

BASU, P., 1977, Fuel, 56, pp 390-392. Citação: SANTOS, F. J., 1991, "Mecanismos da Queima de Combustíveis Vegetais em Leito Fluidizado Borbulhante", Tese de Doutorado, UNICAMP- FEM-DETF.

BASU, P., 1984, "Measuring of burning rates of carbon particles in a turbulent fluidized bed", International Conference: Fluidized Combustion is it achieving its Promise?, DISC/3/17 – DISC/3/25.

BASU, P., 1985, "A review of combustion of single coal particles in fluidized beds" Centre for Energy Studies. Faculte of Engineering – Technical University of Nova Scotia. Transactions of the CSME. Vol. 3, pp. 142-150.

BASU, P., e HALDER P.K., 1989, "Combustion of Single Carbon particles in a Fast Fluidized Bed of Fine Solids", Fuel, vol. 68, pp. 1056 – 1063.

BAXTER, L.L., 1988, Energy and Fuels, 2(4), pp. 423-430.

BHATTACHARYA, S.P., e WALL, T.F., 1999, "Development of emittance of coal particles during devolatilisation and burnoff", Fuel, Vol. 78, pp. 511-519.

BUKUR, D. B., e AMUNDSON, N. R. 1981, "Fluidized Bed Char Combustion Diffusion Limited Models", Chemical Engineering Science, 36, pp. 1239 – 1256.

CALLEJA, G., SAROFIM, A. F., e GEORGAKIS, C., 1981, "Effect of Char Gasification Reaction Order on Bounding Solutions for Char Combustion", Chemical Engineering Science, 36, pp. 919 – 929.

CARAN, H. S., e AMUNDSON, N. R., 1977, "Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, vol. 16, pp. 171 – 181.

CHAKRABORTY, R. K. e HOWARD, J. R., 1978, Journal Inst Fuel, 51, pp. 220-224.

CHAKRABORTY, R. K. e HOWARD, J. R., 1979, 86th Nat Meet Aiche, Houston, Texas, paper N° D, Session 57.

CHAKRABORTY, R. K. e HOWARD, J. R., 1980, "An experimental study of mechanism of combustion of carbon in shallow fluidized beds", Proceedings of International Fluid Conference, Henniker, NH, pp. 167-174. Plenum Press, New York.

CHAKRABORTY, R. K. e HOWARD, J. R., 1981, "Combustion of single carbon particles in fluidized beds of high density alumina", Journal of the Institute of Energy, march, pp.55-58.

DAVIDSON, J.F., CLIFT, R., HARRISON, D., 1985, "Fluidization", Academic Press, chap.19: Fundamentals of Coal Combustion.

FIELD, M. A., GILL, D. W., MORGAN, B. B. e HAWKSLEY, P. G. W., 1967, "Combustion of Pulverised Coal", Edited by The British Coal Utilization Research Association.

GUEDES de CARVALHO, J. R. F., PINTO, A. M. F. R., e PINHO, C. M. C. T., 1991, "Mass Transfer Around Particles Burning in Fluidized Beds", Institution of Chemical Engineers, Trans I Chem E, vol. 69, Part A, pp. 63 – 70.

GORDON, A. L., CARAN, H. S., e AMUNDSON, N. R., 1978, "Modeling of Fluidized Bed Reactor – V: Combustion of Carbon Particles, an Extension", Chemical Engineering Science, vol. 33, pp. 713 – 722.

HALDER, P. K., DATTA, A. e CHATTOPADHYAY, R., 1993, "Combustion of Single Char Particles in Turbulent Fluidized Bed", The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 71, pp. 3 – 9.

HOLMAN, J.P., 1997, "Heat Transfer", 8th Edition, Edited by Macgraw-Hill Inc.

HURT, R.H., DAVIS, K. A., YANG, N. Y. C., HEADLEY, T. J., e MITCHELL, G. D., 1995, "Residual carbon from pulverized coal-fired boilers 2. Morphology and physicochemical properties", Fuel, Vol. 74, No. 9, pp. 1297-1306.

HURT, R.H., 1998, "Structure, properties, and reactivity of solid fuels", Topical review paper for the 27th International Symposium on Combustion.

JENKINS, B.M., BAXTER, L.L., MILES Jr., T.R., MILES, T.R., 1998, "Combustion properties of biomass", Fuel Processing Technology, Vol. 54, pp. 17-46.

KANURY, A. M., 1977, "Introduction to Combustion Phenomena", Gordon and Breach Science Publishers.

KANURY, A.M., 1994, "Combustion Characteristics of biomass", Combustion Science and Technology, Vol 97, pp. 469-491.

LAURENDEAU, N. M., 1978, "Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 4, pp. 221-270.

LA NAUZE, R. D., 1985 "Fundamentals of coal combustion in fluidized beds", Chemical Engineering Research in Design. Vol. 63, pp. 3-33

LA NAUZE, R. D. e JUNG, K., KADTL, J., 1983, 7th International Conference on Fluidized Bed Combustion, vol. 2, pp. 1040 – 1053. DOE/METC/83-48.

LA NAUZE, R. D. e JUNG, K., KADTL, J., 1984, "Mass Transfer to Large Particles in Fluidized Beds of Smaller Particles", Chemical Engineering Science, vol. 39, pp. 1623 – 1633.

LEPAGE, E. S. et al. 1986. "Manual de preservação de madeiras". São Paulo: IPT – Divisão de Madeiras, 1986. Vol. 1. pp. 341.

LIU, G., BENYON, P., BENFELL, K.E., BRYANT, G.W., TATE, A.G., BOYD, R.K., HARRIS, D.J., WALLI, T.F., 2000, "The porous structure of bituminous coal chars and its influence on combustion and gasification under chemically controlled conditions", Fuel, Vol. 79, pp. 617-626.

LEWIS, W. K., GILLILAND, E. R., e PAXTON, R.R., 1954, "Low Temperature Oxidation of Carbon", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 46, pp. 1327 – 1331.

MULCAHY, M.F.R., e SMITH, I.W., 1969, "Kinetics of combustion of pulverized fuel: A review of theory and experiment" Reviews of Pure and Applied Chemistry, Vol. 19, pp. 81–107.

PRINS, W., SIEMONS, R, e VAN SWAIJ, W. P. M., 1989, "Devolatilization and ignition of Coal Particles in a Two – Dimensional Fluidized Bed", Combustion and Flame, vol. 75, pp. 57 – 79.

ROSS, I. B., 1979, "The Efficiency of Fluidized Bed Combustion", PHD Dissertation University of Cambridge, U.K.

ROSS, I. B., e DAVIDSON, J. F., 1982, "The Combustion of a Carbon Particle in a Fluidized Bed", Transactions of the Institution of Chemical Engineers, vol. 60, pp. 108 – 114.

SANTOS, F. J., 1991, "Mecanismos da Queima de Combustíveis Vegetais em Leito Fluidizado Borbulhante", Tese de Doutorado, UNICAMP- FEM-DETF.

SANTOS, F.J., 1999, "Control mechanisms of solid fuel combustion", Proceedings of the 15th Brazilian Congresso of Mechanical Engineering.

SANTOS, F. J. e BARROS, O. A., 2005, "Relations Between Physicals Properties of Solid Fuels and Its Reactivity", 18th International Congress of Mechanical Engineering, November 6-11 , Ouro Preto, MG, Brazil.

SANTOS e GOLDSTEIN, 2008, "Experimental Aspects of Biomass Fuels in a Bubbling Fluidized Bed Combustion". Chemical Engineering and Processing, vol. 47, pp. 1541-1549.

SAVAGE, G., 1993, "Carbon – carbon composites", Ed. Chapman & Hall, London, pp. 136.

SMITH, I.W., 1982, "The combustion rates of coal chars: A review", 19th Symposium (International) on Combustion/ Combustion Institute, pp. 1045-1065.

SPALDING, D. B., 1979, "Combustion and Mass Transfer" Pergamum Press.

THORN, R.J. e SIMPSON, O.C., 1952, "Spectral Emissivities of Graphite and Carbon", Journal of Applied Physics, vol. 24,5, pp. 633-639.

WALL, T. F., BATTACHARYA, S.P., BAXTER, L.L., RICHARDS, G. e HARB, J.N., 1995. ***"The character of Ash Deposits and the Thermal Performance of Furnaces"***, Fuel Processing Technology, 44, pp. 143-153.

ANEXOS

ANEXO A 1:

ANÁLISE DE TGA

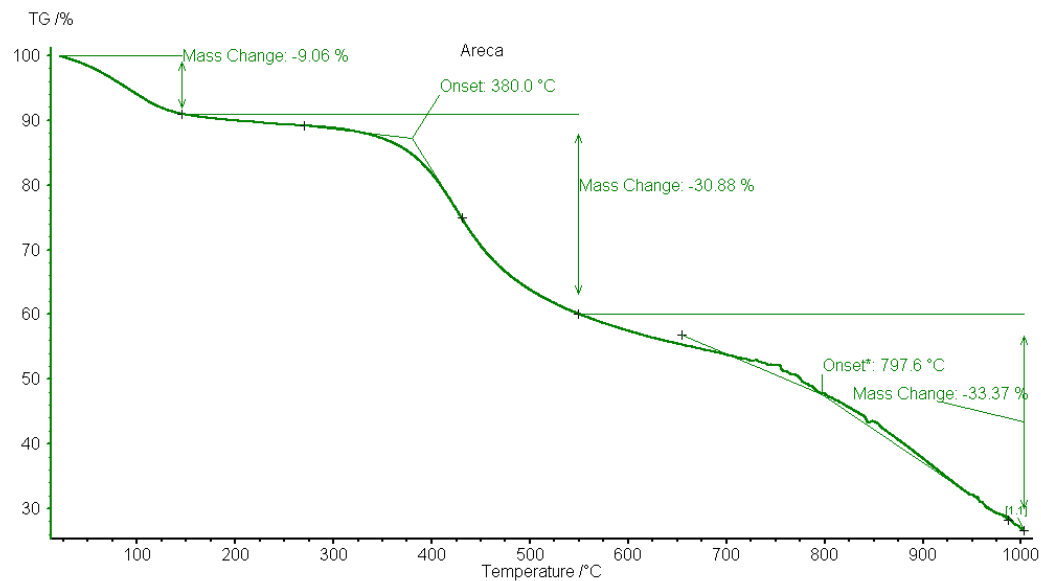


Figura A 1.1: Gráfico (TGA) da perda de massa da amostra de carvão vegetal de Palmeira Areca, em função da temperatura.

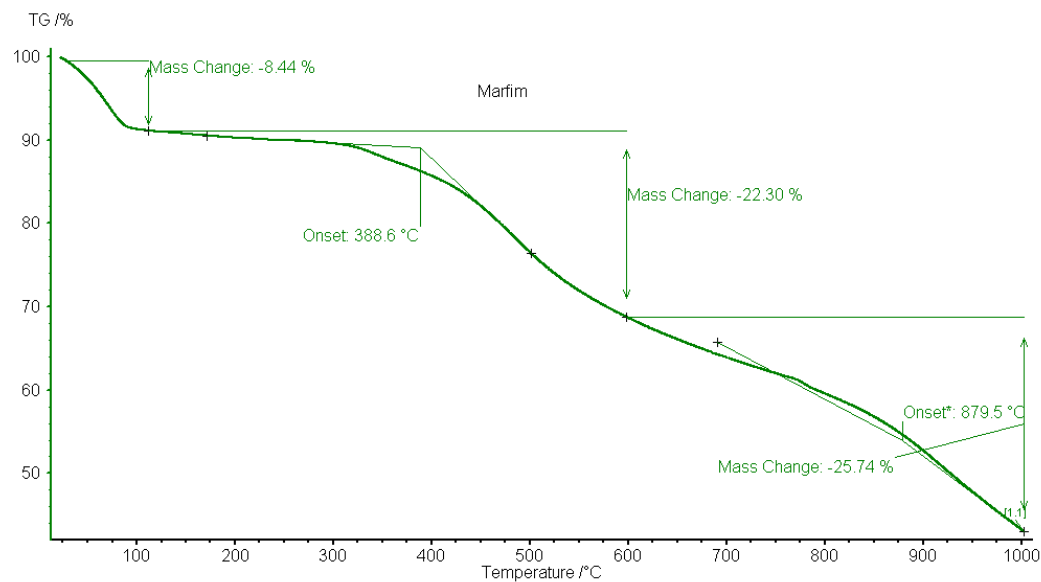


Figura A 1.2: Gráfico (TGA) da perda de massa da amostra de carvão vegetal de Marfim, em função da temperatura.

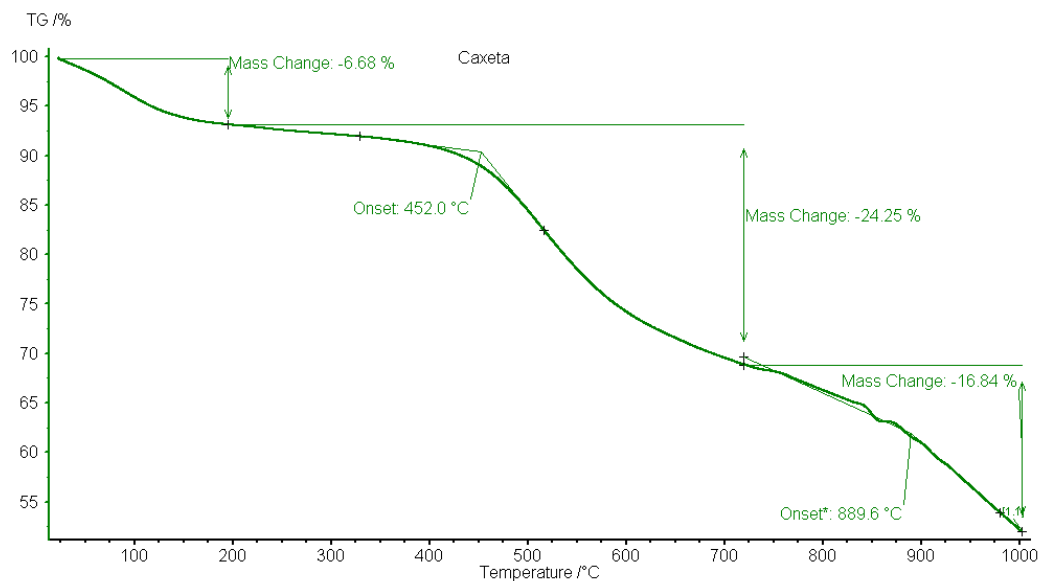


Figura A 1.3: Gráfico (TGA) da perda de massa da amostra de carvão vegetal de Caxeta, em função da temperatura.

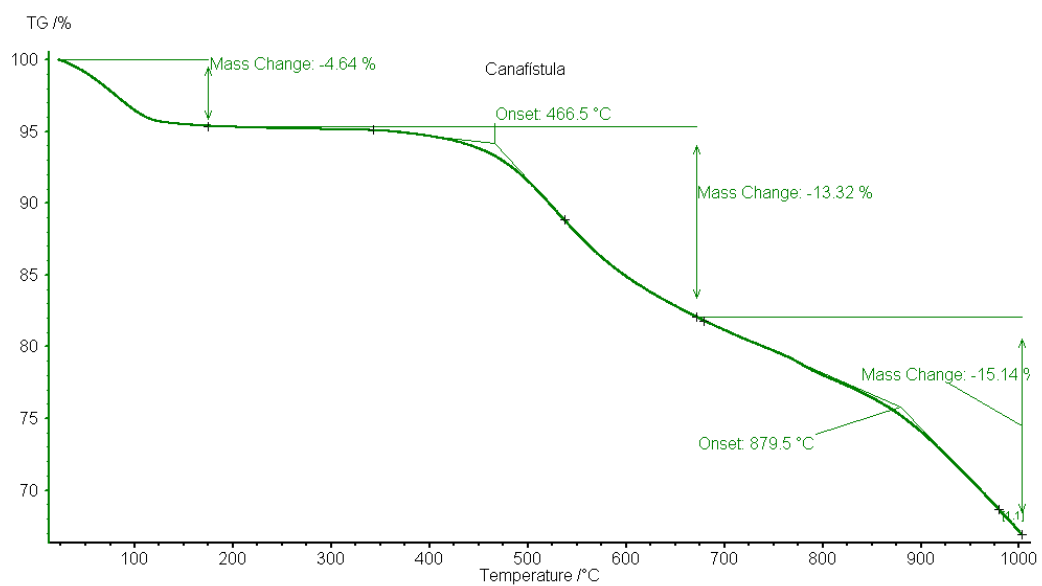


Figura A 1.4: Gráfico (TGA) da perda de massa da amostra de carvão vegetal de Canafístula, em função da temperatura.

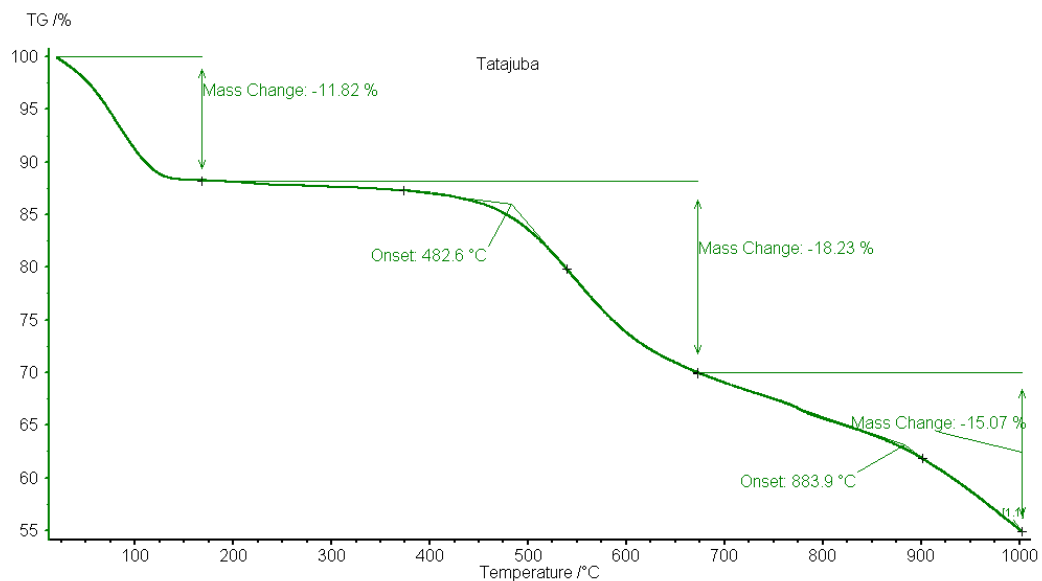


Figura A 1.5: Gráfico (TGA) da perda de massa da amostra de carvão vegetal de Tatajuba, em função da temperatura.

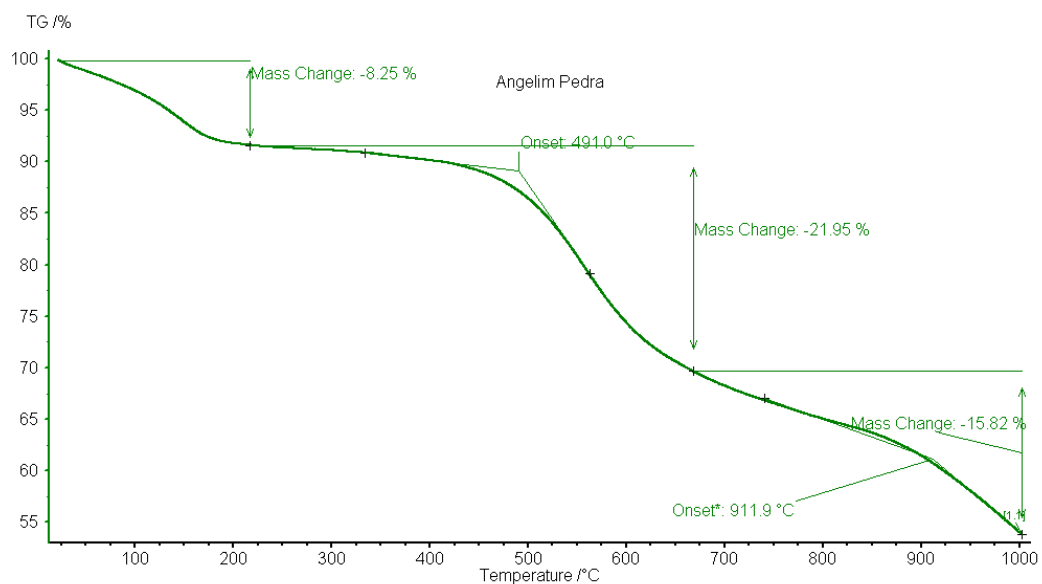


Figura A 1.6: Gráfico (TGA) da perda de massa da amostra de carvão vegetal de Angelim Pedra, em função da temperatura.

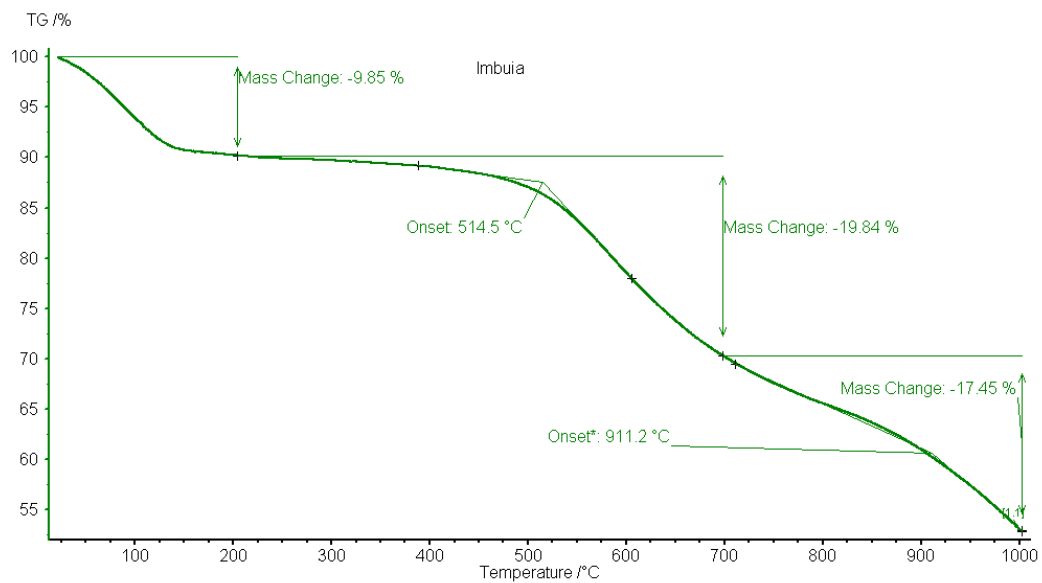


Figura A 1.7: Gráfico (TGA) da perda de massa da amostra de carvão vegetal de Imbuia, em função da temperatura.

ANEXO A 2:

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Tabela A 2.1: Porcentagem de voláteis das amostras

Amostra	Massa1 (g)	Massa 2 (g)	Diferença de massa	%	Massa 3 (g)	Massa 4 (g)	Diferença de massa	%	%Média
Marfim	1,4538	0,2179	1,2359	85,0	1,8114	0,2807	1,5307	84,5	84,6
Areca	2,2292	0,6222	1,607	72,1	2,3986	0,6607	1,7379	72,5	72,3
Imbuia	2,2138	0,6018	1,612	72,8	2,5619	0,6751	1,8868	73,7	72,8
Canafístula	3,1105	0,6709	2,4396	78,4	3,0196	0,6044	2,4152	80,0	79,2
Caxeta	1,3693	0,1772	1,1921	87,1	1,8702	0,2544	1,6158	86,4	86,8
Tatajuba	1,254	0,2335	1,0205	81,4	1,7388	0,391	1,3478	77,5	79,5
Angelim	1,6358	0,3459	1,2899	78,9	1,9645	0,4233	1,5412	78,5	78,7
P. Rosa	1,6172	0,2799	1,3373	82,7	1,6128	0,2554	1,3574	84,1	83,4

Tabela A 2.2: Porcentagem de cinzas das amostras

Amostra	Massa1(g)	Massa 2(g)	%	Massa 3 (g)	Massa 4 (g)	%	% Média
Areca	1,0735	0,0704	6,53	1,027	0,072	7,01	6,8
Marfim	2,0558	0,07195	3,5	2,8591	0,097	3,4	3,5
Imbuia	1,6016	0,0101	0,63	1,672	0,0079	0,47	0,6
Canafístula	2,119	0,0256	1,21	2,5855	0,0468	1,8	1,5
Caxeta	1,8099	0,0233	1,28	1,0001	0,0061	1,64	1,5
Tatajuba	1,5997	0,0105	0,66	1,6959	0,0092	0,54	0,6
Angelim	2,0857	0,0229	1,19	2,7047	0,0359	1,33	1,3
P. Rosa	2,3089	0,0412	1,78	2,3287	0,028	1,20	1,5