



**DESENVOLVIMENTO DE UMA TERMOBALANÇA PARA
ENSAIOS SOB PRESSÃO DE MACROPARTÍCULAS**

IÚRY V. WINCKLER COLATTO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

BRASÍLIA – DF : 04 DE SETEMBRO DE 2013

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
FACULDADE DE TECNOLOGIA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**DESENVOLVIMENTO DE UMA TERMOBALANÇA PARA
ENSAIOS SOB PRESSÃO DE MACROPARTÍCULAS**

**Orientador : Armando Caldeira
Co-Orientador: Patrick Rousset**

PUBLICAÇÃO : ENM.DM-201A/2013

BRASÍLIA – DF : 04 DE SETEMBRO DE 2013

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
FACULDADE DE TECNOLOGIA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

DESENVOLVIMENTO DE UMA TERMOBALANÇA PARA ENSAIOS SOB PRESSÃO DE MACROPARTÍCULAS

IÚRY V. WINCKLER COLATTO

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

APROVADO POR:

**Prof. Dr Armando Azevedo Caldeira-Pires (Departamento de Engenharia
Mecânica/UnB)
(Orientador)**

**Prof. Dr Patrick Louis Albert Rousset (CIRAD)
(Co-Orientador)**

**Prof. Dr Carlos Alberto Gurgel Veras (Departamento de Engenharia
Mecânica/UnB)
(Examinador Interno)**

BRASÍLIA – DF : 04 DE SETEMBRO DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

COLATTO, IÚRY VINÍCIUS WINCKLER

Desenvolvimento de uma termobalança para ensaios sob pressão de macropartículas [Distrito Federal] 2013.

xvi, 142p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2013).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Termogravimetria

2. Termobalança

3. Carbonização

4. Biomassa

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

COLATTO, IÚRY VINÍCIUS WINCKLER (2013). Desenvolvimento de uma termobalança para ensaios sob pressão de macropartículas. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM-201A/2013, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 142p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Iúry Vinícius Winckler Colatto.

TÍTULO: Desenvolvimento de uma termobalança para ensaios sob pressão de macropartículas.

GRAU: Mestre

ANO: 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Iúry Vinícius Winckler Colatto

Avenida T-4 ; 1314 ; Apartamento 805

74230-030 ; Goiânia – GO – Brasil.

iuryvwc@gmail.com / iury.colatto@sotreq.com.br

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram com o meu trabalho.

Iúry V. Winckler Colatto

RESUMO

O Brasil é o maior produtor e consumidor mundial de carvão vegetal, dos quais 75% vão somente para a indústria siderúrgica. Os processos de carbonização usam geralmente tecnologias de pequena escala com baixos rendimentos gravimétricos e de difícil controle. Novas tecnologias de produção estão sendo desenvolvidas para melhorar esses números. Estudos recentes têm mostrado que o uso de pressão pode aumentar os rendimentos gravimétricos em 50% e reduzir consideravelmente o tempo de carbonização. Para uma melhor compreensão das reações químicas que ocorrem durante o processo projetou-se uma termobalança com capacidade maior que 200g, onde macro-partículas serão suspensas e carbonizadas em ambiente controlado. O projeto conceitual foi baseado em tecnologias existentes e foi desenvolvido após uma revisão bibliográfica. Para evitar danos ao subsistema de medição de massa, que estará em contato direto com a atmosfera do reator de pirólise ou a realização de ensaios em condições de operação impróprias, um trocador de calor e um subsistema de injeção de gás inerte também foram projetados. A instalação experimental permitirá o monitoramento da perda de massa da amostra de madeira, o controle da temperatura e da pressão interna durante a carbonização. Com foco em aspectos técnicos do equipamento e seus subsistemas, essa dissertação apresenta os primeiros estudos realizados para o desenvolvimento de uma balança termogravimétrica além de uma descrição das etapas cumpridas.

Palavras Chaves: Carbonização; Pirólise; Pressão; Termogravimetria

ABSTRACT

Brazil is the world's leading producer and consumer of charcoal, 75% of which goes to the steel industry alone. The carbonization processes are generally small-scale technologies that are difficult to control and have relatively low gravimetric yields. New technologies are currently being developed to improve those figures. Recent studies have shown that using pressure can increase gravimetric yields by 50% and considerably reduce carbonization time. For a better understanding of the chemical reactions that occurs during the process, a "macro-thermogravimetric" apparatus, with >200g capacity, was developed. Macro-particles will be suspended and carbonized in a controlled environment. The conceptual project was based on existing technology and was developed after a bibliographic revision. To prevent damage the measurement weight subsystem, which is in direct contact with the atmosphere of the pyrolysis reactor, or the testing of an improper operating conditions a heat exchanger and an inert gas injection subsystem were also designed. The experimental set-up allows the overall weight loss of the wood sample, the control of internal temperature and pressure during carbonization. With a focus on technical aspects of equipment and their subsystems, this dissertation presents the first studies to develop a thermogravimetric balance and a description of steps taken.

Key Words: Carbonization; Pyrolysis; Pressure; Thermogravimetry

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 | CONTEXTO DO PROJETO | 1 |
| 1.2 | OBJETIVOS..... | 2 |
| 1.3 | ASPECTOS GERAIS | 2 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 | BIOMASSA VEGETAL | 3 |
| 2.2 | PROPRIEDADES DA MADEIRA..... | 4 |
| 2.3 | CONSUMO DE COMBUSTÍVEIS NO BRASIL E A IMPORTÂNCIA DA BIOMASSA VEGETAL | 5 |
| 2.3.1 | ETANOL..... | 7 |
| 2.3.2 | BIODIESEL | 8 |
| 2.3.3 | MADEIRA E CARVÃO VEGETAL..... | 10 |
| 2.4 | CARVÃO VEGETAL | 13 |
| 2.4.1 | PRODUÇÃO | 13 |
| 2.4.2 | FATORES QUE INFLUENCIAM A CARBONIZAÇÃO..... | 17 |
| 2.4.3 | MODELAMENTO DA CARBONIZAÇÃO..... | 20 |
| 2.4.4 | TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO..... | 24 |
| 2.5 | TERMOGRAVIMETRIA | 27 |
| 2.5.1 | USOS GERAIS | 27 |
| 2.5.2 | ASPECTOS GERAIS | 30 |
| 2.5.3 | FATORES INFLUENTES NOS RESULTADOS | 33 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 37 |
| 3.1 | HISTÓRICO E CONCEITO DO PROJETO..... | 37 |
| 3.2 | SISTEMAS DE CONTROLE | 38 |
| 3.2.1 | CONTROLE DE AQUECIMENTO | 38 |
| 3.2.2 | CONTROLE DE PRESSÃO..... | 39 |
| 3.2.3 | MONITORAMENTO DE MASSA | 40 |
| 3.2.4 | SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO..... | 41 |
| 3.3 | METODOLOGIA GERAL DE DESENVOLVIMENTO..... | 42 |
| 3.4 | METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE AQUECIMENTO..... | 43 |
| 3.5 | METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE AQUISIÇÃO DE MASSA | 44 |
| 3.6 | METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE PRESSURIZAÇÃO | 46 |
| 3.7 | METODOLOGIA DOS ENSAIOS INTEGRAÇÃO | 47 |
| 3.8 | TAXA DE AQUECIMENTO E TEMPERATURA FINAL | 48 |
| 3.9 | CONTROLE DE PRESSÃO..... | 53 |
| 3.10 | CONTROLE DE TEMPERATURA | 56 |
| 3.11 | OPERAÇÃO DO TROCADOR DE CALOR | 60 |
| 3.12 | PROCEDIMENTOS | 61 |
| 3.13 | PARÂMETROS | 63 |
| 4 | RESULTADO E DISCUSSÃO | 64 |
| 4.1 | VALIDAÇÃO | 64 |
| 4.2 | ENSAIO A PRESSÃO AMBIENTE..... | 64 |
| 4.3 | ENSAIO A 5 BAR..... | 65 |

| | |
|---|-----------|
| 5 RECOMENDAÇÕES E CONCLUSÕES..... | 67 |
| Bibliografia..... | 69 |
| ANEXOS | 76 |
| DADOS USADOS PARA A CALIBRAÇÃO DA CÉLULA DE CARGA | 76 |
| RESULTADOS RESUMIDOS DOS ENSAIOS DE INTEGRAÇÃO | 106 |
| ENSAIO 1 | 108 |
| ENSAIO 2 | 109 |
| ENSAIO 3 | 110 |
| ENSAIO 4 | 111 |
| ENSAIO 6 ` | 112 |
| ENSAIO 6_2 | 113 |
| ENSAIO 7 | 114 |
| ENSAIO 8 | 115 |
| ENSAIO 9 | 116 |
| ENSAIO 10..... | 117 |
| ENSAIO 12..... | 118 |
| ENSAIO 12_2 | 119 |
| ENSAIO 13..... | 120 |
| ENSAIO 14..... | 121 |
| ENSAIO 15..... | 122 |
| ENSAIO 16..... | 123 |
| ENSAIO 18..... | 124 |
| ENSAIO 19..... | 125 |
| ENSAIO 20..... | 126 |
| ENSAIO 21 | 127 |
| ENSAIO 22..... | 128 |
| ENSAIO 24..... | 129 |
| ENSAIO 24_2 | 130 |
| O PROJETO CONCEITUAL | 131 |
| A CÂMARA DE MEDIÇÃO | 132 |
| O TROCADOR DE CALOR..... | 133 |
| O EIXO DE LIGAÇÃO | 134 |
| O CADINHO..... | 134 |
| O REATOR | 134 |
| A RESISTÊNCIA | 135 |
| A BASE | 136 |
| LINHAS DE PROJETO..... | 137 |
| O PROJETO ESTRUTURAL..... | 137 |
| O MATERIAL..... | 138 |
| O PROJETO MECÂNICO | 138 |
| O CORPO DO REATOR | 138 |
| OS TAMPOS..... | 139 |
| O TUBO DE LIGAÇÃO..... | 140 |
| JUNTAS DE VEDAÇÃO | 141 |
| CONTROLE DE PRESSÃO A JUSANTE DA VÁLVULA DE CONTROLE..... | 141 |

| | |
|----------------|-----|
| VÁLVULAS | 141 |
| SEGURANÇA..... | 141 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Componentes da Madeira. Fonte: (Numazawa, 2000) | 4 |
| Figura 2 - Consumo final de energia por fonte em 2011. Fonte: (EPE, 2012) | 6 |
| Figura 3 - Rotas de conversão energética de biomassa. (ANEEL, 2005) | 6 |
| Figura 4- Capacidade nominal e produção nominal (mil m ³ /ano) Brasileira de Biodiesel (B100). Fonte: (Agência Nacional de Petróleo, 2012)..... | 9 |
| Figura 5- Pirólise dos componentes da biomassa. Fonte : (Rocha, Pérezb, & Cortez, 2004). 16 | |
| Figura 6- Influência do teor de lignina no rendimento gravimétrico.Fonte: (Rousset, 2005).. | 17 |
| Figura 7 - Influência da temperatura e do tempo de residência durante a carbonização. Fonte: (Mezerette & Girard, 1991)..... | 19 |
| Figura 8 – Mecanismo proposto por Soltes e Eldes. Fonte: (Soltes & Eldes, 1983) | 22 |
| Figura 9 - Mecanismo proposto por Di Blasi. Fonte: (Blasi, 1992)..... | 23 |
| Figura 10 - Mecanismo proposto por Alves e Figueredo. Fonte: (Alves & Figueredo, 1989) | 23 |
| Figura 11 - Modelamento físico da partícula de madeira e resultados da validação do modelo proposto por Grioui et al. Fonte : (Grioui, Halouani, Zoulalian, & Halouani, 2006) | 24 |
| Figura 12 - Exemplo de forno metálico. Fonte: (Pinheiro, 2009) | 25 |
| Figura 13- Principais técnicas termo-analíticas. Fonte: (Rodrigues & Marchetto)..... | 27 |
| Figura 14 - Principais tipos de reações estudadas com termoanálise. Fonte: (Anasys, 2013). 27 | |
| Figura 15- Técnicas de termoanálise. Fonte: (Willard, Merrit Jr., & Dean, 1979)..... | 28 |
| Figura 16 - Termogravimetria sendo usada no estudo da degradação de polímeros. Fonte : (Price, Hourston, & Dumont, 2000)..... | 29 |
| Figura 17 - Termogravimetria sendo usada na comparação de materiais com diferentes proporções em sua formulação. Fonte: (Price, Hourston, & Dumont, 2000) | 29 |
| Figura 18 - Termogravimetria sendo usada para a determinação da proporção de componente de uma mistura binária. Notar o comportamento dos componentes em separado (a) e quando misturados (b). Fonte: (Price, Hourston, & Dumont, 2000) | 30 |
| Figura 19- Exemplo de uma microbalança e uma esquema dos componentes básicos de uma termobalança. Fonte: (Rodrigues & Marchetto) | 30 |
| Figura 20- Posicionamento do reator/forno em relação à balança. Fonte: (Rodrigues & Marchetto) | 31 |
| Figura 21- Posicionamento do sensor de temperatura em relação à amostra. Fonte: (Rodrigues & Marchetto) | 32 |

| | |
|---|----|
| Figura 22-Influência da taxa de aquecimento em uma curva termogravimétrica. Fonte: (Ionashiro, 2004) | 34 |
| Figura 23-Influência da composição da atmosfera em uma curva termogravimétrica. Fonte: (Ionashiro, 2004) | 35 |
| Figura 24 – Algumas das etapas de construção e um exemplo de desenho técnico. | 37 |
| Figura 25 - Bancada completa..... | 38 |
| Figura 26 - Desenho esquemático do sistema de aquecimento | 39 |
| Figura 27 - Ligações do sistema de aquecimento | 39 |
| Figura 28 - Desenho esquemático do sistema de pressão | 40 |
| Figura 29 - Ligações do sistema de pressão | 40 |
| Figura 30 - Desenho esquemático do sistema de aquisição de massa..... | 41 |
| Figura 31 - Ligações do sistema de monitoramento de massa..... | 41 |
| Figura 32 – Respectivamente o sentido do gás, da água e o desenho esquemático do trocador de calor. | 42 |
| Figura 33 - Controladores e sistema de aquisição de dados..... | 42 |
| Figura 34 – Pontos previstos pela regressão (linha) versus pontos adquiridos (x) experimentalmente | 45 |
| Figura 35 - Resultados após a regressão ter sido aplicada | 46 |
| Figura 36 – Curvas de temperatura referentes ao Ensaio A-1..... | 49 |
| Figura 37- Curvas de temperatura referentes ao Ensaio B-1 | 49 |
| Figura 38 - Reator antes do novo isolamento..... | 50 |
| Figura 39 – Novo conjunto de isolamento | 50 |
| Figura 40 - Redução das temperaturas externas devido ao novo isolamento..... | 51 |
| Figura 41 - Curvas de temperatura referentes ao Ensaio A-2 | 52 |
| Figura 42 - Curvas de temperatura referentes ao Ensaio B-2 | 52 |
| Figura 43 - Ensaio que demonstrou o aumento da pressão devido a liberação de gases pela biomassa. | 54 |
| Figura 44 - Montagem com uma válvula de alívio na saída dos gases | 54 |
| Figura 45 – Redução do pico de pressão causado pela liberação de produtos da biomassa durante o ensaio..... | 55 |
| Figura 46 - Primeiro posicionamento do termopar de controle. E termopares instalados posteriormente. Fonte:(Rocha, 2012)..... | 56 |
| Figura 47 – Ensaio com o posicionamento original dos termopares. Notar a grande diferença de temperatura. | 57 |

| | |
|---|-----|
| Figura 48 - Zona fria do reator. Fonte: (Rocha, 2012)..... | 58 |
| Figura 49 - Ensaio com o novo posicionamento do termopar de controle..... | 58 |
| Figura 50 - Notar a diminuição do canal de comunicação entre o reator e a câmara de medição | 59 |
| Figura 51 - Novo perfil de temperatura após o isolamento do flange superior..... | 60 |
| Figura 52 - Condensação na câmara de medição | 60 |
| Figura 53 - Carregamento do reator com biomassa | 61 |
| Figura 54 - Válvula redutora do cilindro de nitrogênio | 61 |
| Figura 55 - Solenóide e a sua válvula on/off..... | 62 |
| Figura 56 - Válvula de saída dos gases | 63 |
| Figura 57 - Ensaio termogravimétrico | 64 |
| Figura 58 - Ensaio termogravimétrico pressurizado | 65 |
| Figura 59 - Proposta de segmentação do reator. Fonte: Winckler Colatto, 2011 | 68 |
| Figura 60 - Detalhe mostrando a inclinação de 80° da furação NPT 1/4, e as “abas guia” do tampo superior do reator. | 140 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição elementar da madeira. Fontes : (Coulibaly, 1993) ; (Heitz, 1993)..... | 4 |
| Tabela 2 - Principais consumidores de álcool em 2011. Fonte: (EPE, 2012) | 7 |
| Tabela 3 - Principais consumidores de bagaço de em 2011. Fonte: (EPE, 2012)..... | 8 |
| Tabela 4 - Disponibilidade de óleos vegetais por região. Fonte : (Parente, 2003)..... | 9 |
| Tabela 5 - Principais consumidores de biodiesel em 2011. Fonte: (EPE, 2012) | 10 |
| Tabela 6 - Principais consumidores de madeira para fins energéticos em 2011. Fonte: (EPE, 2012)..... | 11 |
| Tabela 7 - Principais consumidores de carvão vegetal em 2011. Fonte: (EPE, 2012)..... | 12 |
| Tabela 8 - Características dos métodos de conversão termoquímica de madeira. Fonte: (Bridgwater, 2001) | 13 |
| Tabela 9 - Etapas do processo de pirólise segundo alguns autores. Fonte adaptada: (Campos, 2008)..... | 15 |
| Tabela 10 - Influência da temperatura na carbonização. Fontes: (Rousset, 2005) ¹ ; (Vale, Abreu, Gonzalez, & Costa, 2002) ² | 18 |
| Tabela 11 - Influencia da pressão na carbonização da madeira. Fonte: (Rousset, 2005)..... | 19 |
| Tabela 12 - Comparação qualitativa entre os tipos de fornos. Fonte: Autor..... | 26 |
| Tabela 13 - Descrição dos ensaios da série A | 43 |
| Tabela 14 - Descrição dos ensaios da série B | 44 |
| Tabela 15 - Descrição das variáveis | 47 |
| Tabela 16 – Programa de ensaios. Por motivos de segurança da célula de carga os ensaios 5, 11, 17 e 23 foram cancelados por apresentarem risco de contaminação da câmara de medição. | 48 |
| Tabela 17 – Resultados do ensaio realizado para estudar o efeito da expansão do nitrogênio devido ao aquecimento do reator. | 53 |
| Tabela 18 - Resumo dos parâmetros para o ciclo 1..... | 63 |
| Tabela 19 - Resumo dos parâmetros para o ciclo 2..... | 63 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|----------------|---|---------------------------|
| bar | Unidade de medida de pressão – bar | [10 ⁵ Pa] |
| °C | Unidade de medida de temperatura – Grau Celsius | |
| g | Unidade de medida de massa - grama | |
| h | Unidade de medida de tempo - hora | [3,6 x 10 ³ s] |
| k | kilo | [10 ³] |
| l | Unidade de medida de volume - Litro | |
| m | mili | [10 ⁻³] |
| N ₂ | Nitrogênio | |
| s | Unidade de medida de tempo – segundo | |

CIRAD Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique Pour le Développement

| | |
|-----|---|
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética |
| PID | Proporcional Integral Derivativo (Controle) |
| PV | Process Variable (Controle) |
| SFB | Serviço Florestal Brasileiro |
| SP | Set Point (Controle) |
| SSR | Solid State Relé |
| TG | Termogravimetria |

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO DO PROJETO

O intenso uso de recursos energéticos fósseis faz do modelo econômico mundial, principalmente em economias mais desenvolvidas, um forte dependente de tais recursos. Devido a essa dependência, uma forte preocupação vem se tornando cada vez mais evidente, a preservação do meio ambiente. O meio ambiente é afetado negativamente pelas emissões lançadas pelos combustíveis fósseis na atmosfera. Quando usados para o fornecimento de energia térmica e/ou mecânica através de sua combustão, os combustíveis fósseis liberam monóxido de carbono, dióxido de carbono, compostos de enxofre e de nitrogênio, conhecidos poluentes na atmosfera. Ao longo das últimas décadas pensamentos e ideias foram tomando forma para que as necessidades de tecnologias menos poluentes e viáveis comercialmente fossem atendidas. Após crises energéticas e com o reconhecimento dos impactos ambientais que o uso de combustíveis fósseis causa, o uso de fontes alternativas, como a biomassa vegetal, tem ganhado importância e reconhecimento, pois essas diminuem os impactos ambientais e também a dependência política e econômica de alguns países. No Brasil, a utilização de biomassa vegetal já é bem difundida e tradicional, o que faz que o país esteja entre os principais consumidores de fontes renováveis de energia.

Sem passar por algum tipo de tratamento ou transformação que a deixe mais apropriada para cada tipo de processo, a biomassa vegetal é normalmente usada para a queima direta, principalmente como lenha, o que gera um baixo rendimento em sua aplicação. Uma forma de transformação da biomassa vegetal, que produz o carvão vegetal e permite o uso energético mais eficiente, é a carbonização. Na carbonização a biomassa passa por uma decomposição térmica na ausência total de oxigênio ou com níveis controlados deste. Esse tratamento faz com que a biomassa sofra modificações de seus componentes, libere vapores, gases, líquidos e se transforme principalmente em carvão vegetal, um material com alta concentração de carbono.

Em 2005 foi iniciada, através de uma cooperação entre o Cirad e o SFB, uma pesquisa acerca da carbonização de biomassa sob pressão para a obtenção de carvão vegetal. Uma das técnicas usadas nas pesquisas é a termogravimetria que estuda, através do monitoramento da massa de uma amostra em função da temperatura, processos de decomposição, evaporação, sublimação e oxidação. As balanças

termogravimétricas existentes no mercado são capazes de operar com aproximadamente dois gramas de amostra, o que é um fator limitante para muitas pesquisas, principalmente pela restrição ao estudo de efeitos que dependem do tamanho da amostra. Sendo assim, há uma demanda por novos equipamentos com maiores capacidades, mas que também mantenham a precisão das atuais balanças.

1.2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste projeto é a construção e validação conceitual de uma balança termogravimétrica, para amostras de no mínimo 200g de massa, capaz de controlar e/ou monitorar parâmetros como a massa da amostra, a temperatura e também a pressão.

1.3 ASPECTOS GERAIS

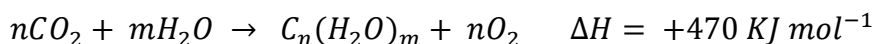
A presente dissertação foi dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresenta o projeto através de uma breve contextualização, justificando-o e esclarecendo seus objetivos e a metodologia adotada. No segundo capítulo há uma revisão bibliográfica do que se julgou como básico para um melhor entendimento do desenvolvimento do projeto, apresentando por exemplo, parte da teoria envolvida com o processo de carbonização e também acerca de termogravimetria. O terceiro capítulo descreve a metodologia e os materiais utilizados de forma discriminada por sistema da termobalança. O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos e seus comentários. O quinto e último capítulo conclui o trabalho e acrescenta recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA VEGETAL

Segundo Probststein e Hicks (1982), a biomassa vegetal pode ser definida como qualquer material derivado da vida vegetal e que é renovável em um período inferior a 100 anos. Essa definição é bastante importante se pensarmos que o petróleo, o carvão mineral e o xisto são de fato derivados de vegetais, entretanto não são considerados como biomassas e muito menos recursos renováveis. De forma mais abrangente Higman e Van der Burgt (2003) definem a biomassa como sendo qualquer matéria ou qualquer combustível derivado de organismos que estiveram vivos recentemente. Para Nogueira e Lora (2003), o termo biomassa engloba a matéria vegetal da fotossíntese e os seus derivados tais como: resíduos florestais e agrícolas, resíduos animais e a matéria orgânica contida nos resíduos municipais e domésticos. Para Coelho (1982), a biomassa é o conjunto de materiais orgânicos gerados por organismos autótrofos do reino vegetal (fitomassa) ou acumulados nos seres heterótrofos do reino animal (zoomassa). Já para a ANEEL (2005), a biomassa é qualquer matéria orgânica de origem animal ou vegetal passível de transformação em energia. A biomassa vegetal contém energia química proveniente da transformação energética da radiação solar e essa energia química pode ser liberada diretamente por combustão ou convertida através de algum processo em outras fontes energéticas mais adequadas, para um fim qualquer desejado.

De forma similar aos combustíveis fósseis, a energia obtida com a biomassa nada mais é que a energia química associada às ligações entre os átomos de hidrogênio e carbono em moléculas oxidáveis. Para as plantas produzirem biomassa, convertendo a água e o dióxido de carbono, elas precisam ter acesso à água, à luz solar e ao dióxido de carbono. A clorofila, uma complexa substância presente nas células das plantas verdes, absorve então a energia solar e produz moléculas de carboidratos segundo a Equação 1 (Fonseca, 2009):



Equação 1 – Reação de Fotossíntese

Diferentemente dos hidrocarbonetos derivados de petróleo, a biomassa possui átomos de oxigênio em sua composição como mostra a Equação 1. Isso explica a menor necessidade de oxigênio para a combustão, que é menos poluente se comparada com a dos combustíveis fósseis, bem como também explica a menor disponibilidade de energia (Gomes, 2011).

2.2 PROPRIEDADES DA MADEIRA

Para o uso energético ótimo da madeira, e também de outras biomassas, é essencial o conhecimento de sua estrutura básica e composição. Através do conhecimento do comportamento da madeira em diferentes situações como aquecimento, processamento mecânico, processamento químico entre outros, é possível direcionar melhor seu uso.

Do ponto de vista químico, a biomassa vegetal, incluindo assim a madeira, é formada principalmente de três famílias de compostos, a celulose, a hemicelulose e a lignina. A lignina é um polímero que tem a função de manter as fibras vegetais unidas, que por vez são formadas pelo par hemicelulose/celulose. Segundo Barreto et al (2008), as formulas químicas para a celulose, a hemicelulose e a lignina são respectivamente: $C_5H_8O_4$, $C_6H_{10}O_5$ e $C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$. Segundo Numazawa (2000), os componentes químicos da madeira podem ser divididos em fundamentais e extraíveis como mostra a Figura 1 – Componentes da Madeira. Fonte: .

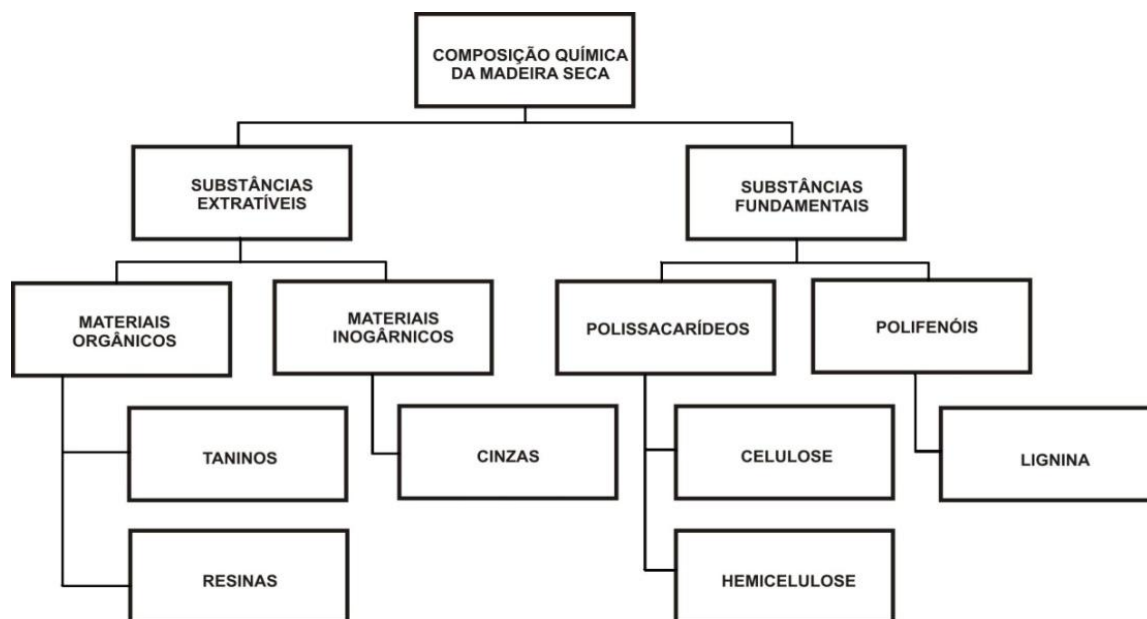


Figura 1 – Componentes da Madeira. Fonte: (Numazawa, 2000)

Já analisando a madeira do ponto de vista elementar, a madeira é constituída principalmente por carbono e oxigênio, mas contém quantidades marginais de hidrogênio e nitrogênio como fica evidente na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição elementar da madeira. Fontes : (Coulibaly, 1993) ; (Heitz, 1993)

| ELEMENTO QUÍMICO | PORCENTAGEM DE MASSA |
|------------------|----------------------|
| | BASE SECA (%) |

| | |
|-------------------|---------|
| CARBONO | 49 a 50 |
| OXIGÊNIO | 43 a 55 |
| HIDROGÊNIO | 6 |
| NITROGÊNIO | 0,1 a 1 |

2.3 CONSUMO DE COMBUSTÍVEIS NO BRASIL E A IMPORTÂNCIA DA BIOMASSA VEGETAL

Após e durante a revolução industrial, grandes mudanças ocorreram nas relações de produção, comércio e consumo. Houve um significativo crescimento na disponibilidade de bens de consumo e serviços para população em consequência do aumento de produtividade e evolução tecnológica. Nesse contexto, a maior oferta de energia passou a ser, além de uma consequência do desenvolvimento, entendida como um processo indutor do crescimento econômico (ELETROBRÁS/MME – Departamento Nacional de Desenvolvimento Energético, 1998).

Acompanhando o desenvolvimento e o crescimento brasileiro, o consumo de energia em 2011 teve um aumento de 2,4 % perante um crescimento de 2,7% do PIB (EPE, 2012). Esses números mostram que não somente a demanda por energia cresceu assim como a economia tem otimizado o consumo através da diversificação de fontes energéticas e do uso de processos mais eficientes, como é esperado.

A realização de debates, conferências, fóruns e até acordos sobre questões ambientais tem se tornados práticas comuns em vários países. Mas um evento, o Protocolo de Kyoto (1997), que é o principal acordo mundial sobre mudanças climáticas, evidencia a importância redução de emissões de dióxido de carbono (CO₂ - resultante da queima de combustíveis fósseis) na atmosfera, estabelecendo metas de redução de emissões. O CO₂ é um dos principais gases de efeito estufa e uma das maneiras de reduzir sua emissão é mudar a matriz de produção energética, utilizando fontes de energia renováveis mais eficientes e menos poluentes. Uma alternativa energética é a utilização de biocombustíveis, tanto do ponto de vista ambiental, como econômico e social (Sallet & Alvim, 2011). Segundo a EPE, a participação de fontes renováveis na oferta interna de energia brasileira está entre as mais elevadas do mundo se mantendo em 44,1%. A biomassa, devido às favoráveis condições climático-geográficas e por ser reconhecidamente uma alternativa ao petróleo devido ao seu

caráter renovável, teve uma importante participação na matriz de aproximadamente 26 %, mostrando-se uma importante fonte de energia para o Brasil (Figura 2).

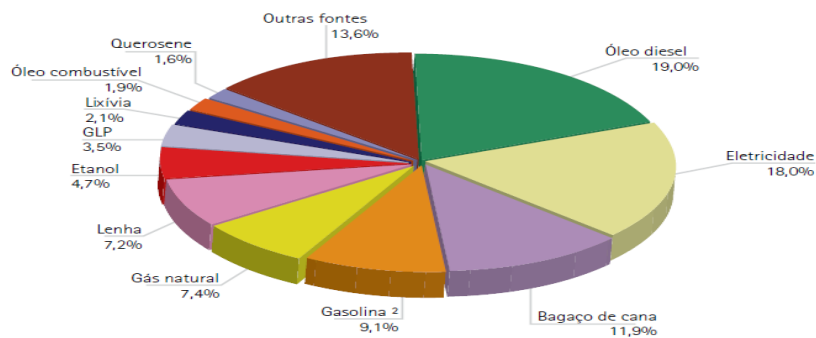


Figura 2 - Consumo final de energia por fonte em 2011. Fonte: (EPE, 2012)

No Brasil, o uso energético da biomassa vegetal está associado à forte indústria da cana, à produção de biodiesel, à silvicultura, ao popular uso de lenha e também aos resíduos gerados nessas e em outras atividades, como exemplo a agricultura. Entretanto algumas características intrínsecas à biomassa dificultam a sua melhor utilização energética. A grande variedade de biomassa disponível, se comparando com os combustíveis fósseis, dificulta a otimização dos processos de transformação das mesmas ou, no mínimo, faz com que grandes esforços tenham de ser feitos para a descoberta da melhor rota de conversão e dos melhores parâmetros de conversão. Além disso, essa grande variedade de propriedades determinam se, para o aproveitamento energético, a biomassa deve ser usada diretamente como combustível ou se dever passar por alguma conversão para adequar suas propriedades. Um reflexo dessas questões é que várias rotas são usadas para o aproveitamento energético da biomassa, cada uma específica para um tipo de biomassa como mostra a Figura 3.

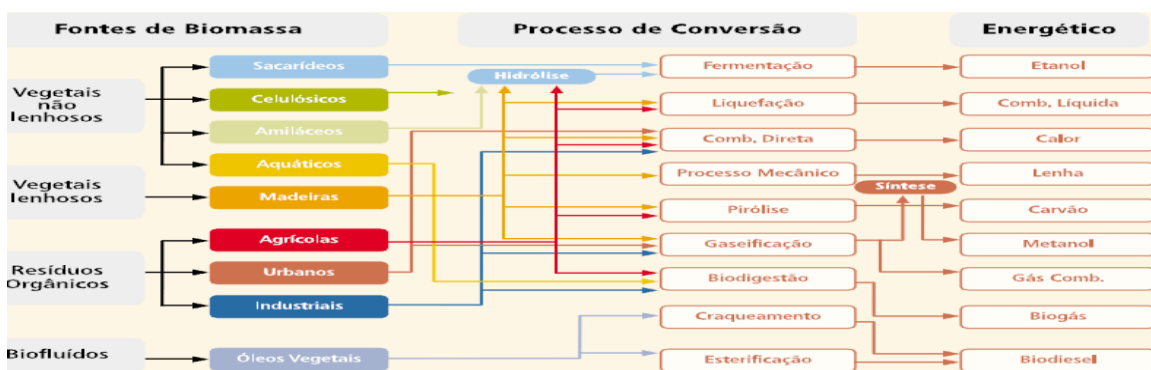


Figura 3 - Rotas de conversão energética de biomassa. (ANEEL, 2005)

Dentre as rotas apresentadas, destacam-se como mais usadas a combustão direta, a fermentação, a pirólise e a esterificação para a produção de calor, de álcool, de carvão vegetal e de biodiesel respectivamente.

2.3.1 ETANOL

O etanol é usado como combustível no Brasil, principalmente para o setor de transportes (Tabela 2), desde a década de 1970 devido ao programa Proalcool que estimulou inicialmente a mistura do álcool anidro à gasolina. Atualmente produção de cana já alcança a maioria dos estados brasileiros, chegando a ser uma das mais importantes culturas cultivadas no país, juntamente com a soja e o milho. O programa Proalcool nasceu em 1975 como uma solução para enfrentar o primeiro choque do petróleo, pois o Brasil importava em torno de 80% do petróleo consumido internamente. No período entre o ano de 1973 e 1974, as despesas com importação de petróleo/derivados saltaram de US\$ 600 milhões para mais de US\$ 2 bilhões, desequilibrando a balança de pagamentos e revelando a vulnerabilidade brasileira (Felfli, 1999). Recentemente, o maior incentivo à produção de etanol foi a entrada de veículos *flex-fuel* no mercado brasileiro. A grande penetração desses veículos chegou ao ponto de fazer a demanda por álcool, em detrimento da gasolina, subir tanto que obrigou o país a importar pontualmente álcool na entressafra para cumprir a regra de mistura obrigatória, mesmo o Brasil sendo um dos grandes produtores mundiais do combustível. Em 2008 o Brasil contava com 387 usinas, sendo que por volta de 60 % são usinas de açúcar com destilarias anexas, aproximadamente 35% são apenas destilarias e o restante são usinas apenas de açúcar (MAPA - Ministério da Agricultura, 2009).

Tabela 2 - Principais consumidores de álcool em 2011. Fonte: (EPE, 2012)

| Setor | Consumo 10 ³ m ³ |
|------------------------|--|
| Consumo não Energético | 1059 |
| Transportes | 20652 |

Devido à sua importância e escala, a produção de álcool gera do ponto de vista energético, um importante resíduo. Segundo Lora e Andrade (2007), cada tonelada de cana produz em média 140 kg de bagaço. O bagaço de cana é utilizado nas próprias plantas como fonte de energia elétrica para a geração de vapor. Entretanto, já há pesquisas direcionadas ao uso do bagaço também para a produção de álcool de segunda geração, aumentando assim sua importância para a indústria. Segundo Lora e Andrade (2007), toda a demanda de calor da indústria sucroalcooleira e 95% da demanda de energia elétrica são supridas com o uso de bagaço como fonte de energia. A Tabela 3 mostra os principais consumidores do bagaço para fins energéticos no país.

Tabela 3 - Principais consumidores de bagaço de em 2011. Fonte: (EPE, 2012)

| Setor | Consumo 10³t |
|--------------------|--------------------------------|
| Geração Elétrica | 18696 |
| Setor Energético | 48887 |
| Alimento e Bebidas | 79169 |

2.3.2 BIODIESEL

Sendo um combustível biodegradável, que pode ser produzido a partir da transesterificação e craqueamento do óleo vegetal de uma série de culturas ou até de gordura animal, o biodiesel tem seu uso cada vez mais consolidado e difundido no Brasil e no mundo. Diferentes espécies de oleaginosas podem ser usadas para produzir o biodiesel e entre elas estão a canola, mamona, dendê, algodão, girassol, amendoim e a soja. De origem animal, as matérias-primas podem ser, por exemplo, a gordura suína e o sebo bovino.

Com a possibilidade de substituição parcial ou total do diesel de petróleo em motores de barcos, caminhões, tratores, automóveis e geradores, o biodiesel passou a ser reconhecido como uma excelente alternativa ao diesel. Com essa possibilidade, em 2004 começou-se a testar no Brasil a mistura do biodiesel ao diesel, evoluindo para a mistura obrigatória de 2% em todo país já em 2008. Esse percentual foi ampliado sucessivamente até atingir 5% em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 2005. Hoje o combustível já é vendido misturado em mais de 30 mil postos de abastecimento espalhados pelo País. Desde o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, em dezembro de 2004, até o fim de 2011, o Brasil deixou de importar 7,9 bilhões de litros de diesel, o equivalente a um ganho de cerca de US\$ 5,2 bilhões na balança comercial brasileira. (Portal Brasil , 2013). A Figura 4 mostra um panorama da capacidade instalada e da produção brasileira.

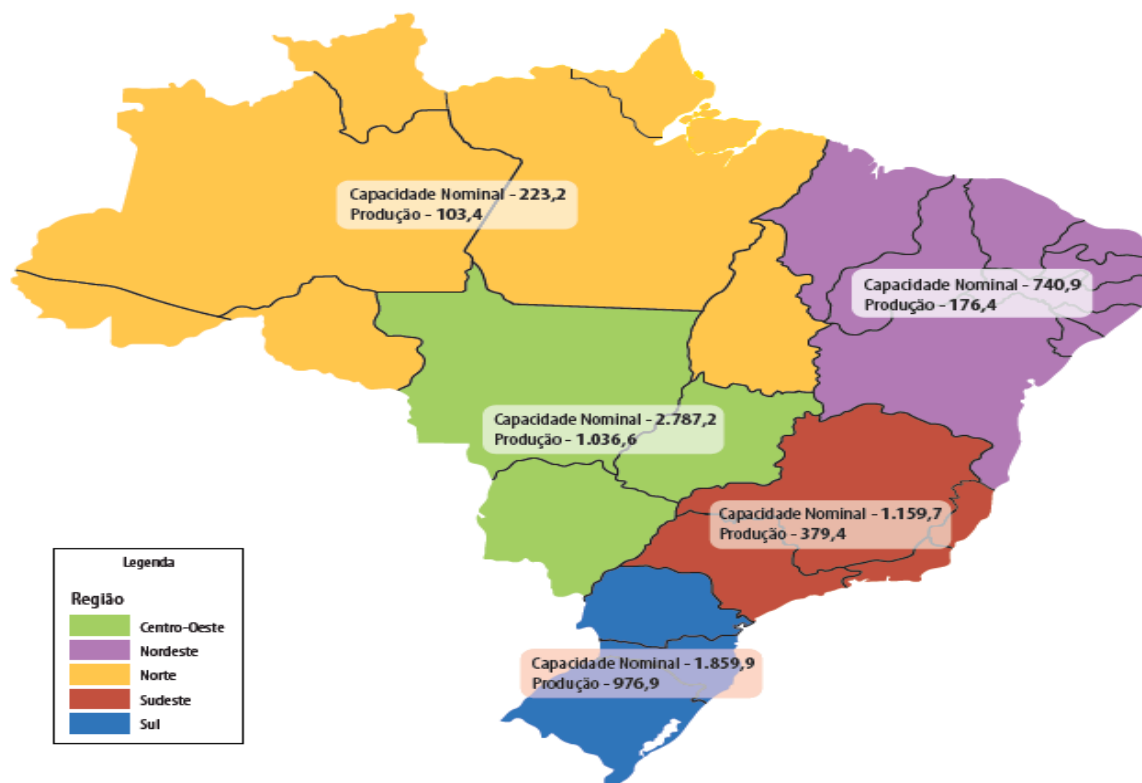


Figura 4- Capacidade nominal e produção nominal (mil m³/ano) Brasileira de Biodiesel (B100).
Fonte: (Agência Nacional de Petróleo, 2012)

O Brasil, estando apenas atrás da Alemanha, se encontra como um dos maiores consumidores e produtores mundiais, com uma produção de 2,7 milhões de metros cúbicos em 2011, o que representa apenas 39,5% da capacidade produtiva total (Agência Nacional de Petróleo, 2012). Apesar de a produção ser fortemente baseada no uso do óleo de soja, uma importante questão é que o biodiesel pode ser produzido com óleos de diversas oleaginosas. Assim, atua como alternativa para a descentralização energética, como apoio à agricultura familiar, valorizando características regionais e oferecendo alternativas a problemas sociais, ambientais e econômicos (Câmara, 2006). Para exemplificar essa questão, nota-se a utilização de óleo de mamona na região Nordeste, óleo de soja na região Centro-Oeste e do óleo de palma na região Norte para a produção do combustível (Tabela 4).

Tabela 4 - Disponibilidade de óleos vegetais por região. Fonte : (Parente, 2003)

| Região | Óleos vegetais disponíveis |
|--------------|---|
| Norte | Dendê, babaçu e soja |
| Nordeste | Babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco |
| Centro-oeste | Soja, mamona, algodão, girassol, dendê e gordura animal |
| Sudeste | Soja, mamona, algodão e girassol |
| Sul | Soja, milho, colza (canola), girassol e algodão |

Um segundo ponto que ajuda a assegurar a participação da agricultura familiar é a comercialização do biodiesel por meio de leilões públicos, que oferecem igualdade de acesso entre fornecedores e não discriminam o porte do produtor. A Tabela 5 mostra o perfil de consumo do biodiesel por setores no Brasil.

Tabela 5 - Principais consumidores de biodiesel em 2011. Fonte: (EPE, 2012)

| Setor | Consumo 10 ³ m ³ |
|------------------|--|
| Geração Elétrica | 55 |
| Setor Industrial | 59 |
| Agropecuário | 334 |
| Transportes | 2098 |

2.3.3 MADEIRA E CARVÃO VEGETAL

A madeira tem um papel importante no Brasil como fonte energética desde o período colonial. As florestas nativas brasileiras cobrem 415,9 milhões de hectares e correspondem a 31,1% do total de florestas do mundo. A área reflorestada de 5,4 milhões de hectares é a oitava maior do mundo e cresce 21 mil hectares por ano (FAO, 2006). Mesmo com o crescente uso de combustíveis fósseis e a industrialização, a lenha continua sendo uma importante fonte de energia no setor produtivo brasileiro e nas residências, representando 7,2% do total da oferta de energia. Segundo Couto et al. (2000), a biomassa proveniente de florestas possui características que a tornam uma fonte alternativa de energia, seja pela queima da madeira diretamente ou como carvão, pelo aproveitamento de resíduos da exploração ou também pelo aproveitamento do ácido pirolenhoso, óleos essenciais e alcatrão.

Como vantagens econômicas da madeira em relação a outros combustíveis pode-se citar:

- Nos países subdesenvolvidos, ela ainda é o combustível mais barato, tanto por unidade de calor quanto por tonelada; não necessita de mão de obra qualificada, fixando o homem no campo e gerando emprego. Seu armazenamento é possível em espaço aberto e apresenta baixo teor de cinza e enxofre quando queimada.

E como desvantagens:

- A produção da lenha necessita de grande planejamento, devido ao controle das áreas florestais por instituições ambientais e ao grande prazo de retorno do investimento. A produção exige grande contingente de mão de obra, elevando os custos

nos países onde os salários são altos, além de apresentar um poder calorífico inferior ao dos combustíveis fósseis (MME, Balanço Energético Nacional , 1996).

A energia gerada com madeira e/ou seus resíduos é denominada dendroenergia, podendo a madeira, os resíduos ou o carvão vegetal ser proveniente de florestas energéticas, florestas nativas e/ou processos industriais (Nogueira & Lora, 2003). Denomina-se florestas energéticas as plantações que visam exclusivamente a produção de biomassa em quantidade e qualidade para a conversão em energia (Embrapa, 2013). Caso a madeira seja proveniente de florestas nativas deve-se, obrigatoriamente, considerar um sistema de reflorestamento ou manejo, visando garantir a sustentabilidade do processo de exploração florestal (Varkulya Jr, 2004). A dendroenergia é a principal fonte de energia para mais de 2 bilhões de pessoas, especialmente nos países em desenvolvimento onde, principalmente a lenha e o carvão vegetal, faz parte dos 14 % da energia primária total advinda de biocombustíveis (MME, Série Energias Renováveis - Dendroenergia, 2013).

No Brasil dentre os setores que usam a energia proveniente da madeira, se destacam a indústria de papel e celulose, de cerâmica, as serrarias/movelarias, alimentos e bebidas, siderúrgica e o setor residencial como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 - Principais consumidores de madeira para fins energéticos em 2011. Fonte: (EPE, 2012)

| Setor | Consumo 10³t |
|--------------------|--------------------------------|
| Geração Elétrica | 996 |
| Produção de Carvão | 27860 |
| Residencial | 20984 |
| Agropecuário | 7889 |
| Residencial | 20984 |
| Alimento e Bebidas | 7459 |
| Papel e Celulose | 4892 |
| Cerâmica | 7700 |

Nas plantas de papel/celulose e nas de celulose, de 50% a 80% da demanda interna de energia é suprida com os principais resíduos do processamento, que segundo Vieira (2013) são as cascas, serragem, galhos, folhas e boias de depuração. Para plantas que fabricam somente papel esse índice cai para 10% (Vélazquez, Coelho, & Jr, 1999).

Como também ocorre no setor sucroalcooleiro, os resíduos não são somente usados para atender a demanda por energia elétrica, mas também são usados para atender a demanda de vapor das plantas. Na indústria de serraria e de móveis a geração de energia não é significativa e seus resíduos são principalmente transformados em carvão vegetal para o consumo doméstico ou o consumo em indústrias siderúrgicas. Já no setor siderúrgico, o uso da lenha está diretamente ligado à produção de carvão vegetal como agente redutor e também como fonte de energia. Bezzon (1998) afirma que o carvão vegetal tem uma grande importância econômica para um grande número de pessoas e países por ser utilizado como fonte renovável de energia industrial e/ou doméstica, além de ser um elemento chave em processos da siderurgia e de indústrias químicas. Para Antal (1990), mesmo com a evidente importância do carvão vegetal na economia, a sua produção é realizada em grande parte com tecnologias ultrapassadas e antigas, resultando em uma baixa eficiência de transformação da biomassa em carvão. O rendimento gravimétrico teórico de carvão para biomassa atinge 50-80% na base seca, mas os processos tradicionais de produção apresentam rendimentos de 8% a 20%. Para os processos industriais mais eficientes o rendimento chega a 38% (Gomes, 2011). Antal e Grønli (2003) afirmam que a produção mundial chega a cifras de 100 milhões de toneladas, mesmo com a dificuldade de se estimar precisamente este valor. A estimativa é difícil devido ao perfil da produção, que segundo Rosillo-Calle et al. (2005), é feita, em grande maioria, em operações informais, em pequena escala e muitas vezes até de forma ilegal.

No Brasil, devido à grande parte da siderurgia nacional ser baseada no carvão vegetal, um fato único mundialmente, quase todo o carvão vegetal produzido destina-se ao consumo interno. As siderúrgicas têm consumido mais de 84% da produção (Duboc, Costa, & Veloso, 2008) e são as principais consumidoras do carvão, com grande folga, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Principais consumidores de carvão vegetal em 2011. Fonte: (EPE, 2012)

| Setor | Consumo 10³t |
|---------------------|--------------------------------|
| Consumo Residencial | 748 |
| Consumo Comercial | 143 |
| Cimento | 106 |
| Ferro-Gusa e Aço | 5865 |
| Ferro-Ligas | 788 |

2.4 CARVÃO VEGETAL

2.4.1 PRODUÇÃO

De acordo com Ferreira (2000), a produção do carvão vegetal e também de material volátil parcialmente condensável se dá através da pirólise ou destilação seca da madeira em atmosfera controlada e à temperatura adequada. Durante a pirólise há uma concentração de carbono na amostra, pois grande parte do oxigênio e hidrogênio é eliminada da matriz inicial da madeira (Rousset, 2005). Apesar da perda de massa, a fração sólida final tem um poder calorífico maior devido à eliminação de umidade, voláteis e à concentração de carbono fixo que ocorre. Um detalhe importante é que a composição da biomassa é um aspecto importante na distribuição dos produtos da pirólise. Devido às diferentes proporções dos componentes que a constitui, cada biomassa exibe uma característica particular quando é carbonizada. A biomassa, durante a carbonização, submete-se à decomposição térmica com liberação de vapor de água, gases, formação de resíduos líquidos, como o alcatrão, formação de carvão e líquidos orgânicos como o ácido pirolenhoso. Esses produtos e reações se devem a uma exaustiva modificação dos componentes da madeira (CETEC, 1980). Existem basicamente quatro métodos de conversão termoquímica da biomassa: a pirólise, a liquefação, gaseificação e a combustão. Cada um desses processos conduz a um conjunto de produtos e utilizam diferentes configurações de equipamentos, operando de modo particular. Os processos de pirólise e liquefação da biomassa são os que proporcionam produtos em forma líquida diretamente. A gaseificação, a pirólise e a carbonização, esta última conhecida também como pirólise lenta, podem ser consideradas variações de um mesmo processo (Rocha, Pérezb, & Cortez, 2004). A Tabela 8 mostra os rendimentos dos produtos típicos obtidos por diferentes formas de pirólise de madeira

Tabela 8 - Características dos métodos de conversão termoquímica de madeira. Fonte: (Bridgwater, 2001)

| Métodos | Características | Líquido | Carvão | Gás |
|------------------------|--|---------|--------|-----|
| Pirólise Rápida | Temperatura de processo moderada (450 - 550°C), curtos tempos de residência dos vapores e biomassa (<2 s) com baixa granulometria. | 75% | 12% | 13% |
| Carbonização | Baixas temperaturas (400 - 450°C), curtos | 30% | 35% | 35% |

| | | | | |
|---------------------|---|----|-----|-----|
| | tempos de residência (pode ser de horas ou dias), partículas grandes. | | | |
| Gaseificação | Alta temperatura (900°C), longos tempos de residência. | 5% | 10% | 85% |

Para Ferreira (2000), o processo da carbonização é dividido em quatro fases, quais sejam:

- Secagem da madeira: nesta fase, há a vaporização da água absorvida pela madeira. A faixa de temperatura vai de 110°C a 200°C, sendo que parte do calor necessário advém da queima da própria madeira, seja nas câmaras de carbonização, nos fornos mais simples, ou então em câmaras de combustão própria, nos fornos mais avançados;

- Pré-carbonização: ocorre no intervalo entre 180-200°C e 250-300°C. Esta fase ainda é endotérmica e gera a obtenção de parte do líquido pirolenhoso e de gases não condensáveis;

- Carbonização: é uma reação exotérmica, que ocorre em temperatura iniciada entre 250-300°C, onde carboniza-se parte da madeira e libera-se alcatrão solúvel e ácido pirolenhoso;

- Carbonização final: com temperatura superior a 300°C, a maior parte do carvão vegetal é produzida nessa fase.

Já a Tabela 9 apresenta, na próxima página, um resumo das etapas segundo alguns autores.

Tabela 9 - Etapas do processo de pirólise segundo alguns autores. Fonte adaptada: (Campos, 2008)

| Referência | Etapas | | | |
|------------------------------------|---|---|--|---|
| Rousset (2005) | 200°C – 280°C Endotérmica Término da secagem Aumento das Reações Produção de madeira torrefada | 280°C – 380°C Exotérmica Início da produção de gases e de carvão | 380°C - 500°C Exotérmica Diminuição da produção de carvão Aumento do carbono fixo do carvão | >500°C Exotérmica Início da gaseificação do carvão e da produção de carvão ativado |
| Martins (1980) | 100°C - 200°C Endotérmica Secagem | 170°C -270°C Endotérmica CO_2 , CO , H_2O ; CH_3OH . CH_3CHO , CH_3CO_2H e alcatrão | 270°C -280°C Exotérmica CO_2 , CO , H_2O ; H_2 , CH_4 ; CH_3OH . CH_3CHO , CH_3CO_2H e alcatrão | 280°C -400°C Exotérmica Hidrocarbonetos; H_2 , CO , CO_2 |
| Trugilho & Silva (2004) | <200 °C Secagem da madeira | 200°C - 280°C Endotérmica Ácido acético , metanol, H_2O , CO_2 e outros. | 280°C - 500°C Exotérmica CO , CH_4 e alcatrão | >500°C Liberação de pequenas quantidades de voláteis, em especial H_2 |
| Raad (2004) | <100 °C Secagem Liberação das ligações higroscópicas | 105°C - 200°C Vapor de água Ocorre pirólise somente em períodos muito longos | 200°C - 270°C Endotérmica Ácido acético, metanol, H_2O , CO_2 e CH_4 | >270°C CO , CH_4 , alcatrão, pequenas quantidades de voláteis, em especial H_2 |
| Syred et al.(2006) | 20°C - 100°C Liberação de vapor d'água absorção de energia | 100°C Temperatura se mantém até que toda umidade seja retirada | 110°C – 270°C Início pirólise, liberando CO , CO_2 , metanol e ácido acético | >270°C Reações exotérmicas espontâneas |

A carbonização consiste em um conjunto de complexas reações químicas acompanhadas de processos de transferência de calor e massa. A heterogeneidade dos

produtos formados durante a carbonização e as interações que ocorrem entre eles tornam ainda mais complexo o processo. As reações que incidem diretamente sobre o substrato celulósico são denominadas reações primárias e aquelas que incidem na decomposição dos produtos intermediários, tais como vapores orgânicos e levoglucosan, são denominadas reações secundárias. Estas reações ocorrem durante a degradação dos principais componentes da biomassa: a celulose, lignina e hemicelulose (Pinheiro et al, 2001; Marcos Martin, 1989). Devido às diferentes estruturas químicas, os componentes da madeira se comportam de formas diferentes durante a carbonização explicando assim a formação de diferentes produtos. Mesa et al (2003) afirmam que esse comportamento é uma consequência da biomassa ser formada por complexas misturas de polímeros naturais e outras substâncias. Oliveira et al (1982) afirmam que o processo de carbonização pode ser melhor entendido com o estudo do comportamento dos três principais componentes da biomassa vegetal. Sendo o componente mais importante da madeira para a carbonização, já que o rendimento gravimétrico é diretamente correlacionado ao seu conteúdo, a lignina começa a degradar por volta de 150 °C, mas continua perdendo peso mesmo com temperaturas superiores a 500 °C. Da degradação da lignina surge um produto com alto teor de carbono, o carvão vegetal. Já com temperatura próximas a 225 °C, a hemicelulose começa a perder peso, completando sua degradação por volta de 325 °C. A celulose tem uma degradação rápida a partir de 290 °C, atingindo uma taxa máxima aos 370 °C. (Luengo, Felfli, & Bezzon). A Figura 5 mostra os produtos dos principais componentes da biomassa quando pirolisados.

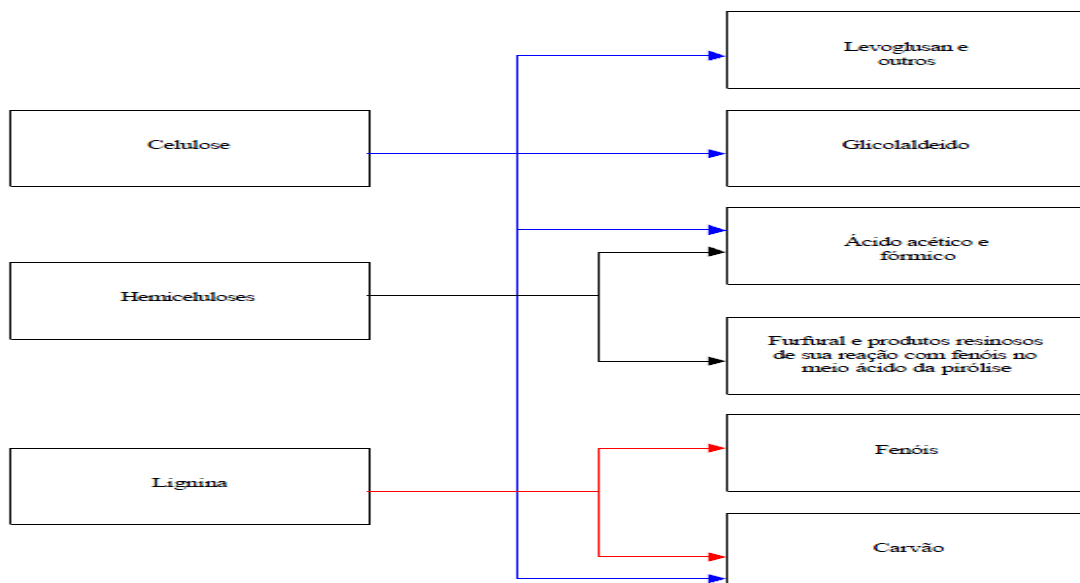


Figura 5- Pirólise dos componentes da biomassa. Fonte : (Rocha, Pérezb, & Cortez, 2004)

2.4.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A CARBONIZAÇÃO

Alguns parâmetros da biomassa e do processo influenciam diretamente os resultados da carbonização da madeira. Para Martin (1989), os principais parâmetros que têm influência direta nos resultados da carbonização são a temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, pressão, tipo de atmosfera e o uso de catalisadores. A seguir alguns fatores serão listados e comentados com mais detalhes.

- Biomassa: sua composição química (lignina, celulose, hemicelulose) tem influência sobre os produtos da carbonização (Rousset, 2005). Como exemplo, a maior parte das frações voláteis é formada a partir da celulose e da hemicelulose. Por outro lado a lignina contribui para a formação de cerca de 50% do carbono fixo na fração sólida. Portanto, materiais com alto teor de lignina são mais apropriados para a obtenção de alta concentração de carbono fixo na fração sólida (Luengo, Felfli, & Bezzon). A massa específica da biomassa influencia diretamente a densidade do carvão. Já a granulometria da amostra influencia os tipos de reações e a transferência de calor. Por exemplo, em partículas muito grandes de madeira os voláteis têm a tendência de permanecerem no interior do sólido por um período maior, favorecendo as reações secundárias, enquanto que nas partículas menores, os voláteis são eliminados rapidamente do seu interior, favorecendo as reações primárias (Martin, 1989). A pirólise pode ser também realizada utilizando briquetes resultantes de processos de compactação de resíduos vegetais (subprodutos derivados de processos agroindustriais, indústria madeireira e culturas agrícolas). Com a carbonização, esses briquetes adquirem maiores teores de carbono e poder calorífico, podendo ser utilizados com maior eficiência na produção de energia e também como redutores siderúrgicos, com as vantagens de possuírem formato geométrico definido e alta resistência mecânica (Luengo, Felfli, & Bezzon).

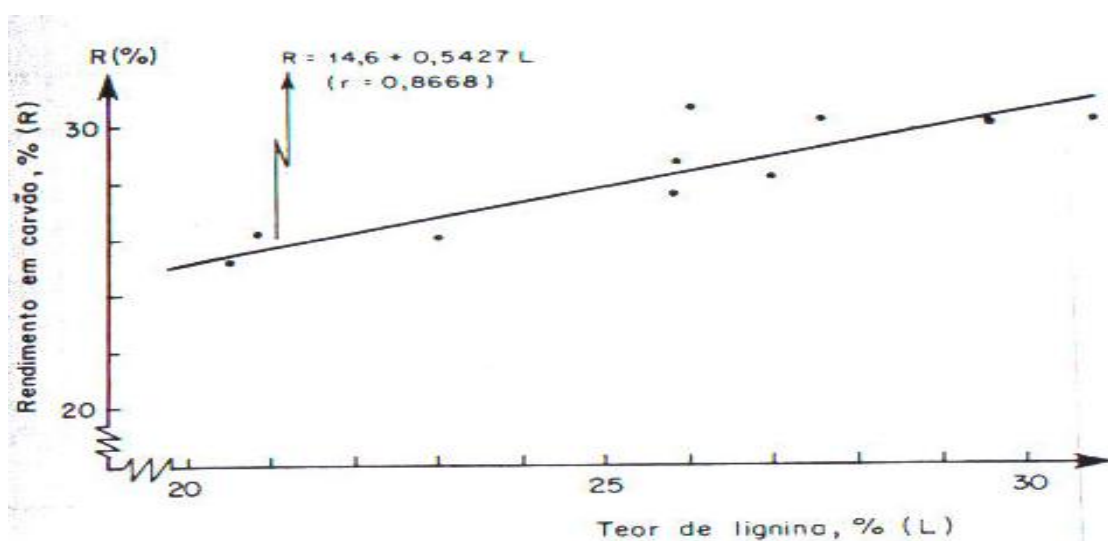


Figura 6- Influência do teor de lignina no rendimento gravimétrico. Fonte: (Rousset, 2005)

- Umidade: a maior umidade da biomassa influencia o tempo de carbonização (aumentando), a fração de carbono fixo (diminuindo) e no rendimento gravimétrico (diminuindo). Essas influências podem ser explicadas pelo fato de que a água absorve energia para ser vaporizada, além de limitar a taxa de transferência de calor (Rousset, 2005).

-Processo: para Rousset (2005), a temperatura final é o parâmetro mais determinante na qualidade e frações de produto. Conforme a temperatura aumenta os teores de hidrogênio e oxigênios diminuem, contrapondo ao teor de carbono que aumenta proporcionalmente. Com a carbonização mais intensa promovida por uma maior temperatura, há um aumento do poder calorífico devido à concentração de carbono, mas também há uma diminuição do rendimento de carvão como fica evidenciado na Tabela 10.

Tabela 10 - Influência da temperatura na carbonização. Fontes: (Rousset, 2005)¹ ; (Vale, Abreu, Gonçalves, & Costa, 2002)²

| Temperatura (°C) | C¹ (%) | H¹ (%) | O¹ (%) | Voláteis² (%) | Cinzas² (%) | Carbono² Fixo (%) | PCS² (kcal/kg) | Rendimento¹ (%) |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 200 | 52,3 | 6,3 | 41,4 | - | - | - | - | 91,8 |
| 300 | 73,2 | 4,9 | 21,9 | 44,83 | 0,34 | 54,84 | 4944,30 | 51,4 |
| 400 | 82,7 | 3,8 | 13,5 | 30,34 | 0,37 | 69,30 | 4720,67 | 37,8 |
| 500 | 89,6 | 3,1 | 6,7 | 22,55 | 0,35 | 77,10 | 4183,33 | 33,0 |
| 600 | 92,6 | 2,6 | 5,2 | 13,60 | 0,52 | 85,89 | 4533,67 | 31,0 |
| 700 | - | - | - | 7,23 | 0,53 | 92,25 | 4827,20 | - |
| 800 | 95,8 | 1,0 | 3,3 | - | - | - | - | 26,7 |

Já a taxa de aquecimento afeta o rendimento de conversão, sendo que quanto menor a velocidade de aquecimento maior será o rendimento atingido. Quando a carbonização ocorre com aumento muito rápido da temperatura, reações químicas que formam os voláteis são favorecidas, já quando a temperatura aumenta de forma mais gradual as reações que formam o carvão vegetal são favorecidas. A Figura 7 mostra o efeito da taxa de aquecimento e da temperatura na proporção das diferentes frações formadas durante a pirólise.

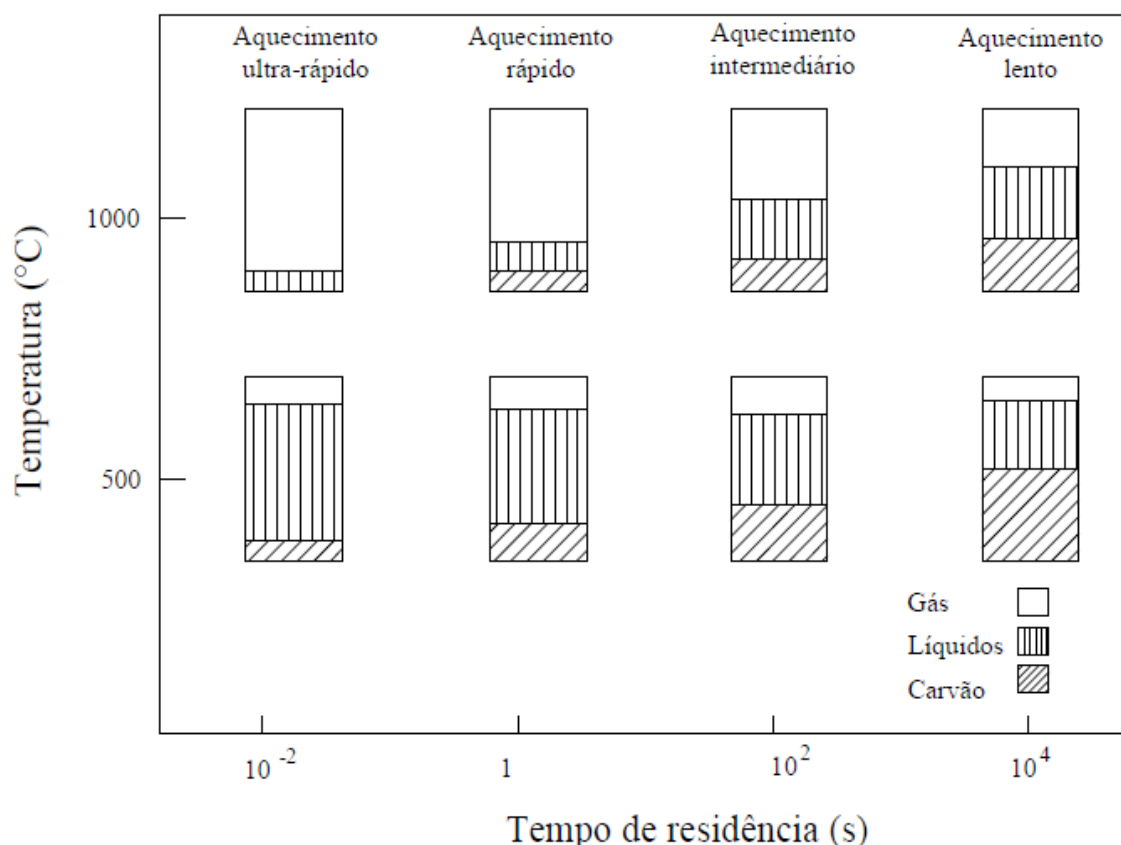


Figura 7 - Influência da temperatura e do tempo de residência durante a carbonização. Fonte: (Mezerette & Girard, 1991)

-Pressão: talvez seja o parâmetro menos estudado atualmente. Segundo Rousset (2005) foi constatado em recentes pesquisas que a pressão influencia diretamente o rendimento de conversão de carvão, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11 - Influencia da pressão na carbonização da madeira. Fonte: (Rousset, 2005)

| Produtos | Pressão (1 bar) | Pressão (> 4 bar) | Pressão (0,5 bar) |
|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Fração Líquida(%) | 30 – 35 | 25 - 30 | 60 - 65 |
| Fração Gasosa(%) | 25 – 30 | 20 - 25 | 15 - 20 |
| Fração Sólida (%) | 20 – 35 | 30- 45 | 15 - 20 |

O aumento da pressão reduz as frações gasosas e favorece altos rendimentos de carvão. Alguns experimentos de carbonização sob pressão foram realizados no *Hawaii Natural Energy Institute – EUA* com o objetivo de obter altos rendimentos. Câmaras seladas foram usadas para submeter as amostras de biomassa a altas pressões (Antal Jr et al ; 1992). O maior rendimento desse processo se justifica na maior conversão de voláteis em carvão, através de reações secundárias, causada pelo maior tempo de contato entre

as fases gasosas e a fase sólida. Foi observado também nos experimentos que a água age como um catalisador, favorecendo a formação de carvão. Os experimentos foram realizados com temperaturas de no máximo 450 °C, com umidades variando de 9 a 35%, em base úmida, e com pressões variando entre 10 e 25 atm, onde rendimentos entre 43% a 47% forma obtidos.

2.4.3 MODELAMENTO DA CARBONIZAÇÃO

Em cada um dos processos termoquímicos que a biomassa pode ser submetida, e em particular a carbonização, dois aspectos gerais são importantes e significativos: as transformações de massa/energia e os fenômenos de transferência associados a estas transformações((Rocha, Pérezb, & Cortez, 2004)). Como resultado da ação de elevadas temperaturas as substâncias orgânicas, quando são pirolisadas, se decompõem dando lugar a radicais livres e hidrocarbonetos saturados. Essas moléculas e radicais livres formados produzem reações de isomerização, condensação, polimerização entre outras (Rocha, Pérezb, & Cortez, 2004). Do ponto de vista cinético, a pirólise de materiais lignocelulósicos é complexa e fatores como as condições de reação e também a característica do substrato podem ter influenciar também. Para Rocha et al. (2004) essa complexidade está associada a fatores como:

- Os materiais lignocelulósicos são uma mistura de compostos como celulose, hemicelulose, lignina e extrativos
- Os produtos são resultado de reações consecutivas, paralelas e competitivas
- Ocorrem reações secundárias onde os produtos da degradação reagem entre si
- Cada componente é uma macromolécula, ou uma mistura delas, que se degradam de maneira muito complexa

Ainda segundo Rocha et al. (2004):

- Muitos autores concordam que as reações primárias de pirólise são as correspondentes a pirólise de seus componentes individuais reagindo de forma independente, onde, a distribuição dos produtos é determinada pelas reações secundárias entre os produtos que se desprendem da matriz sólida, e que ocorrem tanto na fase gasosa quanto dentro da própria matriz.

- É impossível desenvolver um modelo cinético que considere todas as reações, já que o número de reações que ocorrem simultaneamente no processo de pirólise mais simples é muito grande. Assim a pirólise é estudada, geralmente, em termos de modelos de pseudomecanismos.

- Do ponto de vista cinético, os mecanismos não são totalmente esclarecidos, mas sabe-se que como característica mais geral a pirólise é uma reação não elementar e irreversível onde se verifica a participação de várias fases.

- É conhecido que quando há reações múltiplas, a conversão do mesmo material pode conduzir a diferentes proporções nos produtos da reação, variando apenas as condições de operação e/ou o tipo de reator. Ou seja, é possível otimizar de certa forma a distribuição dos produtos através da correta escolha do tipo de reator e condições de trabalho.

Como visto, a pirólise envolve transformações complexas e simultâneas, exigindo que os modelos propostos para o seu modelamento façam simplificações e considerações previamente verificadas, para que não afetem erroneamente os resultados.

Estudos de Chan et al. (1985) mostraram a importância, em uma partícula de biomassa durante a pirólise, de diferentes fenômenos físicos e químicos e concluíram que é possível assumir, sem incorrer em erros, que:

- Os gradientes internos de pressão são desprezíveis

- Como a quantidade de calor que pode ser absorvida na fração sólida é aproximadamente 650 vezes maior que a quantidade que pode ser absorvida nos voláteis, a capacidade térmica dos voláteis é desprezível.

- Quando comparado com fluxo hidrodinâmico provocado pela desvolatilização, o transporte de massa por difusão é desprezível, ou seja, a grande parte da massa transportada no interior dos poros tem como mecanismo de transporte o fluxo hidrodinâmico.

Soltes e Eldes (1983) propõem um mecanismo de pirólise onde as principais reações de decomposição são associadas à liberação de gases como hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono e um destilado líquido que contém metanol, ácido acético e alcatrão em fases solúvel e insolúvel. E como resíduo sólido o carvão vegetal (Figura 8).

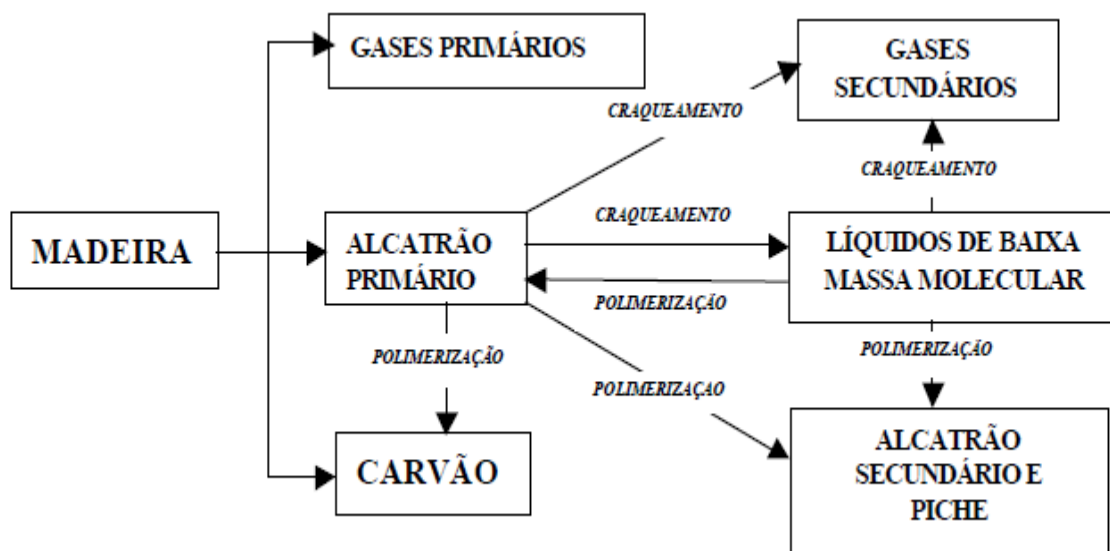


Figura 8 – Mecanismo proposto por Soltes e Eldes. Fonte: (Soltes & Eldes, 1983)

Segundo esse mecanismo, no decorrer do processo, a quantidade de líquido diminui significativamente, mas uma pequena fração de alcatrão pesado é condensada e através de reações de polimerização se formam os seguintes componentes: o alcatrão primário, a partir de líquidos de baixa massa molecular; além do carvão vegetal, alcatrão secundário e o piche a partir do alcatrão primário. Segundo os autores, durante a polimerização, moléculas maiores são produzidas através de combinações de um grande número de moléculas de monômeros. Alguns compostos são propensos ao processo de polimerização, principalmente os não saturados. Outra reação, o craqueamento, pela sua ação de destruir alguns compostos formados nas primeiras fases da pirólise, é a responsável pela formação de gases e líquidos de baixo peso molecular como fica evidente na Figura 8.

Di Blasi (1992), durante seus estudos sobre a cinética e fenômenos de transporte durante a pirólise de biomassa vegetal, propôs um mecanismo onde as moléculas se excitam devido à exposição à radiação de alta energia, fazendo com que a biomassa atinja um estado ativado anterior à produção de produtos. Com a biomassa já ativada, começa a sua degradação que produz carvão vegetal reativo e uma mistura de gases com componentes orgânicos. Segundo o mecanismo, voláteis formados na degradação primária, quando transportados até a superfície quente, sofrem reações secundárias, que ocorrem de forma heterogênea na superfície do carvão, mas de forma homogênea na fase gasosa. Segundo o autor, o alcatrão é formado e este, dependendo das condições, pode se transformar em produtos gasosos. Quando a reação é processada com a rápida

eliminação da fase gasosa da zona de reação, pode-se ignorar a transformação do alcatrão em gases. A Figura 9 mostra o mecanismo proposto pelo autor.

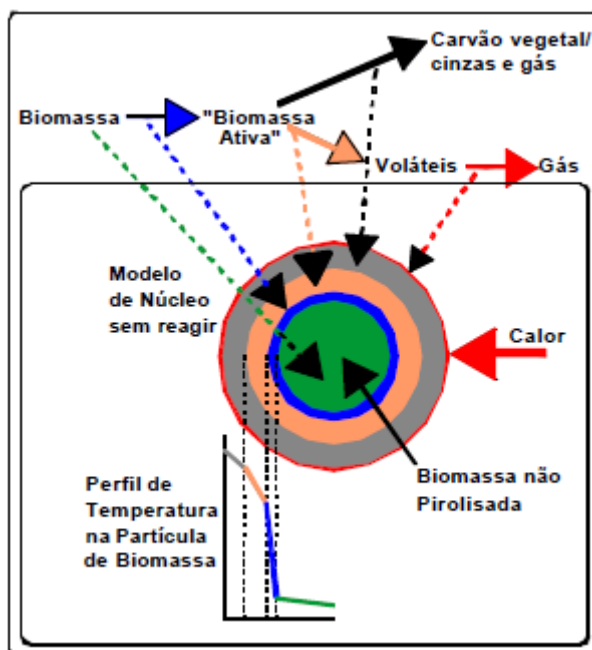


Figura 9 - Mecanismo proposto por Di Blasi. Fonte: (Blasi, 1992)

Alves e Figueredo (1988) propõem um mecanismo simplificado que considera que a biomassa se decompõe em carvão, alcatrão e gases através de três reações paralelas, com posterior decomposição do alcatrão em carvão e gás. Segundo o mecanismo, apresentado na Figura 10, as reações quatro e cinco podem ser ignoradas na pirólise rápida, já que os gases são arrastados rapidamente para fora da zona de reação levando assim também o alcatrão. Uma consideração importante, segundo os autores, é que o volume total é invariável no modelo.

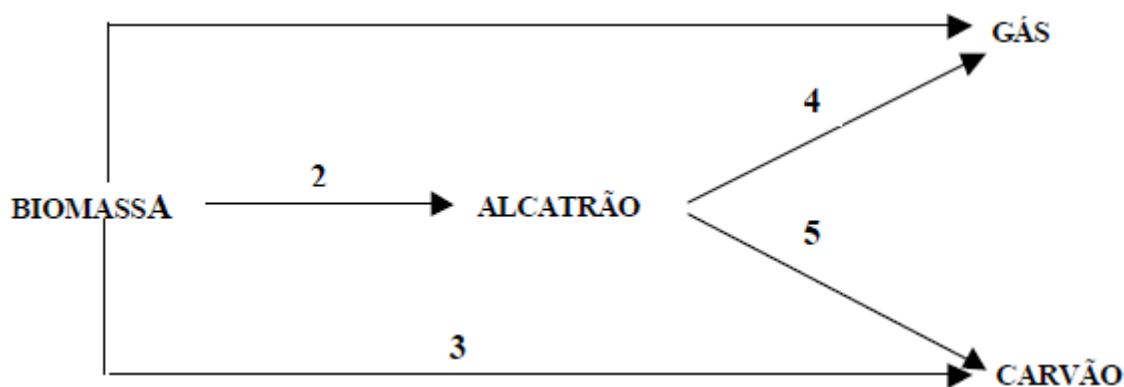


Figura 10 - Mecanismo proposto por Alves e Figueredo. Fonte: (Alves & Figueredo, 1989)

Já Grioui et al. (2006), em seus estudos do efeito da temperatura do reator e do tamanho da partícula de biomassa na carbonização, propõem um modelo numérico que leva em conta a transferência de calor e massa e a cinética química simultaneamente. As

propriedades térmicas da madeira foram consideradas funções lineares da temperatura, com valores baseados na literatura ou em experimentos. A carbonização foi modelada com um modelamento cinético previamente desenvolvido pelos mesmos autores. O modelamento matemático resultou em um sistema de duas equações diferenciais parciais não lineares que foi resolvido implicitamente pelo método das diferenças finitas. Os resultados obtidos se mostraram condizentes com os experimentais, fazendo com que o modelo seja usado para o estudo do perfil de temperatura e perda de massa dentro de partículas de madeira.

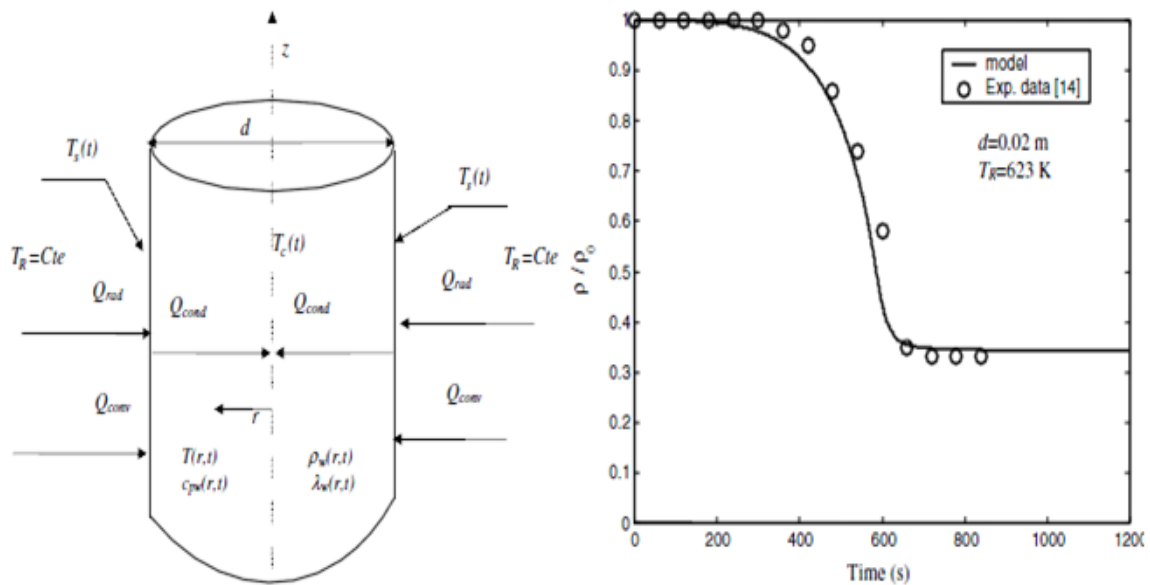


Figura 11 - Modelamento físico da partícula de madeira e resultados da validação do modelo proposto por Grioui et al. Fonte : (Grioui, Halouani, Zoulalian, & Halouani, 2006)

2.4.4 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO

A carbonização de madeira é uma atividade presente desde ciclos de subsistência até grandes operações industriais e/ou comerciais em diversos países, justificando assim a grande variedade de tecnologias empregadas. Cada tecnologia se adapta às variáveis como mão de obra disponível, custos operacionais e de implantação, demanda de produção, logística, legalidade entre outros. Os fornos podem variar em formato, porte, material construtivo, ciclo de produção, localização da fonte de calor etc. Segundo Rezende et al. (2006), uma classificação dos fornos pode ser feita dividindo-os em fornos metálicos, convencionais e primitivos.

Os fornos metálicos são construídos com chapas de metal e são geralmente fabricados para produzir carvão em escala industrial em grandes produtores integrados, como por exemplo, siderúrgicas, e permitem a pré-secagem do material, bem como a recuperação do alcatrão (Cemin, 2010). Devido a seu maior porte, esses fornos

permitem uma mecanização que geralmente não é feita devido à falta de recursos, o que faz com que os mesmos operem de forma similar aos fornos tradicionais e tenham, conseqüentemente, um carvão de qualidade similar. Quando comparado aos outros tipos de fornos, os fornos metálicos apresentam um rápido retorno do maior investimento inicial necessário, menor custo operacional, maior eficiência, permitem a recuperação dos subprodutos da carbonização e ainda a queima dos gases produzidos durante o processo.



Figura 12 - Exemplo de forno metálico. Fonte: (Pinheiro, 2009)

Os fornos convencionais são construídos em alvenaria e são tradicionais no Brasil, pois apresentam razoável rendimento, fácil operação e baixo custo de construção (Pinheiro, 2009). Possuem teto em forma de cúpula, formato cilíndrico com uma câmara de combustão abaixo do piso e duas portas. Para a otimização da produção geralmente são construídos em grupos. Em condições ótimas, operando à pressão atmosférica e com temperaturas por volta de 400°C, chegam a atingir rendimentos de 35% de carvão, base seca, com 75% de carbono fixo, e um tempo de residência de 7 dias (Luengo & Cencig, 1991). Como característica principal desses fornos pode-se citar a recuperação dos voláteis condensáveis da carbonização.

Os fornos primitivos são artesanais e são os fornos utilizados há mais tempo. Neste método a carga é colocada em valas no chão ou é empilhada para ser encoberta com camadas de terra. Algumas frestas/aberturas são deixadas para as trocas gasosas durante a carbonização, que duram por voltas de 10 dias. Mesmo com o uso intensivo de mão de obra para a limpeza do terreno, assentamento da carga, cobertura da

pilha e controle da carbonização, o uso dos fornos primitivos é muito barato, o que se mostra como a sua principal vantagem (Cemin, 2010). Como principais desvantagens, Pinheiro (2009) cita o rendimento inconstante e baixo, o difícil controle do processo ou até a quase impossibilidade do seu uso com chuva e a contaminação do carvão com terra.

Uma interessante forma de classificação dos fornos pode ser feita quanto ao método de geração de calor. Pode-se classificar os fornos como fornos de combustão interna, fornos de combustão externa e fornos retorta.

Fornos de combustão interna (rabo quente, caieira, etc.) são fornos de uso mais comum devido a sua simplicidade. A carbonização é iniciada com a combustão controlada de parte da carga de madeira, até a temperatura de carbonização ser atingida. A entrada de ar então é parcialmente fechada durante o processo.

Fornos de combustão externa são fornos onde a combustão é realizada externamente à câmara de carbonização. Eles possuem um melhor controle da atmosfera de carbonização, um maior rendimento de conversão, já que parte da carga de madeira não precisa ser queimada para o fornecimento inicial de calor.

Retortas são fornos de produção contínua também com combustão externa, mas geralmente permitem a recuperação dos gases e bio-óleo ou o uso destes no próprio processo. Geralmente são usados em grandes plantas quando o objetivo não é somente a produção de carvão, mas também de produtos químicos.

A Tabela 12 traz uma avaliação qualitativa entre os tipos de fornos.

Tabela 12 - Comparação qualitativa entre os tipos de fornos. Fonte: Autor

| Forno | Custo Inicial | Eficiência | Controle da Carbonização (Dificuldade) | Sub-Produtos | Operação |
|-------------------|----------------------|-------------------|---|---------------------|-----------------|
| C. Interna | Baixo | Baixa | Difícil | Não recuperados | Batelada |
| C. Externa | Médio | Média/Alta | Média | Recuperados | Batelada |
| Retorta | Alto | Média/Alta | Difícil | Recuperados | Contínua |

2.5 TERMOGRAVIMETRIA

2.5.1 USOS GERAIS

Há tempos, esforços para se obter, de forma detalhada, conhecimentos sobre as mudanças que a temperatura causa na massa de diversos materiais são despendidos. Através de curvas de perda/ganho de massa em função da temperatura ou do tempo, reações de desidratação, oxidação, decomposição e outras puderam ser acompanhadas e estudadas através de diversas técnicas (Figura 13 e Figura 14). Segundo Mackenzie (1979), os métodos de termoanálise são definidos como técnicas que medem a variação de alguma propriedade física, de uma amostra, em função da temperatura ou do tempo (Figura 13 e Figura 14).

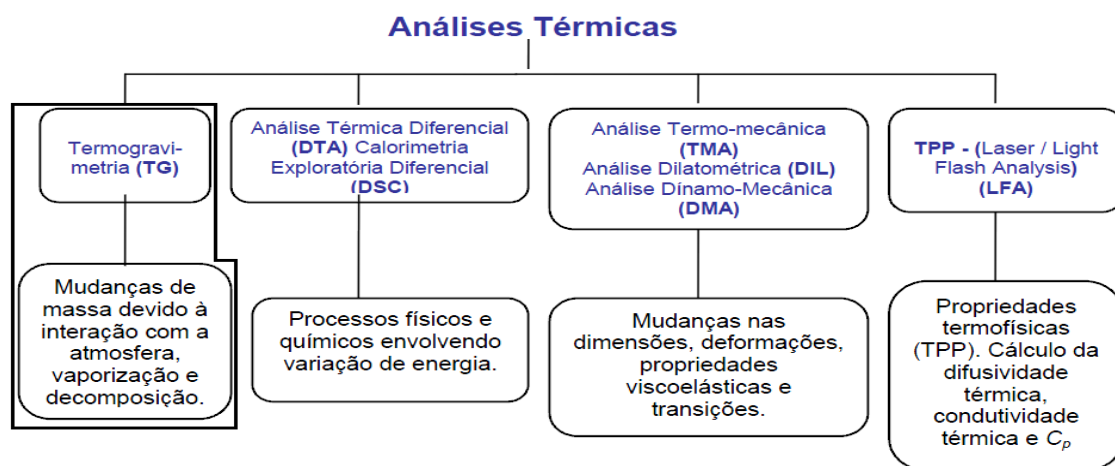


Figura 13- Principais técnicas termo-analíticas. Fonte: (Rodrigues & Marchetto)

| Process | Weight gain | Weight loss |
|-------------------------|-------------|-------------|
| Ad- or absorption | * | |
| Desorption | | * |
| Dehydration/desolvation | | * |
| Sublimation | | * |
| Vaporization | | * |
| Decomposition | | * |
| Solid-solid reactions | | * |
| Solid-gas reactions | * | * |

Figura 14 - Principais tipos de reações estudadas com termoanálise. Fonte: (Anasys, 2013)

Seguindo a definição dada por Mackenzie (1979), esses métodos também podem ser classificados de acordo com a propriedade física medida como mostra a Figura 15.

| Propriedade Física | Técnica Relacionada | Abreviatura Usada |
|--------------------|--|-------------------|
| Massa | Termogravimetria | TG |
| | Determinação isobárica de variação de massa | - |
| | Determinação de gás-envolvido | EGD |
| | Análise de gás envolvido | EGA |
| | Termoanálise de emanação | - |
| | Análise temoparticulada | - |
| Temperatura | Determinação por curva de aquecimento / resfriamento | - |
| | Análise térmica diferencial | DTA |
| Entalpia | Calorimetria exploratória diferencial | DSC |
| Dimensões | Termodilatometria | - |
| Carac. Mecânicas | Análise termomecânica | TMA |
| | Análise termomecanométrica | DMA |
| Carac. Acústicas | Termossonimetria | - |
| | Termoacustimetria | - |
| Carac. Ópticas | Termoptometria | - |
| Carac. Elétricas | Termoeletrometria | - |
| Carac. Magnéticas | Termomagnetometria | - |

Figura 15- Técnicas de termoanálise. Fonte: (Willard, Merrit Jr., & Dean, 1979)

Dentre as técnicas de termoanálise, uma se destaca por sua versatilidade e pela capacidade que tem de gerar dados acerca de praticamente qualquer tipo de material. Isso faz da termogravimetria uma técnica usada em praticamente todos os campos da ciência e da tecnologia e algumas das aplicações-chaves são (Anasys, 2013):

- Estudo da estabilidade térmica. Os materiais podem ser comparados em elevadas temperaturas e em diferentes atmosferas. A termogravimetria pode assim ajudar a elucidar os mecanismos de decomposição dos materiais estudados.

- Estudo da cinética química. A termogravimetria faz parte dos inúmeros métodos usados para estudar a cinética das reações com perda ou ganho de massa.

- Caracterização de materiais. A termogravimetria permite a produção de curvas características de cada material, que podem ser usadas para identificação de outros materiais ou podem ser usadas em testes de qualidade.

- Estudos de corrosão. A termogravimetria se apresenta como um excelente meio de estudo da oxidação ou de reações com gases e/ou vapores reativos.

- Simulação de processos industriais. O reator usado na termogravimetria pode ser usado como um mini reator, ou como reator piloto, onde as condições podem ser precisamente controladas para a simulação de processos de maior escala, já em reatores industriais.

- Análises de composição. Através de uma criteriosa escolha de temperatura e da atmosfera é possível o estudo de materiais ou misturas complexas através da decomposição seletiva. Essa abordagem é comumente usada para o estudo de polímeros e de misturas de muitas substâncias.

Sun et al. (1997) cita que a termogravimetria é uma técnica de análise térmica que pode ser usada para o estudo do processo de produção de carvão, obtendo excelentes resultados nessa aplicação. As figuras Figura 16, Figura 17 e Figura 18 mostram algumas curvas termogravimétricas e suas respectivas aplicações.

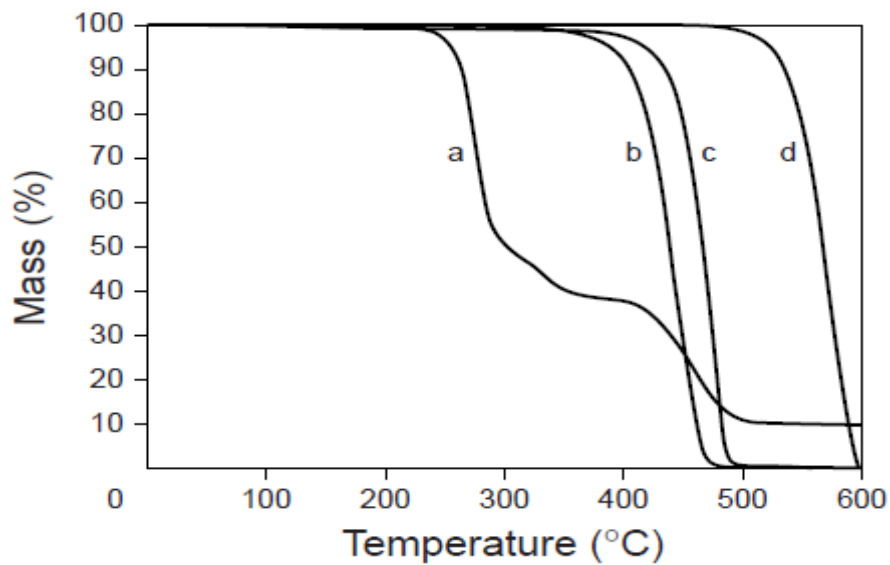


Figura 16 - Termogravimetria sendo usada no estudo da degradação de polímeros. Fonte : (Price, Hourston, & Dumont, 2000)

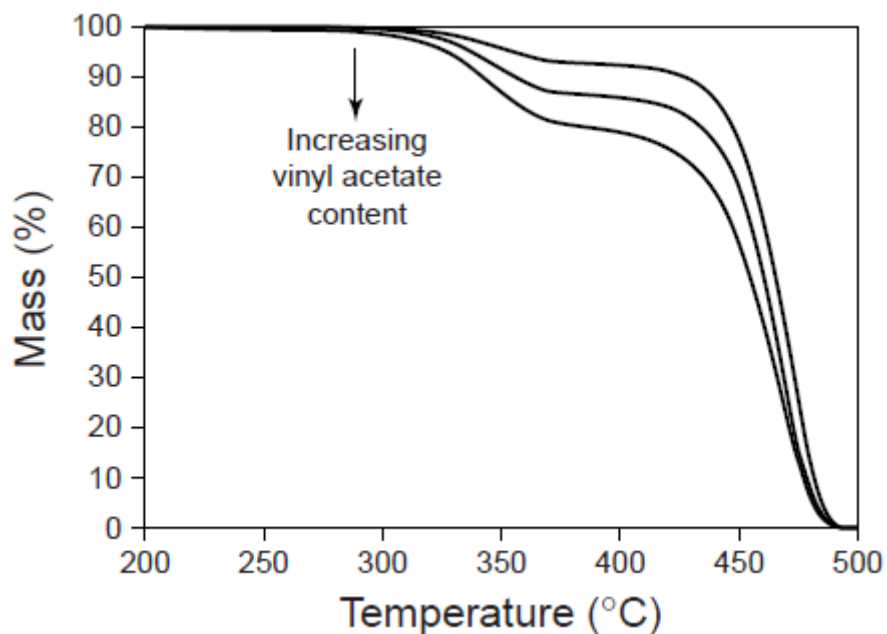


Figura 17 - Termogravimetria sendo usada na comparação de materiais com diferentes proporções em sua formulação. Fonte: (Price, Hourston, & Dumont, 2000)

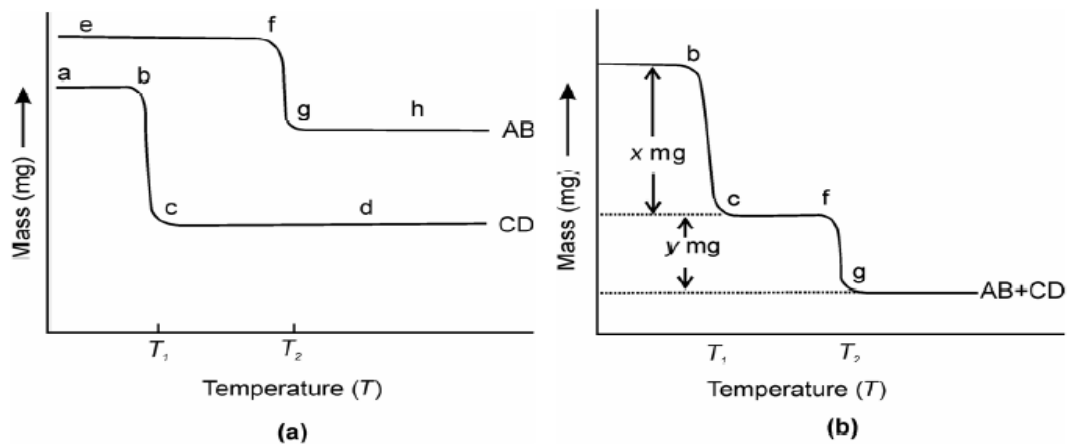


Figura 18 - Termogravimetria sendo usada para a determinação da proporção de componente de uma mistura binária. Notar o comportamento dos componentes em separado (a) e quando misturados (b). Fonte: (Price, Hourston, & Dumont, 2000)

2.5.2 ASPECTOS GERAIS

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual, em função de temperaturas programadas e/ou do tempo, a variação de massa é medida/acompanhada (Price, Hourston, & Dumont, 2000). Segundo Cavalheiro et al.(1987), dentre algumas variações de termogravimetria três são amplamente usadas:

- Termogravimetria Dinâmica: a amostra é submetida a uma variação constante de temperatura.
- Termogravimetria Quase-isotérmica: a amostra é submetida a uma série de patamares de temperatura.
- Termogravimetria Isotérmica: a massa da amostra é analisada em função do tempo em uma temperatura constante.

Segundo Gallagher (2008), as balanças termogravimétricas são fundamentalmente compostas por uma balança, um reator/forno, um suporte para a amostra, um sensor de temperatura, um controlador de temperatura e um sistema de controle da atmosfera como é possível observar na Figura 19.

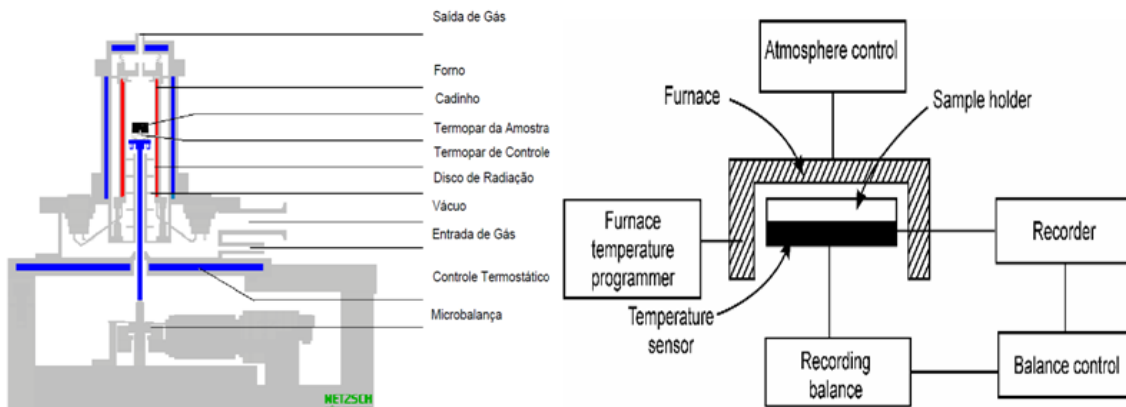


Figura 19- Exemplo de uma microbalança e uma esquema dos componentes básicos de uma termobalança. Fonte: (Rodrigues & Marchetto)

- Balança: é a denominação geral dada ao transdutor responsável por medir a massa da amostra e suas variações. O requerimento básico para este componente é que o mesmo possua acuracidade, reprodutibilidade, sensibilidade e capacidade. Existem basicamente dois tipos de balanças, as de deflexão e as de “ponto nulo”. Nas balanças de deflexão a leitura da massa geralmente se dá através da conversão da deflexão da barra, que suporta a amostra, em uma perturbação em algum sensor. Em termobalanças modernas é comum o uso de transdutores elétricos, eletro-óticos ou eletromagnéticos como sensores. Alguns modelos usam uma barra pivotada onde em uma ponta fica a amostra e na outra um contrapeso. Quando a massa da amostra varia, essa variação causa um movimento do contrapeso que é percebido por algum dispositivo elétrico ou eletrônico que traduz o movimento em variação de massa. As de ponto nulo, largamente utilizadas, possuem um sensor, normalmente células de carga, que detecta o desvio causado pela massa da amostra em relação ao ponto nulo.

- Reator/forno: é a principal parte da termobalança, nela a amostra é submetida às condições de aquecimento e/ou resfriamento. Normalmente são projetados para uma faixa específica de temperatura e tempo de resposta e devem ser capaz de manter um aquecimento linear. Sendo uma importante característica, o posicionamento do reator/forno em relação à balança é o principal fator que determina o tipo de transdutor da balança (Figura 20). Como fica claro nos anexos, neste projeto o forno fica posicionado abaixo da balança.

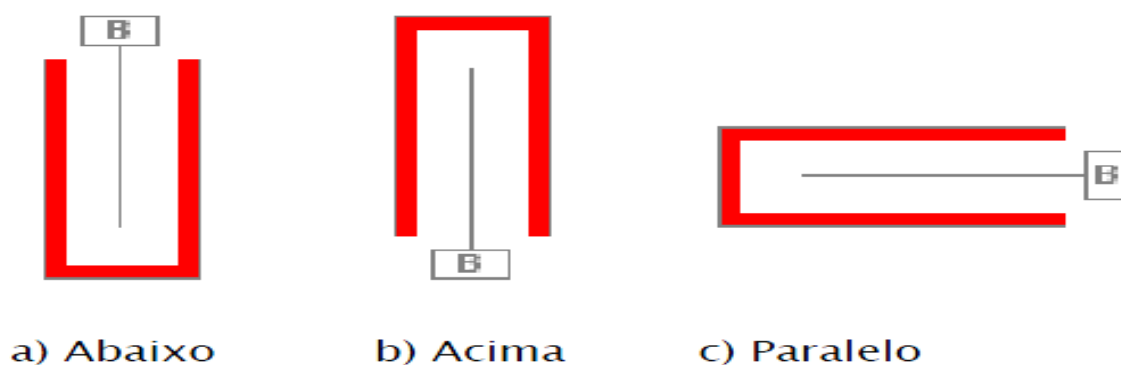


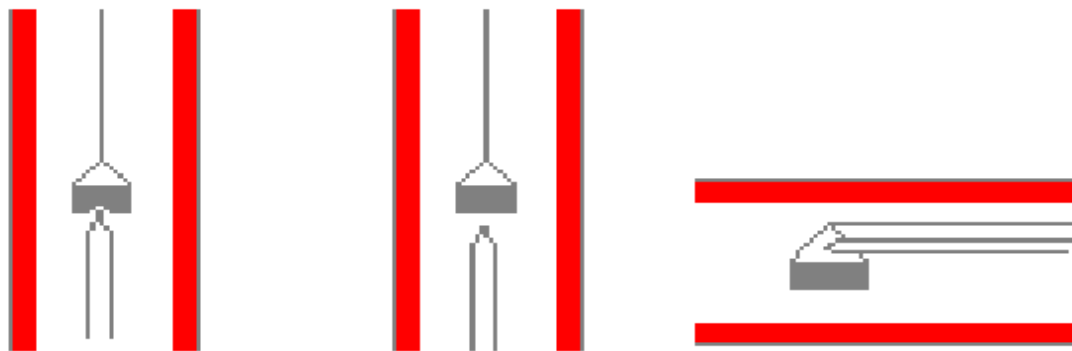
Figura 20- Posicionamento do reator/forno em relação à balança. Fonte: (Rodrigues & Marchetto)

Normalmente o aquecimento é feito através do uso de resistências elétricas posicionadas no reator/forno, que são escolhidas em função da temperatura desejada, mas também há a possibilidade de, em alguns casos, ser usado o aquecimento por micro-ondas. Para aplicações onde são exigidas rápidas mudanças de temperatura, os fornos devem ser

projetados com baixa inércia térmica e em alguns casos com sistemas de resfriamento a ar e/ou água.

- Suporte da amostra: é o componente onde a amostra é acondicionada dentro do reator/forno. Seu material e formato dependem de fatores como temperatura atingida durante o experimento, estabilidade química da massa, do formato da amostra etc. É de extrema importância que o suporte não reaja com a amostra.

-Sensor de temperatura: é o transdutor responsável por medir a temperatura em diversos pontos como mostra a Figura 21. A temperatura é normalmente determinada por termopares ou mais raramente por resistências elétricas. O local mais indicado para o posicionamento do sensor é dentro da amostra, porém esse posicionamento afeta a medição de massa, assim a distância entre a amostra e o sensor deve ser a menor possível. Para esse projeto, o posicionamento que melhor deu resultado foi um misto entre os posicionamentos “No Forno” e “Próximo a Amostra”, para maiores detalhes consultar o seção 3.10.



a) Na amostra b)No forno c)Próximo a amostra

Figura 21- Posicionamento do sensor de temperatura em relação à amostra. Fonte: (Rodrigues & Marchetto)

- Controlador de temperatura: é o componente responsável por controlar a temperatura, a taxa de aquecimento, a taxa de resfriamento e os patamares.

- Sistema de controle de atmosfera: é o sistema responsável por controlar a atmosfera circundante à amostra, permitindo que essa seja dinâmica, estática, a pressão ambiente, sob pressão etc. Outras importantes funções desse sistema é o controle do arrasto dos gases produzidos, bem como o garantimento de um atmosfera inerte ou reativa quando necessário.

2.5.3 FATORES INFLUENTES NOS RESULTADOS

Muitos são as possíveis fontes de erros na termogravimetria e essas podem levar a coletas erradas de dados de massa e temperatura. Algumas dessas fontes podem ser corrigidas ou até terem sua influência mitigada através de medidas simples de operação. A seguir segue uma breve descrição de algumas fontes de erro e de medidas para evitadas:

- Efeito de Flutuabilidade. Se um cadinho inerte é aquecido, mesmo que vazio, este pode ter uma mudança de peso aparente. Isto ocorre porque, com o aquecimento, há mudanças nas propriedades do gases que envolvem o cadinho, aumentando a convecção na região. Nas termobalanças mais modernas esse efeito pode ser desprezado, entretanto se necessário, uma medida para mitigar este efeito é a realização de um “ensaio branco”. Com os dados desse ensaio há a possibilidade da criação de uma curva de correção para ensaios posteriores.

- Efeito da condensação. Em alguns ensaios, dependendo da amostra, há o surgimento de condensado dentro do reator quando gases e vapores da amostra encontram partes frias. Esse condensado pode se precipitar na própria amostra, modificando a curva e gerando ruído na mesma. Para evitar esse problema duas ações podem ser tomadas, a primeira é evitar a diferença de temperaturas dentro do próprio reator e como segunda medida é proporcionar uma atmosfera dinâmica no reator, para que os condensáveis sejam arrastados para fora pelos gases inertes.

- Reação entre a amostra e o cadinho. Este é uma fonte de erro que pode ser facilmente evitada pela correta escolha de um cadinho que não reaja com a amostra.

- Flutuação/trepidação do sistema de medição da balança. Essa fonte de erro também pode ser facilmente evitada com a instalação adequada da balança.

- Convecção no reator. Esse efeito pode ser mitigado através do uso de barreiras quando o reator é muito grande, com a diminuição de diferenças internas de temperatura e também com a escolha correta do cadinho.

- Turbulência do fluxo de gás inerte. Esse efeito deve ser evitado através da correta escolha do fluxo de gás e também de um bom projeto da balança/reator.

- Descalibração da balança. A descálbração é um efeito que não pode ser evitado pois acontece durante o uso do equipamento. Entretanto é possível se estabelecer limites de erro aceitável e também a calibração, com pesos conhecidos, periodicamente.

Segundo Ionashiro (2004) e Cavalheiro et al. (1995), alguns fatores podem influenciar as curvas termogravimétricas, o que não significam que são fontes de erros. Esse fatores podem ser ocasionados por características da amostra e também da instrumentação. Pode-se citar :

- Taxa de aquecimento: tem influência direta nas temperaturas iniciais e finais lidas das reações. Como mostrado na Figura 22, quanto maior a taxa de aquecimento, maior será a temperatura de transição observada. Segundo Cavalheiro et al. (1995) a temperatura de reação na verdade não é alterada, o que é alterada é a velocidade em que a termobalança consegue detectar a variação de massa.

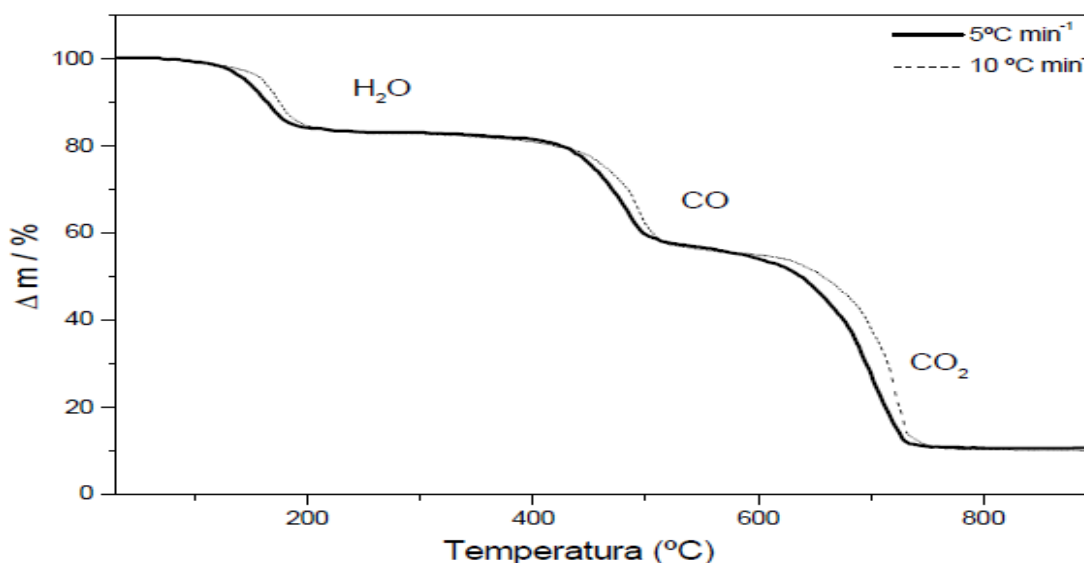


Figura 22-Influência da taxa de aquecimento em uma curva termogravimétrica. Fonte: (Ionashiro, 2004)

- Atmosfera do reator/forno: a Figura 23 mostra que a atmosfera influencia a curva de degradação termogravimétrica. A pressão interfere na antecipação ou retardamento da liberação de gases e voláteis, já o arrasto dos gases pode ter influência em reações reversíveis por diminuir as concentrações dos produtos que ainda podem reagir com a amostra. Portanto, o efeito da atmosfera do reator/forno é dependente do tipo de reação, da composição da própria atmosfera, do estado oxidante ou redutor, se a atmosfera é dinâmica ou estática etc.

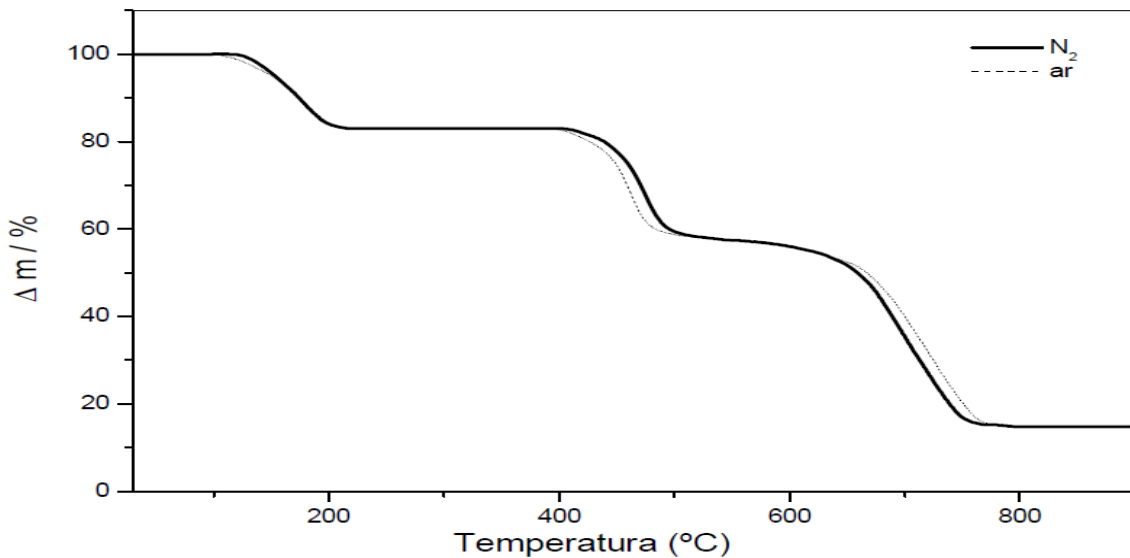


Figura 23-Influência da composição da atmosfera em uma curva termogravimétrica. Fonte: (Ionashiro, 2004)

- Geometria do reator/forno: este fator está intimamente ligado à transferência de calor para a amostra. A curva será afetada se, por exemplo, o conjunto reator-cadinho não conseguir transferir de forma uniforme o calor à amostra, fazendo com que a mesma não seja aquecida com as mesmas taxas.

- Características da própria amostra.

1. Reações exotérmicas/endotérmicas sofridas pela amostra podem alterar, por exemplo, o aquecimento linear da amostra.
2. A condutividade térmica do material pode afetar a curva, retardando ou adiantando o início e/ou o final das reações.
3. O grau de difusão, através do material, dos gases gerados durante as reações podem afetar também as curvas.

- Massa da amostra: a massa de amostra influencia a temperatura de reação. Resultados mostram que quanto menor a massa, menor é a temperatura em que a reação é detectada. Segundo Cavalheiro et al. (1995), isso se dá pois há uma melhor homogeneização da temperatura da amostra, e conseqüentemente, a balança consegue detectar o início das reações antecipadamente.

- Tamanho de partícula da amostra: este é um fator bastante estudado mas ainda não elucidado, entretanto, sabe-se que a diminuição do tamanho da partícula provoca a diminuição das temperaturas de reação. Provavelmente este efeito está ligado a menor dificuldade de transferência de calor provocado pelo aumento da área superficial da amostra. Em alguns casos, para tamanhos de partículas pequenos, podem haver ejeções

de pequenas partes da amostra quando os gases são expelidos, modificando assim a curva.

- Calor de reação: influencia a igualdade de temperaturas que deve existir entre as temperaturas do forno e da amostra.

- Velocidade de aquisição de dados. Até esse fator tem uma grande influência na curva, mas não na reação. Para reações lentas, baixas taxas de aquisição são recomendadas porque as altas taxas farão com que a curva pareça uma reta, dificultando assim a identificação de temperaturas chave. Já para uma reação rápida, uma baixa taxa de aquisição poderia provocar “descontinuidades” na curva.

O conhecimento destes fatores, por parte do operador, é de suma importância para o melhor aproveitamento dos resultados. Ainda segundo Ionashiro (2004), é difícil de se correlacionar dados obtidos por diferente termobalanças, pois não há ainda um padrão de termobalança/amostra, muitos fatores são de difícil controle/mensuração além de serem características intrínsecas a cada equipamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 HISTÓRICO E CONCEITO DO PROJETO

Depois dos estudos iniciais, em meados de Abril de 2010, chegou-se à caracterização de uma termobalança composta de uma câmara de medição superior, de um trocador de calor central de duplo-tubo e um reator inferior como descrito nos anexos. Para facilitar o desenvolvimento e baratear custos, decidiu-se pela utilização de materiais construtivos comuns no mercado e por uma concepção simples. Outros requisitos considerados na concepção do projeto técnico foram a segurança na operação, a construção modular e a preparação para futuras modificações. Quando definido, o projeto conceitual possuía as seguintes especificações:

- Faixa de pressão de operação: 0 a 8 bar
- Temperatura de operação máxima: 450 °C
- Massa da amostra de no mínimo: 0,200 kg de serragem ou outro material com baixa massa específica.

- Taxa de aquecimento da amostra de no mínimo: 5 °C /min

As seguintes etapas foram concluídas durante o desenvolvimento do projeto:

- 1) Pesquisa bibliográfica acerca de equipamentos similares.
- 2) Definição acerca do projeto conceitual e de suas especificações.
- 3) Pesquisa sobre alternativas de construção, geometria, controle de pressão, temperatura etc; Apresentação e avaliação das alternativas; Aprofundamento dos estudos acerca da alternativa escolhida e criação de desenhos preliminares como base; Aprovação dos desenhos preliminares.
- 4) Detalhamento do projeto e elaboração de desenhos técnicos

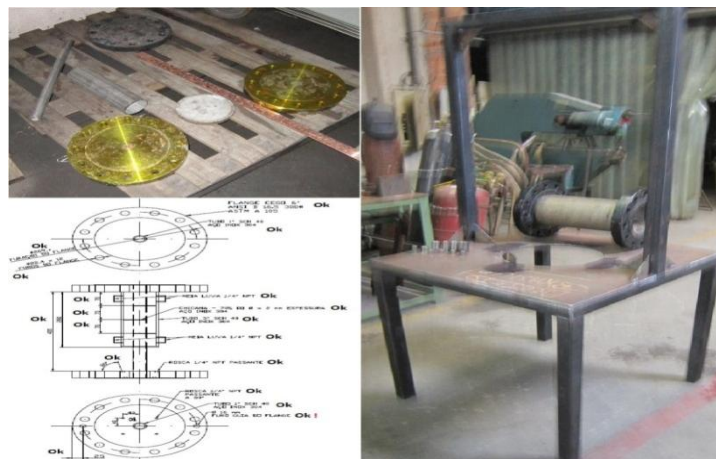


Figura 24 – Algumas das etapas de construção e um exemplo de desenho técnico.

- 5) Orçamento e negociação; Acompanhamento da construção; Recebimento do equipamento

Depois de construída a parte estrutural, o funcionamento da balança foi pensando como a soma de três sistemas principais e um auxiliar. Os sistemas atuam independentemente, ou seja a atuação de um não tem afeta a de outro. Os sistemas principais foram assim divididos:

- Sistema de controle e aquisição de temperatura e pressão
- Sistema de aquisição de massa

E como sistema auxiliar:

- Sistema de refrigeração

A metodologia de desenvolvimento do projeto buscou analisar, desenvolver e provar o conceito de cada sistema de forma separada, para então repetir a mesma análise quando atuando da atuação integrada (Figura 25). Esses sistemas são descritos de forma detalhada em Colatto (2011) e estão descritos de forma sucinta e atualizada nos anexos.



Figura 25 - Bancada completa.

3.2 SISTEMAS DE CONTROLE

3.2.1 CONTROLE DE AQUECIMENTO

O sistema de aquecimento, mostrado na Figura 26, tem a função de fornecer de forma controlada energia térmica ao reator. O controle de temperatura é feito através de uma malha fechada composta de um controlador PID, de um relé de estado sólido, de um termopar e de uma resistência elétrica.

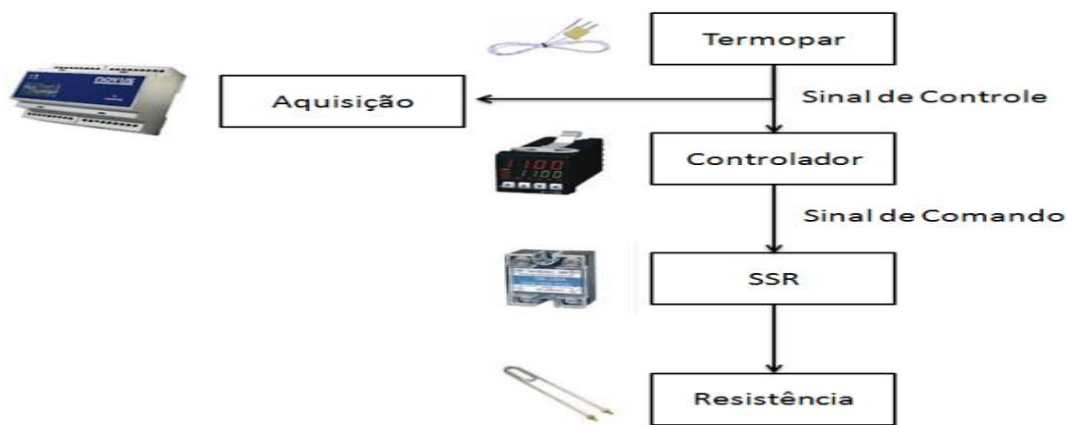


Figura 26 - Desenho esquemático do sistema de aquecimento

A temperatura do processo é medida pelo termopar (tipo K) para então ser enviada ao controlador (Novus N1100) e ao sistema de aquisição (Novus FieldLogger I/O). O controlador compara então a temperatura medida com a temperatura programada de referência, chamada também de *Setpoint*, para então atuar diretamente no processo através da resistência elétrica, a ligando ou a desligando. As conexões desse sistema estão detalhadas na Figura 27.

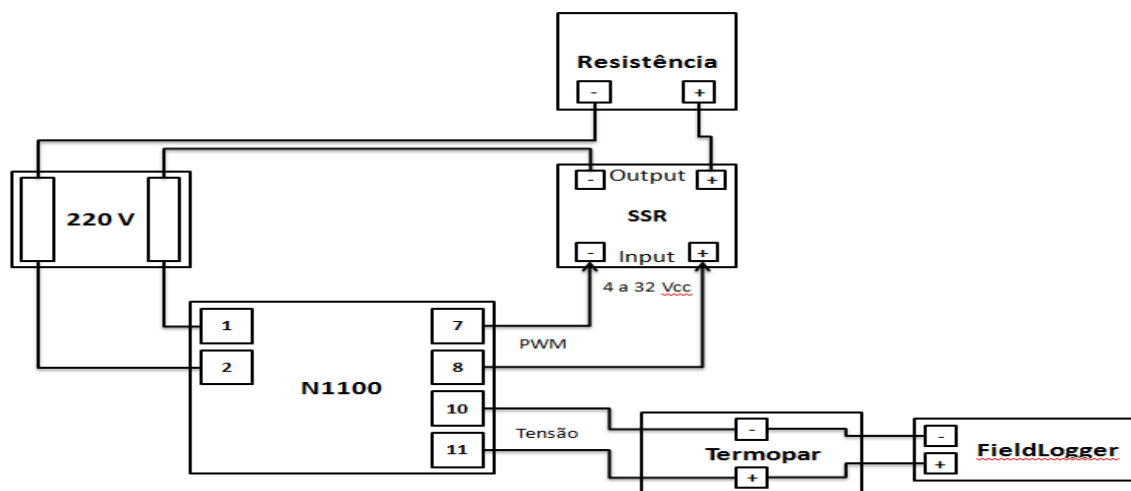


Figura 27 - Ligações do sistema de aquecimento

3.2.2 CONTROLE DE PRESSÃO

O sistema de pressurização, como mostrado na Figura 28, tem a função de manter a pressão no reator, de retirar os gases formados durante a reação e também de manter a atmosfera inerte. O controle de pressão também é feito através de uma malha fechada composta de um controlador PID, de um relé de estado sólido, de um sensor/conversor de pressão, uma fonte de 12 V e de uma válvula solenoide.



Figura 28 - Desenho esquemático do sistema de pressão

A pressão do processo é medida pelo transmissor de pressão (Novus Tp-510) para então ser enviada ao controlador (Novus N1200). O controlador compara então essa pressão do processo com a pressão programada de referência, para então atuar diretamente no processo através da válvula solenoide (Jeffersson 1327) abrindo ou fechando a passagem de nitrogênio. As conexões desse sistema estão detalhadas na Figura 29.

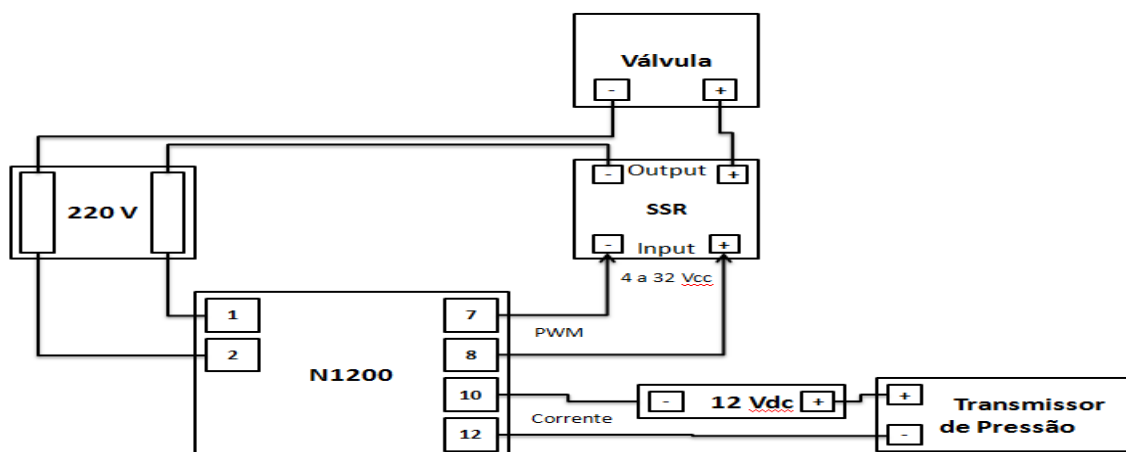


Figura 29 - Ligações do sistema de pressão

3.2.3 MONITORAMENTO DE MASSA

O sistema de monitoramento de massa, como mostrado na Figura 30, tem a função monitorar a massa da amostra durante os ensaios. O monitoramento é feito através de uma célula de carga e de um sistema de aquisição de dados.

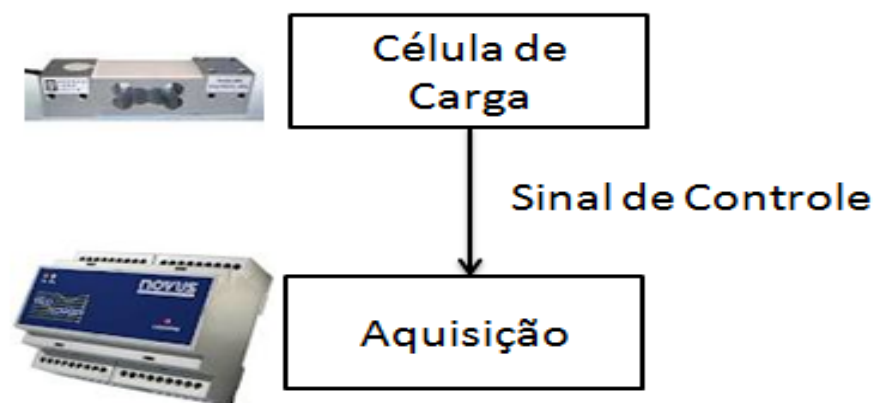


Figura 30 - Desenho esquemático do sistema de aquisição de massa

A massa da amostra é medida pela célula de carga (HBM - PW4MC3) para então ser enviada ao sistema de aquisição (NovusFieldLogger I/O) que registra os dados para serem exportados para uma planilha Excel. As conexões desse sistema estão detalhadas na Figura 31.

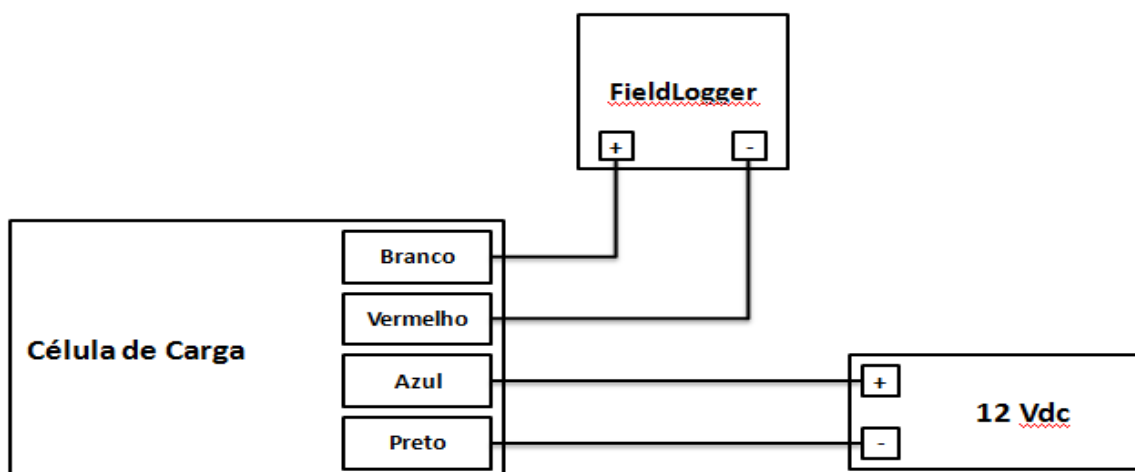


Figura 31 - Ligações do sistema de monitoramento de massa

3.2.4 SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO

Sendo o sistema mais simples da balança, o sistema de refrigeração tem a função de resfriar o tubo de ligação entre o reator e a câmara de medição, protegendo-a do aquecimento e de condensáveis provenientes do reator. Nesse sistema, devido à sua configuração vertical (Figura 32), é obrigatório que a água seja injetada pela parte inferior, caso contrário, um escoamento causado pela gravidade ocorre, deixando o trocador vazio e operando de forma ineficaz.

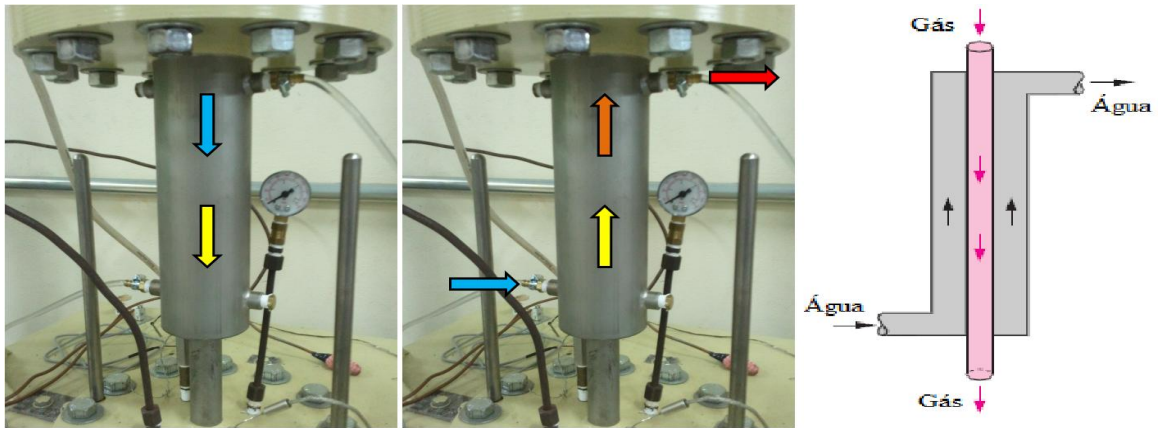


Figura 32 – Respectivamente o sentido do gás, da água e o desenho esquemático do trocador de calor.

3.3 METODOLOGIA GERAL DE DESENVOLVIMENTO

Desde o recebimento da parte estrutural da balança, inúmeros ensaios exploratórios foram feitos. O objetivo desses ensaios exploratórios era verificar a temperatura máxima de operação e as temperaturas finais dos componentes, o tempo de resfriamento e aquecimento, o modo de montagem e desmontagem, o melhor posicionamento da cesta e sua funcionalidade e também para se desenvolver um procedimento de operação. Esses ensaios tinham crescente complexidade e serviram de base para um novo programa de ensaios divididos em: ensaios de aquecimento, aquisição de massa, pressurização e integração.

Na primeira etapa, ensaios de integração dos controladores, mostrados na Figura 33, foram realizados para se adquirir conhecimento a respeito do seu funcionamento, funções e limitações. Essa etapa é de extrema importância já que a partir do desenvolvimento da malha de controle é possível controlar os parâmetros dos ensaios de carbonização. Passada essa fase, o sistema de aquecimento teve os parâmetros PID calibrados para então ser testado, o mesmo ocorrendo com o sistema de pressurização. Paralelamente, os sistemas de medição de massa e de refrigeração também eram desenvolvidos e implementados.



Figura 33 - Controladores e sistema de aquisição de dados

Após montado a sistema mostrado na Figura 33, os ensaios foram divididos de forma a permitir o estudo dos sistemas atuando isoladamente e também de forma integrada. As séries de ensaios serão descritas nas seções a seguir e depois os resultados mais relevantes serão discutidos e analisados.

3.4 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE AQUECIMENTO

Essa etapa foi constituída por 5 ensaios comparativos que tinham como objetivo estudar o comportamento térmico da balança em um ciclo de aquecimento a potência máxima (Tabela 13), em um ciclo de aquecimento controlado (Tabela 14) e também para observar a variação de temperatura na câmara de medição. Esses ensaios serão descritos a seguir.

Tabela 13 - Descrição dos ensaios da série A

| Ensaio Série A | | | |
|--|--|---|---|
| Objetivos | Condições | Procedimentos | Variação |
| <ul style="list-style-type: none"> - Obter a variação das temperaturas da resistência e do reator com o tempo. - Calcular a taxa de aquecimento média - Observar a temperatura final atingida - Levantar uma distribuição das temperaturas nas diversas partes do reator | <ul style="list-style-type: none"> - Pressão atmosférica - Reator não vedado - Temperatura ambiente próxima a 30 °C - Termopares tipo "K" - Reator sem biomassa, cesta, célula de carga e com o trocador de calor desativado. | <ul style="list-style-type: none"> - Aquecer o reator com sua potência máxima, anotando as temperaturas a cada 30 segundos durante uma hora e vinte minutos. - Observar em quanto tempo a temperatura máxima é atingida - Desligar a resistência, anotando as temperaturas a cada dois minutos durante uma hora e vinte minutos. | <ul style="list-style-type: none"> A1 - Reator com isolamento original A2 - Reator com um novo isolamento |

Tabela 14 - Descrição dos ensaios da série B

| Ensaio Série B | | | |
|--|--|---|---|
| Objetivos | Condições | Procedimentos | Variação |
| - Obter uma curva de aquecimento a 5 °C/min - Calcular a taxa de aquecimento média - Obter o desvio entre o "SP" e "PV" - Levantar uma distribuição aproximada das temperaturas nas diversas partes do reator | - Pressão atmosférica - Reator não vedado - Parâmetros PID iguais a: 0,9/1,43/8 - Temperatura ambiente próxima a 27 °C - Termopares tipo "K" - Reator sem biomassa, cesta, célula de carga e com o trocador de calor desativado | - Imprimir ao reator uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, anotando as temperaturas a cada minuto durante uma hora e quarenta minutos - Observar em quanto tempo a temperatura máxima é atingida - Desligar a resistência, anotando as temperaturas a cada minuto durante uma hora e quarenta minutos. | B1 - Reator com isolamento original B2 - Reator com um novo isolamento B3 – Reator com um novo isolamento, o objetivo do ensaio foi observar a variação de temperatura na câmara de medição |

3.5 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE AQUISIÇÃO DE MASSA

Essa etapa buscou validar o uso da célula de carga na balança. Para isso estabeleceu-se um ensaio onde a vaporização de 85 ml de água deveria ser monitorada, simulando assim a perda de massa da fração líquida da carbonização de 250 g de madeira. Os dados obtidos estão dispostos nos anexos. Depois de montado, observou-se que havia uma diferença entre a massa real da amostra e a massa adquirida pelo sistema. Decidiu-se realizar uma regressão para calibração do sistema. O objetivo da regressão foi determinar a equação que permitisse achar a massa real da amostra através da massa lida/adquirida. Com ajuda de um conjunto massas padrão, uma tabela (anexos) foi montada e seus dados foram usados na regressão.

De posse dos valores, várias regressões foram feitas em MatLab variando-se a ordem das equações obtidas. Para y igual à massa real da amostra e x igual à massa

adquirida menos a massa adquirida em vazio (massa adquirida líquida), tem-se que o melhor resultado foi com a regressão de terceiro grau (Equação 2).

$$y = 0.0003x^3 - 0.0207x^2 + 2.8592x - 4.5278$$

Equação 2 – Equação da Regressão Realizada

Como pode se observar na Figura 34, fica evidente que a equação consegue prever com ótima precisão os pontos adquiridos ($R^2 = 99.98$) mostrando que essa regressão se mostrou válida.

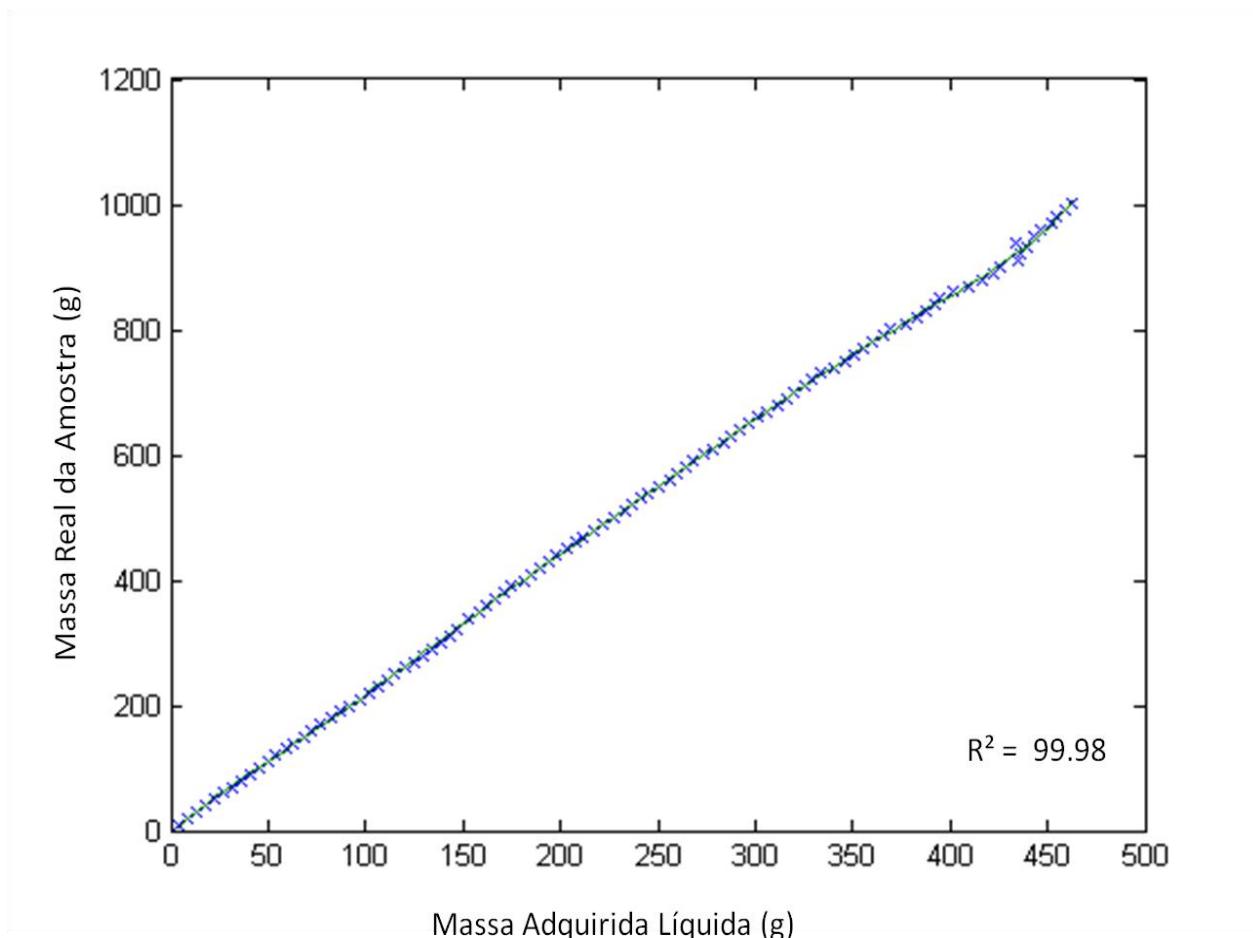


Figura 34 – Pontos previstos pela regressão (linha) versus pontos adquiridos (x) experimentalmente

Depois de realizada a regressão, um cadinho com 85 ml de água foi submetido a uma temperatura de 150 °C, sendo os valores monitorados em tempo real através do software FieldChart. Após a estabilização dos valores, concluiu-se que a água tinha sido totalmente vaporizada, indicando assim o fim do ensaio. A Figura 35 mostra os resultados obtidos, estando os dados, depois de tratados pela Equação 2, dispostos nos anexos.

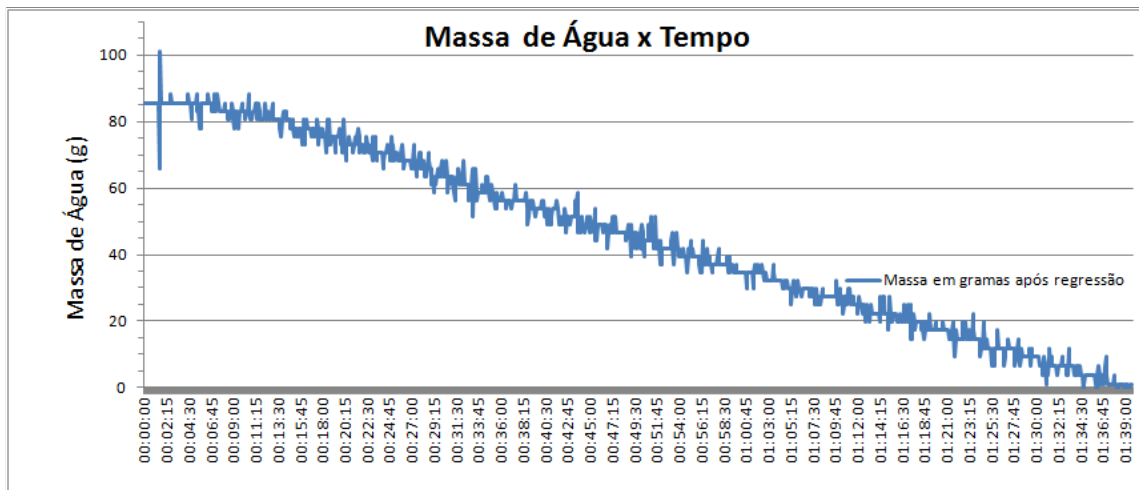


Figura 35 - Resultados após a regressão ter sido aplicada

De posse dos resultados da Figura 35, concluiu-se que o sistema de aquisição de massa atingiu o objetivo de validar o uso da célula de carga na balança.

3.6 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE PRESSURIZAÇÃO

Para o sistema de pressurização, é importante não somente a análise da capacidade de pressurização adequada, mas também entender os mecanismos envolvidos na pressurização. Durante os primeiros ensaios exploratórios notou-se que a pressurização da balança se dava por três processos distintos, o primeiro pela injeção de nitrogênio a uma pressão superior à da balança, o segundo pela expansão desse quando aquecido no reator e como terceiro processo a liberação de gases provenientes da biomassa.

Para o melhor entendimento do sistema e sua dinâmica de pressurização, realizou-se três ensaios distintos:

- No primeiro ensaio, pressurizou-se a balança vazia a 5 Bar com uma vazão constante na saída de 5 L/min, para então aquecê-la até 100 °C. Após trinta minutos nesse patamar, foi feita a média, com cinco medições, do intervalo de injeção de nitrogênio. Repetiu-se o procedimento para patamares de 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C. Este ensaio teve como objetivo observar como a injeção de nitrogênio diminui com o aumento da temperatura do reator.

- No segundo ensaio, a balança foi carregada com 250 g de biomassa e, depois de realizada a purga com nitrogênio, foi mantida a pressão ambiente com a saída dos gases fechada. Então a balança foi submetida a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 450 °C, anotando-se a pressão a cada minuto. Este ensaio teve como objetivo observar a pressão máxima causada pela liberação de gases provenientes da biomassa.

- No terceiro ensaio, foi feita, com 250 g de biomassa, a pressurização da balança a 5 Bar também com uma vazão na saída de 5 l/min. Então a balança foi submetida a um aquecimento até 450 °C a uma taxa de 5 °C/min, anotando-se a pressão a cada minuto. Esse ensaio teve como objetivo observar o comportamento do sistema perante o pico de pressão provocado pela liberação de gases provenientes da biomassa.

3.7 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE INTEGRAÇÃO

Depois das séries de ensaios preliminares, dos ensaios de cada sistema atuando isoladamente e da observação de quais eram as variáveis importantes, um programa de ensaios foi planejado para avaliar a integração dos sistemas de aquecimento, pressurização e aquisição de massa atuando ao mesmo tempo. Além disso, os ensaios de integração avaliaram o funcionamento da balança em diversas condições e também foram usados para se estabelecer uma metodologia para os futuros ensaios. Em linhas gerais a balança foi testada quanto à sua resistência em condições extremas e também quanto à sua adequação aos ensaios que serão realizados. A Tabela 15 traz uma descrição das variáveis e a Tabela 16 mostra todos os ensaios realizados nessa etapa.

Tabela 15 - Descrição das variáveis

| Ciclo | |
|--------------------|---|
| 1 | Resistência ligada com 100% de Potência, até o reator atingir 500 °C para posterior resfriamento até 90 °C |
| 2 | Rampa de 25 °C a 450 °C com uma taxa de 5 °C/min, um patamar de 3 horas para posterior resfriamento até 90 °C |
| Pressão | |
| Sim | Reator pressurizado a 5 BAR |
| Não | Reator não pressurizado |
| Meio | |
| Ar | Reator operando com ar |
| Nitrogênio | Reator operando com nitrogênio |
| Condensador | |
| Sim | Condensador operando |
| Não | Condensador desativado |
| Amostra | |
| Vazio | Reator operando vazio |
| Água | Reator operando com 70 ml de água |
| Biomassa | Reator operando com 250g de biomassa |

Tabela 16 – Programa de ensaios. Por motivos de segurança da célula de carga, os ensaios 5, 11, 17 e 23 foram cancelados por apresentarem risco de contaminação da câmara de medição.

| Ensaio | Ciclo | Pressão | Meio | Condensador | Amostra |
|---------------|--------------|----------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 1 | Não | Ar | Não | Vazio |
| 2 | 1 | Não | Ar | Não | Água |
| 3 | 1 | Não | Ar | Sim | Vazio |
| 4 | 1 | Não | Ar | Sim | Água |
| <u>5</u> | <u>1</u> | <u>Não</u> | <u>Nitrogênio</u> | <u>Não</u> | <u>Biomassa</u> |
| 6 | 1 | Não | Nitrogênio | Sim | Biomassa |
| 7 | 1 | Sim | Ar | Não | Vazio |
| 8 | 1 | Sim | Ar | Não | Água |
| 9 | 1 | Sim | Ar | Sim | Vazio |
| 10 | 1 | Sim | Ar | Sim | Água |
| <u>11</u> | <u>1</u> | <u>Sim</u> | <u>Nitrogênio</u> | <u>Não</u> | <u>Biomassa</u> |
| 12 | 1 | Sim | Nitrogênio | Sim | Biomassa |
| 13 | 2 | Não | Ar | Não | Vazio |
| 14 | 2 | Não | Ar | Não | Água |
| 15 | 2 | Não | Ar | Sim | Vazio |
| 16 | 2 | Não | Ar | Sim | Água |
| <u>17</u> | <u>2</u> | <u>Não</u> | <u>Nitrogênio</u> | <u>Não</u> | <u>Biomassa</u> |
| 18 | 2 | Não | Nitrogênio | Sim | Biomassa |
| 19 | 2 | Sim | Ar | Não | Vazio |
| 20 | 2 | Sim | Ar | Não | Água |
| 21 | 2 | Sim | Ar | Sim | Vazio |
| 22 | 2 | Sim | Ar | Sim | Água |
| <u>23</u> | <u>2</u> | <u>Sim</u> | <u>Nitrogênio</u> | <u>Não</u> | <u>Biomassa</u> |
| 24 | 2 | Sim | Nitrogênio | Sim | Biomassa |

3.8 TAXA DE AQUECIMENTO E TEMPERATURA FINAL

Nos ensaios de aquecimento A-1 e B-1, evidenciou-se a dificuldade do reator em atingir os requisitos estabelecidos de taxa de aquecimento e também de temperatura final. O ensaio A-1, mostrado na Figura 36, revelou que, a partir de aproximadamente 250 °C, o reator perdia rapidamente sua capacidade de aquecimento devido as grandes diferenças de temperaturas, entre suas partes, provocadas pelo rápido aquecimento.

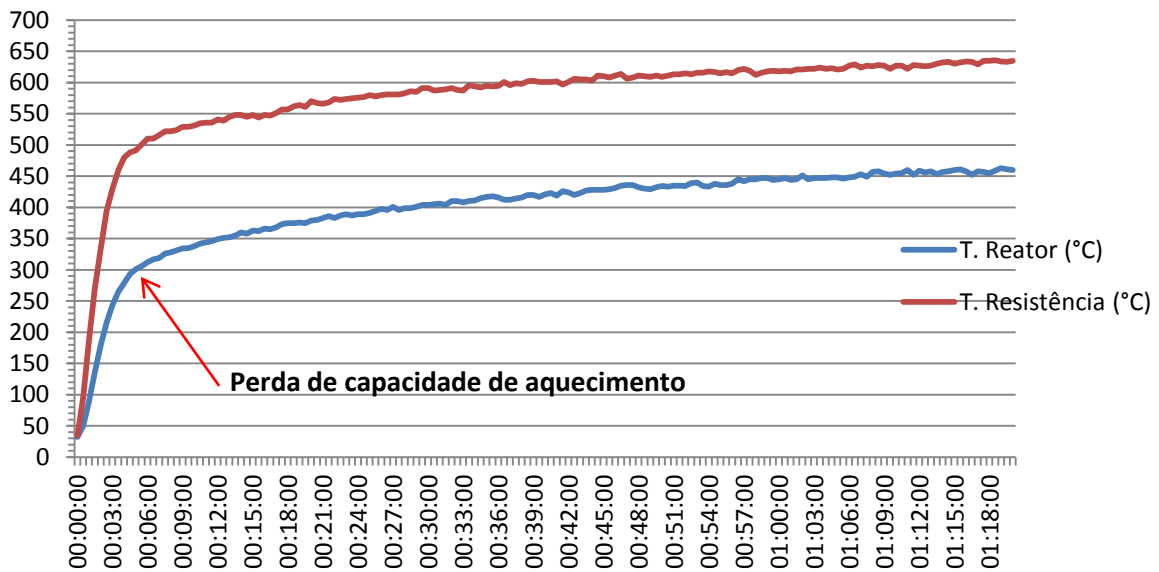


Figura 36 – Curvas de temperatura referentes ao Ensaio A-1

Já no ensaio B-1, mostrado na Figura 37, o reator apresentou um grande desvio, a partir de 375 °C., entre a temperatura programada (SP) e a temperatura real (PV) do reator.

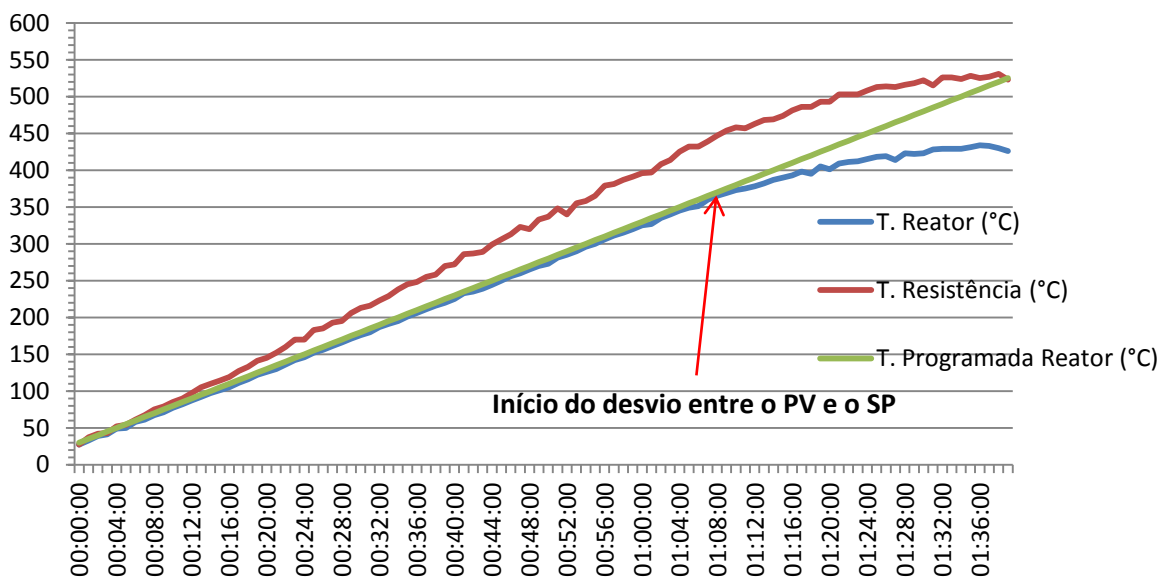


Figura 37- Curvas de temperatura referentes ao Ensaio B-1

Esse problema ocorreu devido a uma modificação não autorizada, feita durante a fabricação da balança, do projeto original do isolamento térmico, que deveria ser interno. Então um novo isolamento térmico complementar foi projetado e implementado no próprio laboratório com lã de vidro, folha de alumínio e junta de amianto. A Figura 38 mostra o reator como original e a Figura 39 mostra o reator já com o novo isolamento.



Figura 38 - Reator antes do novo isolamento

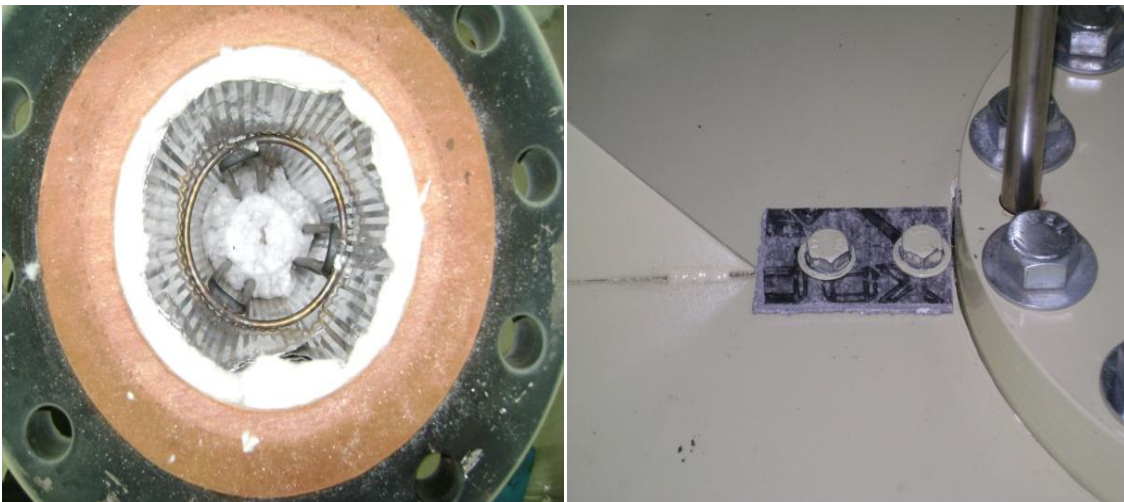


Figura 39 – Novo conjunto de isolamento

Depois de repetidos os ensaios iniciais, já com o novo isolamento, percebe-se que o sistema já perdia menos calor para o ambiente tanto por convecção e por condução. A redução das perdas por convecção é consequência de uma menor temperatura externa durante a operação, já a redução das perdas por condução é consequência do isolamento com junta de amianto que foi feito entre os contatos do reator com a mesa (observar Figura 39). Essas reduções ficam evidentes na Figura 40, que mostra as temperaturas de operação com o isolamento original (esquerda) e com o novo isolamento (direita). Observar a grande redução de temperatura na base do reator, antes este operava com temperaturas externas superiores a $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ e passou a operar com temperaturas abaixo de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

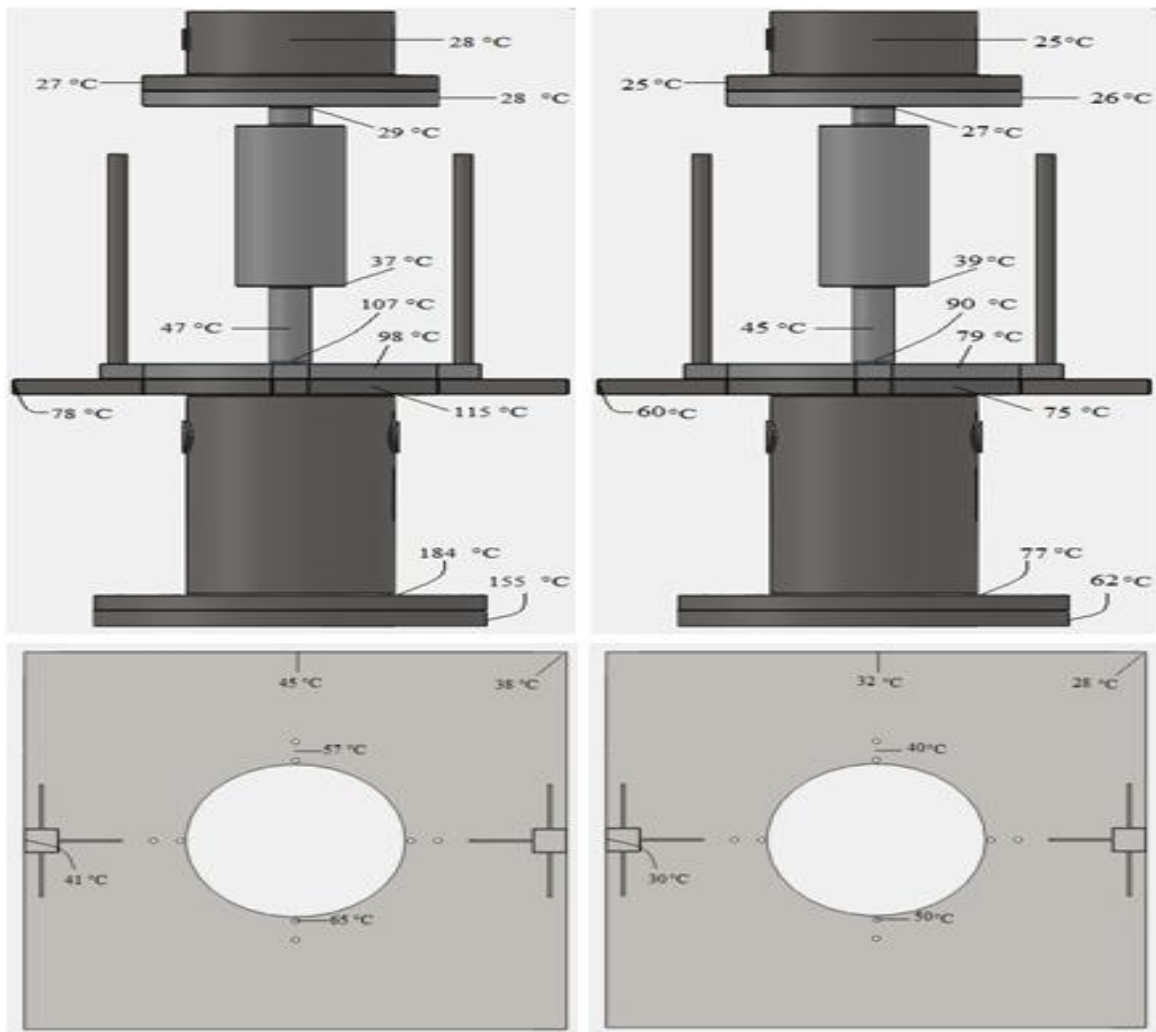


Figura 40 - Redução das temperaturas externas devido ao novo isolamento.

Outra consequência do novo isolamento foi que o reator passou a atingir os requisitos de taxa de aquecimento e temperatura final. Antes do novo isolamento, durante o ensaio A-1, mesmo após uma hora e vinte minutos de ensaio o reator não conseguiu atingir a temperatura alvo de 500 °C (Figura 36). Após o novo isolamento, repetindo-se o ensaio, o reator atingiu 470 °C em apenas quatro minutos, quando por motivos de segurança a resistência foi desligada (Figura 41). Já durante o ensaio B-1, o reator apresentou um desvio na rampa de aquecimento devido a grande perda de calor a partir de 360 °C (Figura 37), após o novo isolamento o reator conseguiu seguir a rampa de aquecimento sem desvios (Figura 42).

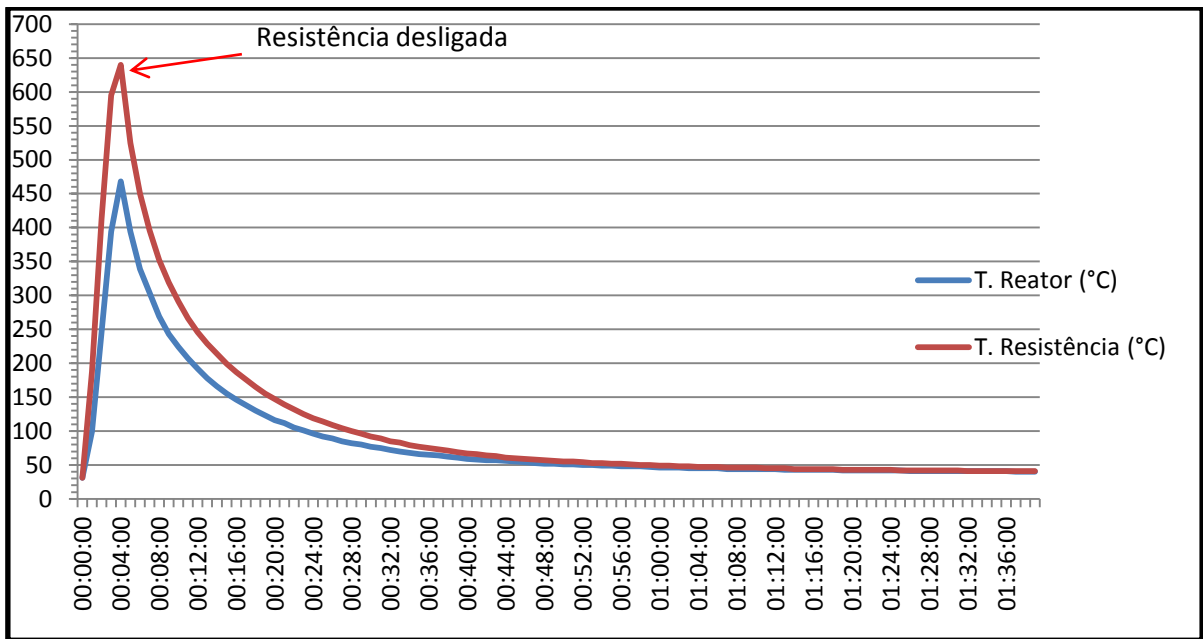


Figura 41 - Curvas de temperatura referentes ao Ensaio A-2

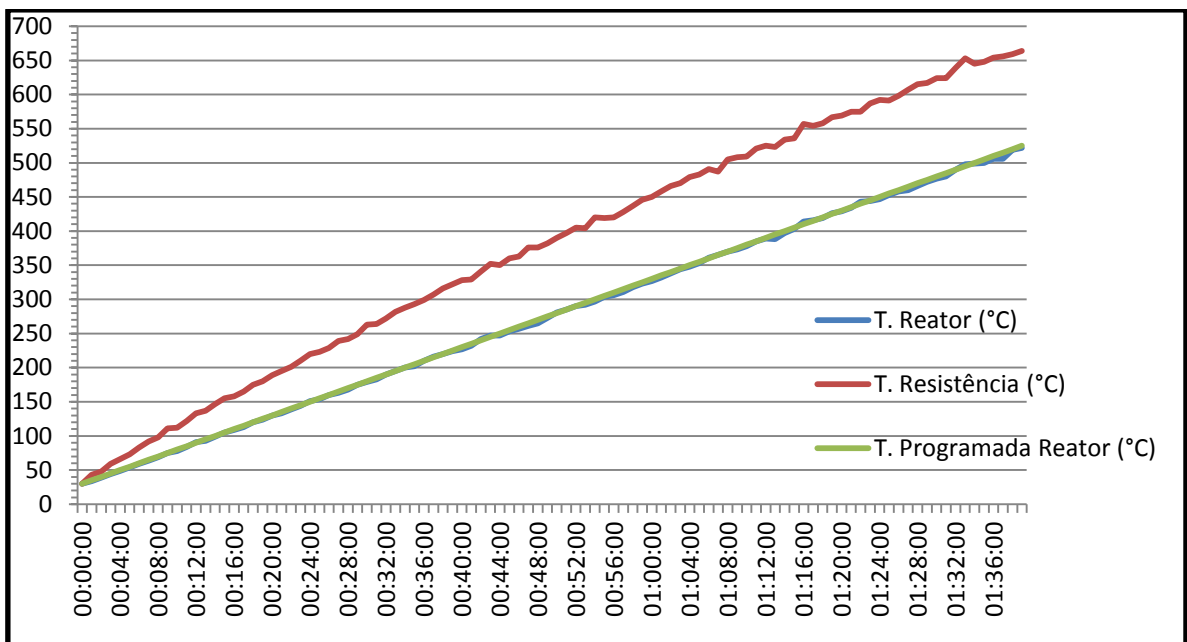


Figura 42 - Curvas de temperatura referentes ao Ensaio B-2

Figueiredo (2006) relatou em seu trabalho problemas semelhantes, onde a base de seu reator também atuava como um dissipador de calor e a tampa deste, por ser de grande massa, dificultava a homogeneidade da temperatura interna. Os problemas foram amenizados com a construção de um domo isolante para a tampa e com a utilização de mantas isolantes nos contatos do reator e a base.

3.9 CONTROLE DE PRESSÃO

O controle da pressão/atmosfera do reator é a tarefa mais complexa do sistema. A pressão do reator sofre influências de três mecanismos atuando em intensidades e momentos diferentes, o que gera uma grande dificuldade de controle. Os ensaios que investigaram esses fatores foram descritos anteriormente e os resultados comprovaram a influência e/ou a existência de cada um.

Tabela 17 – Resultados do ensaio realizado para estudar o efeito da expansão do nitrogênio devido ao aquecimento do reator.

| Patamar (°C) | Intervalo de abertura válvula (s) | | | | | Média (s) | Vazão (l/min) |
|-----------------|-----------------------------------|------|------|------|------|--------------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| 100 | 22,6 | 24,1 | 26,9 | 26,5 | 22,5 | 24,5 | 5 |
| 200 | 28,7 | 23,7 | 31,1 | 27,4 | 28,4 | 27,9 | 5 |
| 300 | 33,3 | 33,2 | 31,5 | 29,3 | 28 | 31,1 | 5 |
| 400 | 35,2 | 41,9 | 40,9 | 48 | 32,3 | 39,7 | 5 |
| 500 | 53,6 | 53,6 | 67,5 | 47,3 | 56,4 | 55,7 | 5 |

Os resultados mostrados na Tabela 17 comprovam a expansão sofrida pelos gases quando encontram as partes quentes do reator. Para uma vazão constante na saída, nota-se que o intervalo de injeção de nitrogênio aumenta de forma proporcional à temperatura. Esse resultado mostra que, com o aumento da temperatura do reator, há uma redução da taxa de injeção de nitrogênio mesmo com a taxa de saída de nitrogênio se mantendo constante.

Já o efeito da liberação dos gases pela biomassa ficou claro no ensaio demonstrado pela Figura 43. Nesse ensaio, o reator, já com a atmosfera inerte, foi carregado com biomassa, foi fechado e submetido a uma rampa e a um patamar de aquecimento. Nota-se que por volta de 100 °C há um aumento de pressão, provocado inicialmente pela vaporização da água e posteriormente pela liberação de gases das reações químicas. Essa liberação se mostrou problemática, pois o sistema de controle de pressão tem poder ativo para incrementar a pressão e não para aliviar. Surgiu então o problema da vazão ideal de saída dos gases, pois essa deveria ser econômica do ponto de vista de consumo de nitrogênio e ao mesmo tempo tinha de ser capaz de controlar o pico de pressão. A primeira ideia foi a utilização de uma válvula de alívio com uma pressão de abertura um pouco acima da pressão de operação, mas por falta de

sensibilidade das válvulas disponíveis no laboratório (Figura 44), essa solução não foi possível.

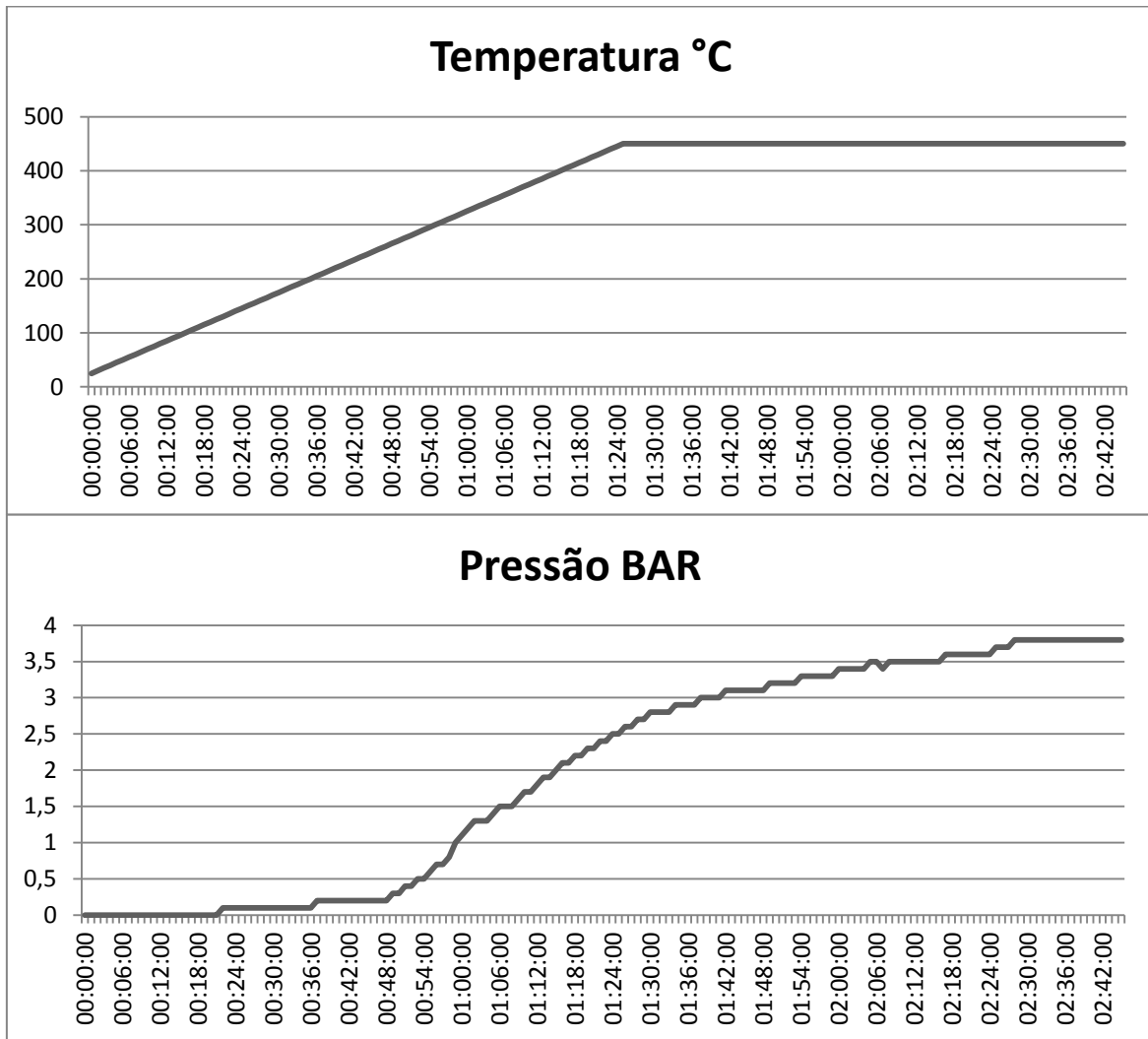


Figura 43 - Ensaio que demonstrou o aumento da pressão devido a liberação de gases pela biomassa.



Figura 44 - Montagem com uma válvula de alívio na saída dos gases

Assim resolveu-se estudar a vazão na saída dos gases. Depois de alguns ensaios preliminares, uma vazão de 5 l/min, ajustada no início do ensaio e a temperatura ambiente, se mostrou como ótima. Essa vazão alinhou economia de nitrogênio, segurança de operação e também garantiu que o pico de pressão, causado pela degradação da biomassa, fosse controlado. A Figura 45 mostra como a partir de 55 minutos ou 300 °C começa um pico de pressão com máxima de 5,9 BAR. Esse pico se mantém por aproximadamente 2 minutos quando então começa a diminuir, voltando ao patamar normal após 25 minutos ou quando o reator atinge 450 °C.

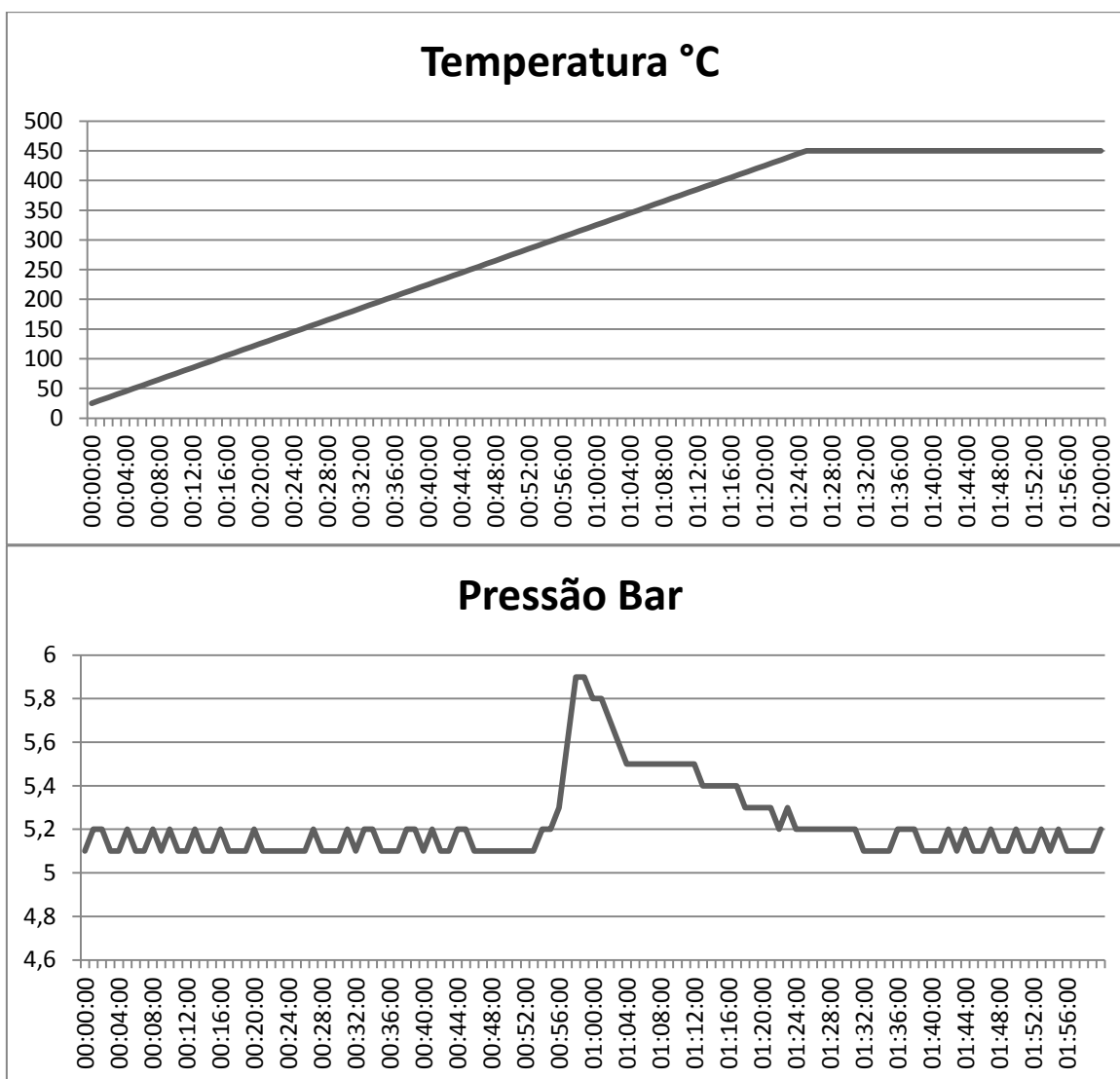


Figura 45 – Redução do pico de pressão causado pela liberação de produtos da biomassa durante o ensaio..

3.10 CONTROLE DE TEMPERATURA

Resolvido os problemas iniciais de aquecimento que o reator apresentou, o foco no sistema de aquecimento passou a ser o aprimoramento do controle de temperatura. Esse aprimoramento buscou diminuir as diferenças entre a temperatura programada e a alcançada no reator, bem como também achar um posicionamento do termopar de controle que melhor traduzisse a temperatura efetiva média da amostra.

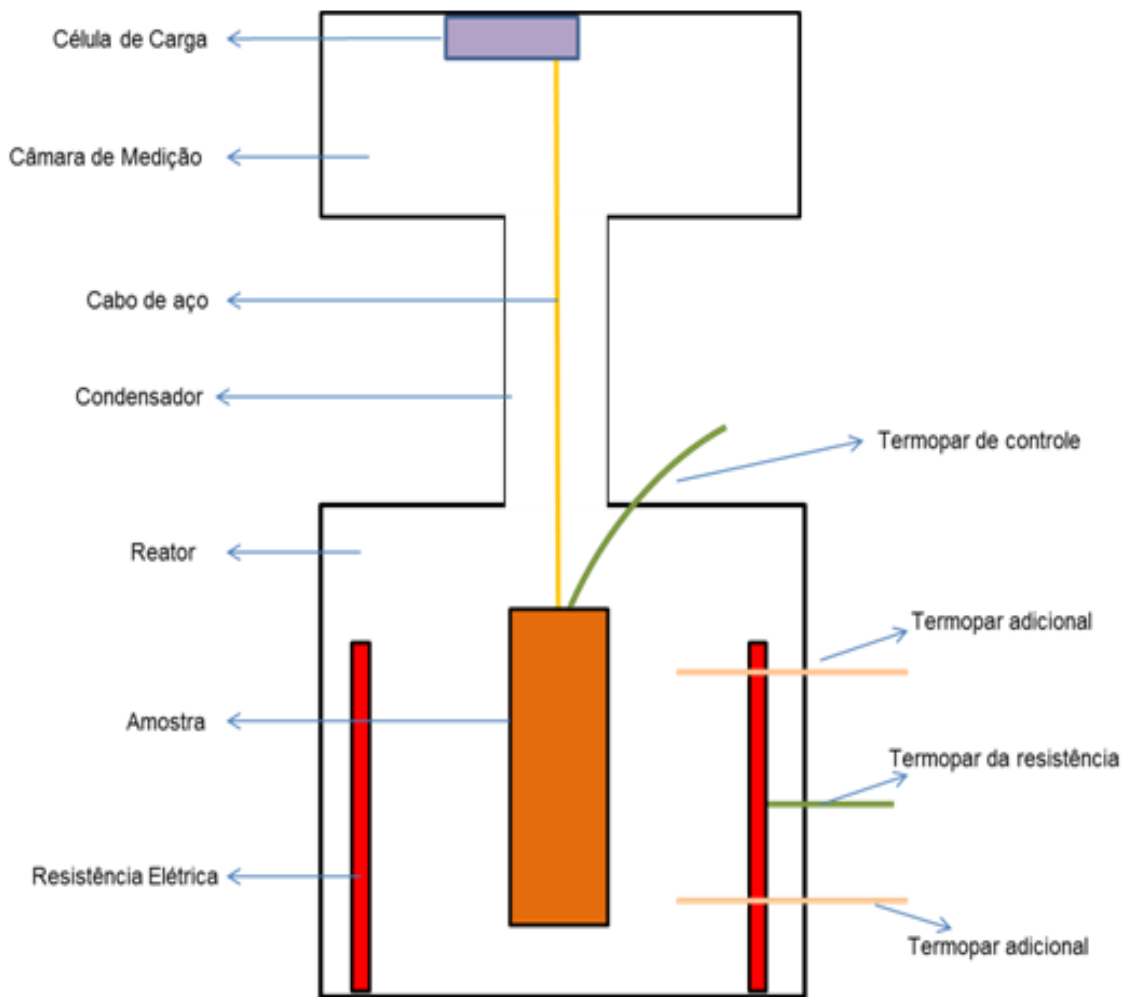


Figura 46 - Primeiro posicionamento do termopar de controle. E termopares instalados posteriormente. Fonte:(Rocha, 2012)

O primeiro posicionamento usou o termopar de controle logo acima da amostra, como mostra a Figura 46. Um primeiro indício de que este posicionamento não era adequado foi a carbonização de biomassa durante um ensaio de torrefação. Então novos termopares foram instalados para estudar o perfil de temperatura no reator.

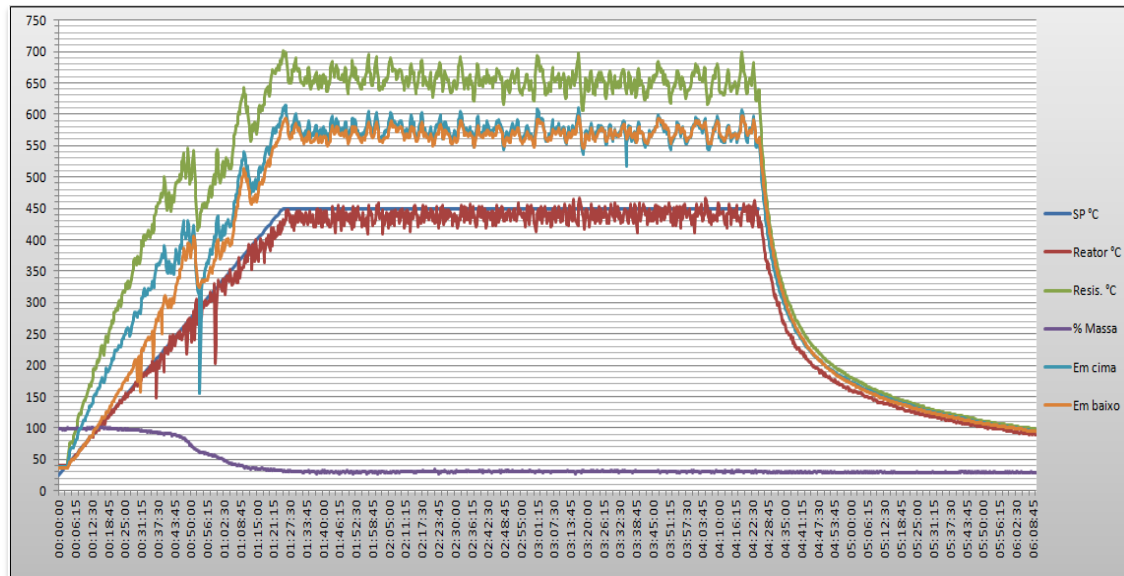


Figura 47 – Ensaio com o posicionamento original dos termopares. Notar a grande diferença de temperatura.

Traçado o perfil de temperatura do reator (Figura 47), notou-se que o termopar de controle estava em uma região que, apesar de logo acima da biomassa, era em média 125 °C mais fria que as outras regiões, explicando assim a carbonização da biomassa no ensaio de torrefação. Isso pode ser explicado por alguns motivos:

- Na região superior do reator ocorre a mistura dos gases do reator com o nitrogênio frio proveniente da câmara de medição
- Não havia um isolamento térmico do flange que faz o fechamento do reator, além de que é esse flange que está em contato direto com o trocador de calor
- Devido ao deslocamento da resistência para baixo, a amostra cria uma zona de “sombra de radiação” como mostrado na Figura 33.

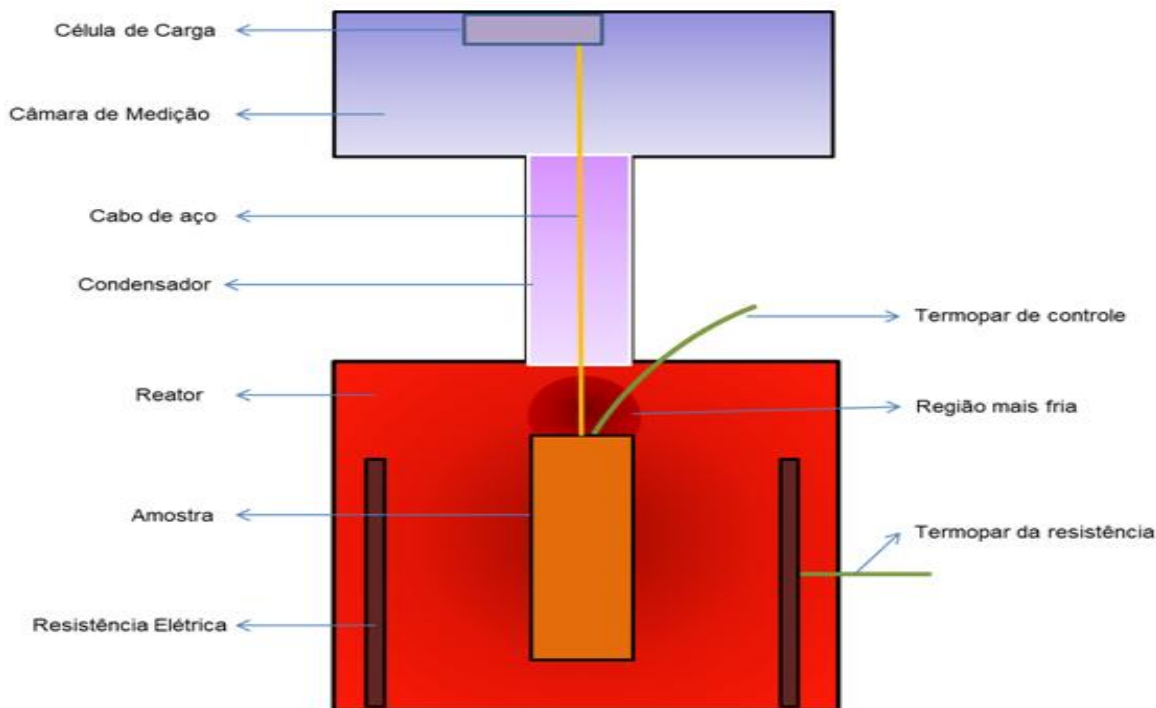


Figura 48 - Zona fria do reator. Fonte: (Rocha, 2012)

Assim, um novo posicionamento para o termopar de controle foi proposto a uma altura média da amostra, ou seja, entre os termopares adicionais (Figura 46). Um novo ensaio foi realizado (Figura 49) mostrando que, além de uma diminuição da temperatura de trabalho da resistência, houve uma significativa melhoria do controle, pois o termopar de controle passou a ler uma temperatura mais próxima da temperatura média. Porém, o problema da zona fria ainda persistiu.

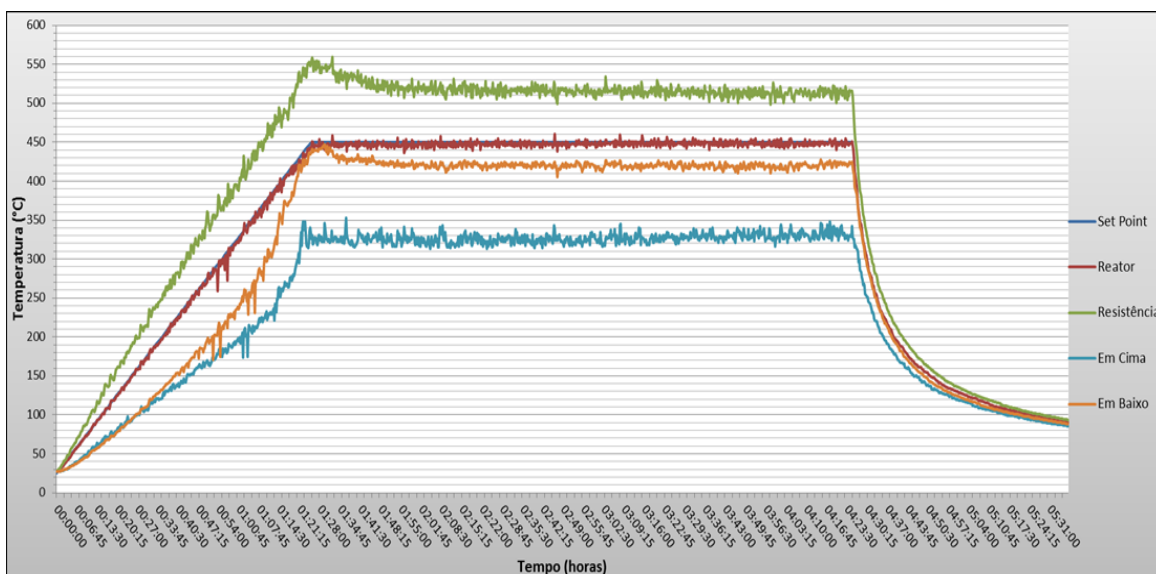


Figura 49 - Ensaio com o novo posicionamento do termopar de controle

Para tentar amenizar o problema da zona fria, um isolamento térmico do flange superior foi proposto (Figura 50). Além de isolar termicamente, esse isolamento teve a função de, através da restrição de comunicação entre câmaras, diminuir a forte convecção entre o reator (quente) e a câmara de medição (fria).

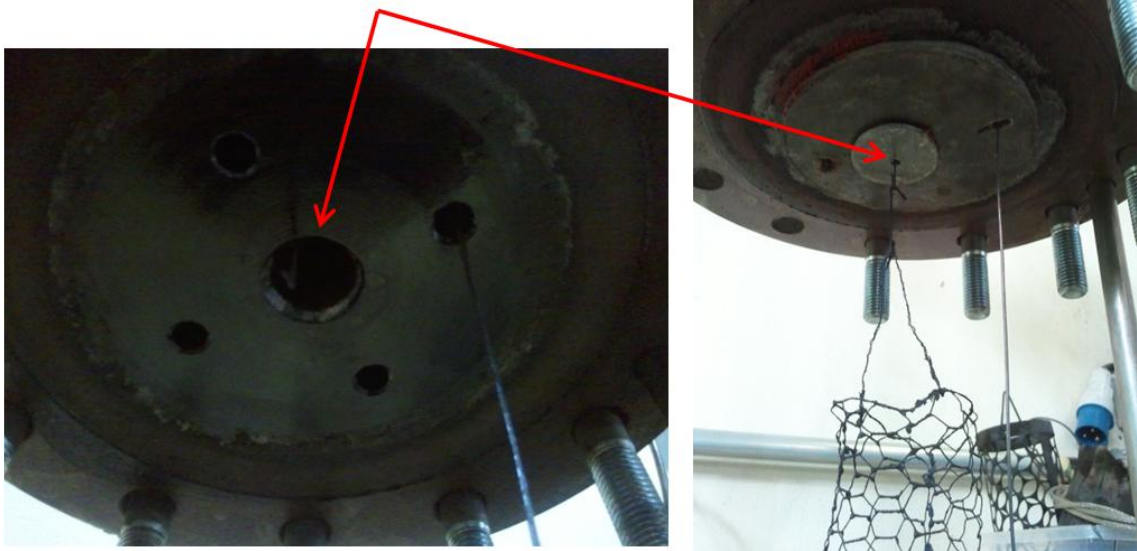


Figura 50 - Notar a diminuição do canal de comunicação entre o reator e a câmara de medição

Esse novo isolamento diminuiu as diferenças de temperatura no reator, fazendo com que o termopar de controle trabalhe próximo da temperatura média entre a zona fria e o termopar mais próximo à base do reator (Figura 51). Até o começo do patamar de 300 °C, a temperatura do reator permaneceu praticamente uniforme, quando então a existência da zona fria começa a ficar evidente através do crescente distanciamento entre as curvas. A diferença final entre a temperatura da zona fria (curva azul) e o termopar de controle (curva vermelha) diminuiu 60 %, passando de 130 °C para apenas 50 °C .

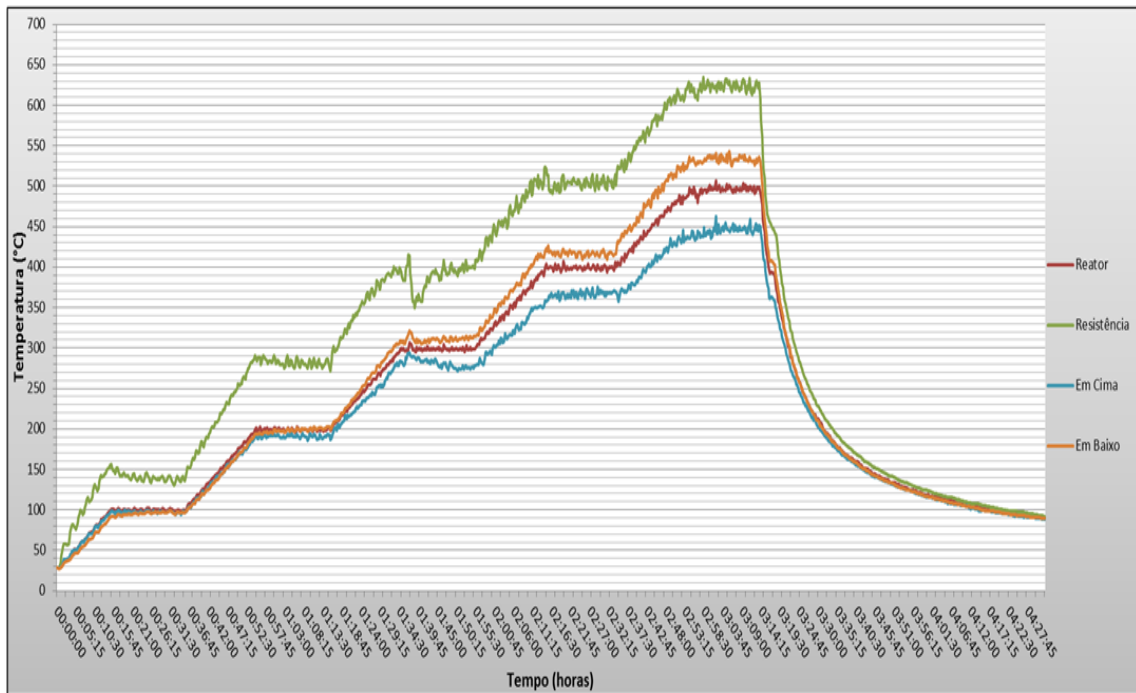


Figura 51 - Novo perfil de temperatura após o isolamento do flange superior

3.11 OPERAÇÃO DO TROCADOR DE CALOR

Durante o ensaio C verificou-se que a temperatura da câmara de medição não passou de 32 °C, não passando do limite de estabelecido de 50 °C. Nesse ensaio o condensador e a injeção de nitrogênio estavam desativados, mostrando assim que mesmo nas piores condições a célula de carga está protegida do excesso de temperatura. Faltava então testar se havia essa proteção também quanto à condensação dos produtos provenientes dos ensaios. Um ensaio com biomassa, com o trocador desativado e sem a injeção de nitrogênio foi realizado e mostrou que houve muita condensação na câmara de medição, porém sem contaminar a célula de carga, como mostra a Figura 52. Esses resultados mostraram então a necessidade do uso do condensador e da injeção de nitrogênio para evitar essa condensação.



Figura 52 - Condensação na câmara de medição

3.12 PROCEDIMENTOS

Por se tratar de um protótipo, os melhores procedimentos foram surgindo conforme a realização dos ensaios. Também foi durante os ensaios que alguns recursos e características do projeto foram testadas quanto à necessidade e funcionalidade. Para se atingir os melhores resultados do equipamento, os seguintes procedimentos devem ser seguidos:

- Energizar os controladores e sensores
- Ativar o trocador de calor
- Carregar o reator como mostra a Figura 53

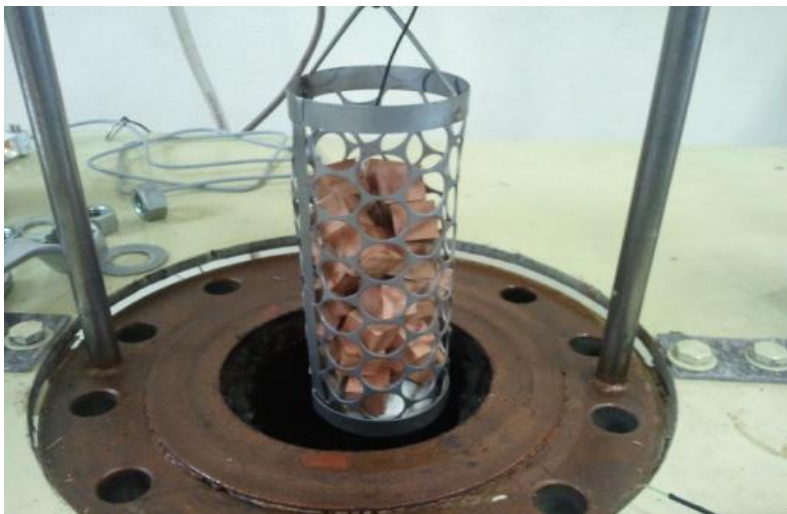


Figura 53 - Carregamento do reator com biomassa

- Fechar o reator apertando os parafusos “em x”
- Abrir o cilindro de nitrogênio



Figura 54 - Válvula redutora do cilindro de nitrogênio

- Ativar o controle de pressão
- Abrir a válvula on/off da solenoide (Figura 55) e esperar o reator atingir a pressão desejada



Figura 55 - Solenóide e a sua válvula on/off

- Iniciar a aquisição de dados
- Ativar o controle de temperatura
- Aguardar o experimento terminar e o reator atingir no mínimo 90 °C para só então realizar a despressurização.

Para a abertura do reator, deve-se tomar cuidado para não prender o cadinho e forçar a célula de carga que é muito sensível e frágil. Para a realização desse experimento, a válvula redutora do cilindro de nitrogênio deve estar regulada para uma pressão de no mínimo 2 bar acima da pressão de operação do experimento. Ainda mais importante é regular a válvula de saída dos gases (Figura 56) para uma vazão de nitrogênio entre 4 l/min e 5 l/min.



Figura 56 - Válvula de saída dos gases

3.13 PARÂMETROS

Nessa sessão serão apresentadas na Tabela 18 e também na Tabela 19 as médias obtidas durante a realização dos ensaios.

Tabela 18 - Resumo dos parâmetros para o ciclo 1

| Reator Temp. °C | | Resistência Temp. °C | | Aquecimento Taxa °C/min | | Resfriamento Taxa °C/min | | Tempo Total |
|-----------------|--------|----------------------|--------|-------------------------|--------|--------------------------|--------|-------------|
| Média | Máxima | Média | Máxima | Média | Máxima | Média | Máxima | |
| 227,6 | 501 | 294,1 | 642,3 | 71,4 | 128,8 | -20,5 | -80,8 | 00:33:00 |

Tabela 19 - Resumo dos parâmetros para o ciclo 2

| Reator Temp. °C | | Resistência Temp. °C | | Aquecimento Taxa °C/min | | Resfriamento Taxa °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
|-----------------|-------|----------------------|-------|-------------------------|------|--------------------------|-------|-----------------|------|-------------|
| Média | Máx. | Média | Máx. | Média | Máx. | Média | Máx. | Médio | Max. | |
| 327,4 | 456,2 | 401,2 | 566,4 | 4,9 | 15,4 | -4,9 | -45,3 | 5,0 | 17,1 | 05:38:00 |

O reator atingiu um excelente desempenho. Para o ciclo 1, uma taxa de aquecimento média em torno de 70 °C/min mostra como o reator tem capacidade extra para atingir a taxa de aquecimento de projeto e outras maiores. Com desvio médio entre o PV e SP de 5 °C, o reator mostrou bom controle, principalmente se for levado em conta que não houve um trabalho em específico de controle e automação. Os ensaios mostraram também que a resistência trabalha com uma temperatura média que não permite depósito de material em seus elementos, além de não atingir a sua temperatura máxima de trabalho (850 °C).

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 VALIDAÇÃO

Depois de realizados vários ensaios para a observação do comportamento da termobalança, fez-se necessário um ensaio de validação do equipamento. O objetivo do trabalho foi um só: desenvolver, a partir de um novo conceito, um equipamento que seja capaz de realizar ensaios termogravimétricos de macropartículas, controlando a taxa de aquecimento e a pressão, enquanto monitora a massa da amostra. Como visto na revisão bibliográfica são essas as características de uma termobalança. Devido ao trabalho ter sido realizado em um laboratório que estuda biomassa, para fins energéticos, o desenvolvimento da termobalança foi baseado no uso de biomassa como amostra. Assim, para uso do laboratório, é possível, com tal equipamento, buscar as melhores condições de carbonização variando parâmetros como: taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de residência e da própria pressão do processo.

Para a validação final, realizou-se dois ensaios com 250 g de madeira cada, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura final de 450 °C, tempo de residência, a temperatura máxima, de 3 horas e vazão de gases de 5l/min. A variação entre os ensaios foi a pressurização que em um ensaio foi mantida a 5 BAR e no outro a pressão ambiente.

4.2 ENSAIO A PRESSÃO AMBIENTE

O gráfico da Figura 57 apresenta o ensaio realizado a pressão ambiente.



Figura 57 - Ensaio termogravimétrico

Percebe-se que o processo de carbonização tem algumas etapas bem definidas. A primeira acontece entre a temperatura ambiente e 180 °C. Nessa fase, a biomassa absorve calor, liberando a umidade em forma de vapor de água, apresentando um caráter fortemente endotérmico. Entre 110 e 180 °C ocorrem reações de desidratação que envolvem os grupos –OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos (Luengo, Felfli, & Bezzon). Após essa primeira etapa começa um decaimento um pouco mais acentuado, que se estende até 380 °C e onde, ao final, aproximadamente 10% da massa inicial já foi perdida. Nota-se que nessa fase já há liberação de condensáveis, pois na curva de temperatura do reator há algumas quedas bruscas de temperatura, entre 270 °C e 320 °C, causadas por condensáveis que entraram em contato com o termopar, resfriando-o momentaneamente. Entre 380 °C e 450 °C o decaimento de massa fica muito forte, fazendo com nessa fase aproximadamente 50% da massa inicial seja perdida, quando então as reações principais cessam e o decaimento fica mais suave. Vale observar que, a partir do momento que o reator atinge a temperatura de patamar, a resistência sofre uma redução na sua temperatura. Isso se deve ao fato de que o reator deixa o estado transiente de temperatura, pois suas partes atingem uma temperatura de equilíbrio. Nesse ensaio o rendimento de carvão ficou em 31,9 %.

4.3 ENSAIO A 5 BAR

O gráfico da Figura 58 apresenta o ensaio realizado a uma pressão de 5 BAR.

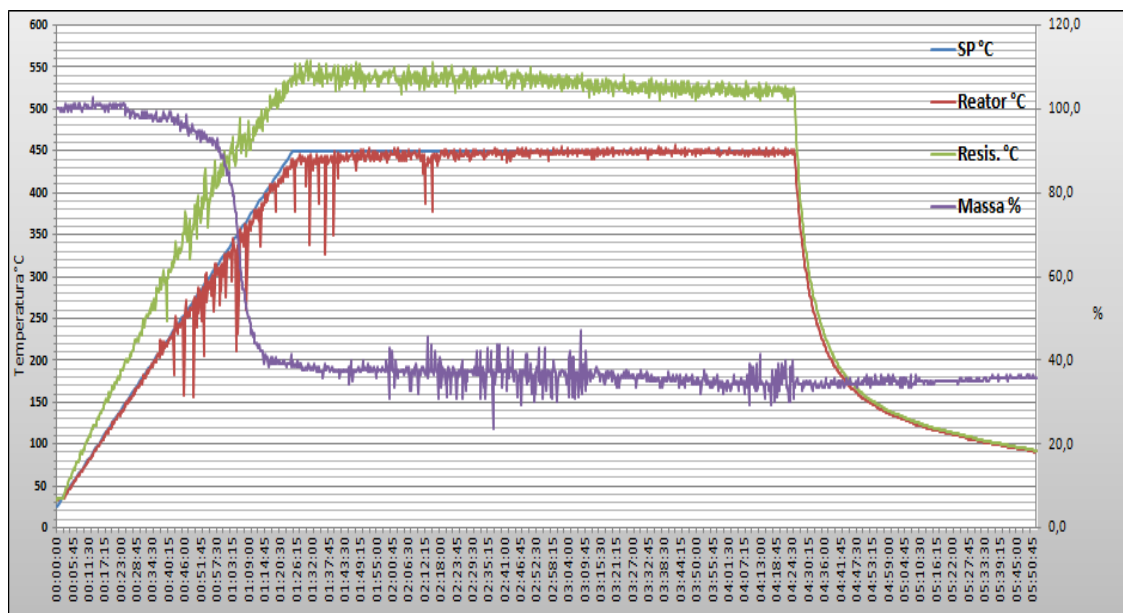


Figura 58 - Ensaio termogravimétrico pressurizado

Percebe-se que o processo de carbonização pressurizado também tem algumas etapas bem definidas, embora pontos diferentes da carbonização a pressão ambiente. A

primeira fase acontece entre a temperatura ambiente e aproximadamente 160 °C, onde praticamente não há decaimento de massa. Após essa primeira etapa também começa um decaimento um pouco mais acentuado, que se estende até aproximadamente 325 °C e onde, ao final, aproximadamente 8% da massa inicial já foi perdida. Era de se esperar essa menor perda, pois a pressão dificulta o desprendimento de vapores e gases. Se comparado com a carbonização a pressão atmosférica nota-se que a temperatura de transição para a segunda fase passa para 150 °C ao invés de 180 °C. Provavelmente a maior presença de umidade, proporcionada pela maior pressão, modificou a dinâmica de transferência de calor fazendo com que a temperatura da amostra se tornasse mais uniforme. Nota-se que já a partir de 225 °C há liberação e a grande presença de condensáveis, pois na curva de temperatura do reator há muitas quedas bruscas de temperatura que se estendem até o patamar. Outra forma de se notar a maior presença de condensáveis é na própria curva de massa. Percebe-se que ela é muito mais instável se comparada com a curva da carbonização a pressão atmosférica. Essas instabilidades provavelmente são causadas também pela precipitação dos condensáveis na própria amostra e pela maior convecção do sistema. Entre 310 °C e 390 °C o decaimento de massa fica muito forte, fazendo também com que nessa fase aproximadamente 50% da massa inicial seja perdida, quando então as reações principais cessam e o decaimento fica mais suave. Vale observar que, além da redução de temperatura da resistência quando o patamar é atingido, há uma redução da taxa de aquecimento da mesma, notada através da diminuição da inclinação da curva de temperatura, que coincide com a fase de maior decaimento de massa, significando assim a presença de reações exotérmicas. Nesse ensaio o rendimento de carvão ficou em 35,9 %. O maior rendimento era esperado já que a pressão, como visto anteriormente, é uma facilitadora de reações secundárias.

5 RECOMENDAÇÕES E CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi validar um novo conceito de balança termogravimétrica, através da construção e do ensaio de um protótipo. Esse protótipo foi testado e validado, ou seja:

- Ensaio com biomassa foram realizados, com controle de temperatura, pressão e com o registro do decaimento de massa da amostra, simulando assim o uso da termobalança como equipamento de pesquisa

- O reator conseguiu atingir 450 °C a uma taxa de 5 °C/min sem perda de controle

- O reator trabalhou a uma pressão de 5 BAR conseguindo controlar os picos causados pela liberação de gases da amostra (biomassa)

- Os rendimentos de carbonização e as curvas de decaimento foram coerentes com as encontrados na literatura

- Quando dentro das recomendações, a operação do reator foi segura e “limpa”

- A bancada de apoio e o sistema de içamento se mostraram funcionais

- Foram realizados ensaios com 250 g de amostra (biomassa)

- Não foram encontrados indícios de corrosão no reator, mostrando o acerto na escolha do material de construção

Mesmo funcional, algumas melhorias poderiam ser incrementadas em um segundo protótipo ou mesmo no que já foi construído. Essas possíveis melhorias são:

- Um novo sistema de abertura rápida ao invés do uso de flanges

- Um novo isolamento térmico interno ao reator que o segmentasse, deixando assim a zona fria isolada (Figura 59) e menos influente na carbonização da amostra

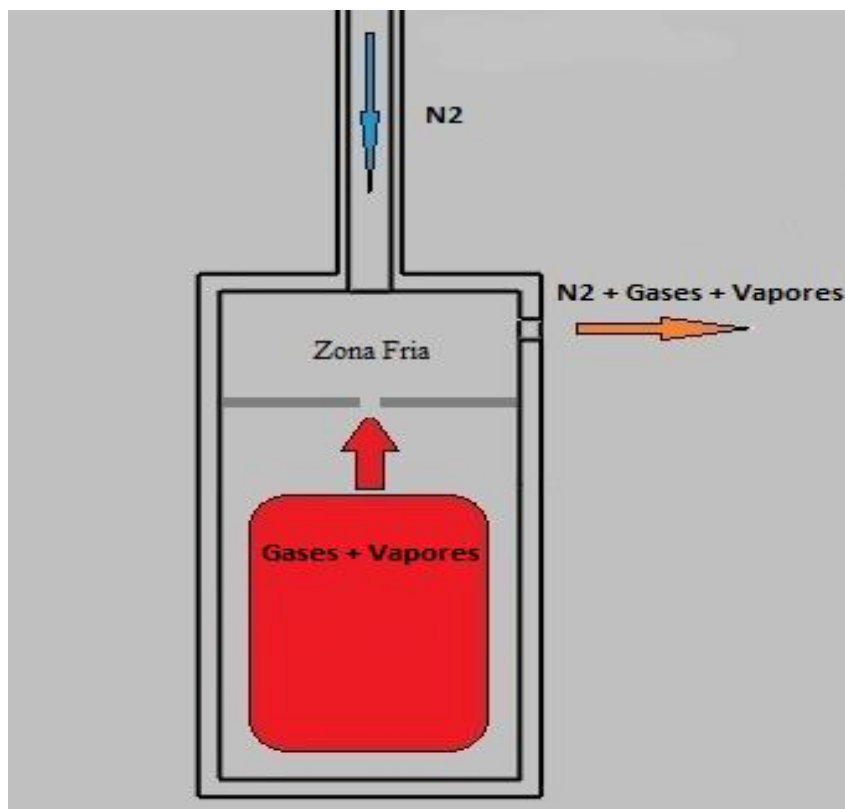


Figura 59 - Proposta de segmentação do reator. Fonte: Winckler Colatto, 2011

Bibliografia

- Agência Nacional de Petróleo, G. N.-A. (2012). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*. ANP.
- AK Steel. (2007). Stainless Steel 304/304L -Product Data Sheet.
- Alves, S. S., & Figueredo, L. (Abril de 1989). A Model for Pyrolysis of Wet Wood. . *Chemical Engineering Science*, vol 44 Número 12 ; p 2861 - 2869 .
- Anasys. (2013). *Introduction to Thermogravimetry*. Acesso em 25 de 01 de 2013, disponível em www.anasys.co.uk/library/tga1.htm
- ANEEL. (2005). *Atlas de Energia Elétrica do Brasil - 2ª Edição*. Brasília: ANEEL.
- Antal, M. J., & Gronli, M. (2003). The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. In: *Indian Engineering Chemistry Research*. (pp. 1619-1640). New Delhi.
- Antal, M. J., & Mok, W. S. (1990). Review of Methods for Improving the Yield of Charcoal from Biomass. *Energy & Fuels*, v. 4, n. 3 , 221-225.
- Antal, M. J., Mok, W. S., Szabo, P., Varhegyi, G., & Zelei, B. (1992). Formation of Charcoal from Biomass in a Sealed Reactor. *Industrial&Engineering Chemistry Research - Vol 31, n° 4* . American Chemical Society.
- Barreto, E. J., Rendeiros, G., & Nogueira, M. (2008). *Combustão Gasificação de Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia. Programa Luz para Todos*. MMA - Ministério de Meio Ambiente.
- Bezzon, G. (1994). *Síntese de Novos Combustíveis Sólidos a Partir de Resíduos Agroflorestais e Possíveis Contribuições no Cenário Energético Brasileiro*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica.
- Blasi, C. d. (1992). Analysis of Convection and Secondary Reaction Effects within Porous Solid Fuels Undergoing Pyrolysis. *Combustion Science and Technology* .
- Brandini, A. (1983). *Employment of Gás Producer and Gasifiers in Rural Áreas of Latin America*.
- Brandini, A. (1983). *Employment of Gás Producer and Gasifiers in Rural Áreas of Latin America*.
- Bridgwater, A. V. (2001). *Towards the 'Bio-refinery' Fast Pyrolysis of Biomass - Renewable Energy World*. Londres: Jamesx James.
- Câmara, G. M. (2006). *Biodiesel Brasil - Estado Atual da Arte*. CIB.

Campos, A. C. (2008). *Carvão de Eucalyptus: Efeito dos Parâmetros da Pirólise sobre a Madeira e seus Componentes Químicos e Predição da Qualidade pela Espectroscopia NIR*. Lavras : Universidade Federal de Lavras.

Cavalheiro, É. T., Ionashiro, M., Brevigrieli, S. T., & Chierice, G. M. (10 de Fevereiro de 1995). A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. Brasil.

Cemin, D. S. (2010). *Desenvolvimento de um Forno para Carbonização de Resíduos Agroflorestais em Pequena Escala. Dissertação de Mestrado em Engenharia*. Brasília: UnB - Universidade de Brasília.

Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2002). *Heat Transfer a Practical Approach*. McGraw-Hill Book Company.

Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2006). *Thermodynamics An Engineering Approach - 5th Edition*. McGraw-Hill Book Company.

CETEC, C. T. (1980). *Uso da Madeira para Fins Energéticos*. Belo Horizonte - MG: CETEC.

Chan, W. R., Kelbon, M., & Kriger, B. B. (November de 1985). Modeling and Experimental Verification of Physical and Chemical Processes During Pyrolysis of a Large Particle. *Fuel - vol 64 ; p 1505 - 1513* .

Coelho, J. C. (1982). *Biomassa - Biocombustíveis - Bioenergia*. Brasília: MME - Ministério das Minas e Energia.

Committee of Stainless Steel Producers. (s.d.). *The Role of Stainless Steels in Petroleum Refining*. American Iron and Steel Institute.

Coulibaly, B. (1993). Proprietes et conditionnement de la biomasse. In: *Formation a la valorisation energetique de la biomasse lignocellulosique* (pp. Pgs 118-130). Anguédedou - Côte d'ivoire: IDEFOR.

Couto, L., Fonseca, E. M., & Muller, M. D. (2000). O estado da arte das plantações de florestas de rápido crescimento para produção de biomassa para energia em Minas Gerais : aspectos técnicos, econômicos sociais e ambientais. Belo Horizonte: CEMIG.

Duboc, E., Costa, C. J., & Veloso, R. F. (2008). *Panorama Atual da Produção de Carvão Vegetal no Brasil e no Serrado*. Brasília - DF: IX Simpósio Nacional Cerrado . ELETROBRÁS/MME – Departamento Nacional de Desenvolvimento Energético. (1998). *Energia e Desenvolvimento Sustentável – Relatório Final*. Rio de Janeiro: Instituto de Economia da UFRJ.

Embrapa, E. B. (24 de Maio de 2013). *www.cnpf.embrapa.br*. Acesso em 24 de Maio de 2013, disponível em *www.cnpf.embrapa.br*:
http://www.cnpf.embrapa.br/agroenergia/pages/dynamicpages.php?pageno=1&geral_id=120

EPE, E. d. (2012). *Balanço Energético Nacional 2012*. Empresa de Pesquisa Energética - EPE.

FAO, F. a. (2006). *Global forest resources assessment 2005*. Roma: FAO.

Felfli, F. F. (1999). *Melhoramento das Características Energéticas de Resíduos de Biomassa Através da Torrefação*. Campinas, São Paulo, Brasil: Universidade Estadual de Campinas - Unicamp.

Ferreira, O. C. (2000). Emissões de gases de efeito estufa na produção e no uso do. *Economia & Energia, n° 20*.

Figueiredo, C. K. (2009). *Dissertação de Mestrado - Análise Estatística do Efeito da Pressão na Carbonização da Madeira de Eucalyptus grandis*. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasil.

Figueiredo, C. K., Rousset, P., & Quirino, W. F. *Statistical Analysis of the Pressure Effect on the Charcoal Quality of Eucalyptus Grandis*. Brasília.

Fonseca, A. D. (2009). *Biomass to Liquids : Uma Contribuição ao Estudo Biomassa*. São Paulo: Universidade de São Paulo - USP.

Fontana, & Greene. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill Book Company.

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais / CETEC. (1981). *Gaseificação de Madeira e Carvão Vegetal*. Belo Horizonte.

Gallagher, P. K. (1998). Thermogravimetry and Thermomagnetometry. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry - Vol 1*. Amsterdam: M.E. Brown, Elsevier Science.

Garcia, R. *Combustíveis e Combustão Industrial*. Interciência.

Gasification Technologies Council. (s.d.). *Gasification*. Acesso em 2011, disponível em www.gasification.org

Gomes, I. A. (20 de Maio de 2011). *Desenvolvimento de um reator de carbonização pressurizado para resíduos agroindustriais*. Brasília, DF, Brasil: UnB - Universidade de Brasília.

Grioui, N., Halouani, K., Zoulalian, A., & Halouani, F. (17 de October de 2006). *Thermochemical Modeling of Isothermal Carbonization of Thick Wood Particle - Effect of Reactor Temperature and Wood Particle Size*. Elsevier.

- Guerrero, J. R. *Apresentação Eletrônica - Combustíveis*. Grupo de Engenharia Térmica - Universidade Federal de Pernambuco - Brasil.
- Heitz, M. (1993). *Liquéfaction par fractionnement de la biomasse*. Nancy - França: Université de Nancy .
- Higman, C., & Burgt, M. V. (2003). *Gasification*. Massachusetts: Elsevier.
- Horta, P. H. (2006). *Trabalho de Graduação - Desenvolvimento de um Reator de Laboratório para Estudo do Impacto da Pressão e da Temperatura na Transformação Termoquímica da Biomassa e dos Resíduos Densificados*. Departamento de Engenharia Mecatrônica , Universidade de Brasília, Brasil.
- Ionashiro, M. (2004). *Fundamentos Da Termogravimetria* . Araraquara - SP: GIZ.
- IPEF - Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. (Fevereiro de 1993). Circular Técnica 181 - Reflexões Sobre a Qualidade do Carvão Vegetal para Uso Siderúrgico.
- IPT, I. d. *Combustão de Sólidos*. IPT.
- Júnior, J. F., Kaltner, F. J., Azevedo, G. F., & Campos, I. A. (2006). *Biodiesel - Porque tem que ser Dendê*. Belém - PA.
- Kreith, F. (1999). *Mechanical Engineering Handbook* . . CRC Press LLC.
- LOBO, I. (2009). *Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos*. Química Nova.
- Lora, & Nascimento. *Geração Termoelétrica*. Interciência.
- Lora, E. S., & Andrade, R. V. (28 de December de 2007). Biomass as Energy Source in Brazil. Itajubá, Minas Gerais, Brazil: NEST - Excellence Group in Thermal Power and Distributed Generation, Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.
- Luengo, C. A., & Cencig, M. O. (1991). *Biomass Pyrolysis in Brazil: Status Report. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*. A. V. Brigwater e G. Grassi.
- Luengo, C. A., Felfli, F. E., & Bezzon, G. *Tecnologias de Conversão da Biomassa - Pirólise e Torrefação de Biomassa*.
- Mackenzie, R. C. (1979). Termochin . *Acta* , 28.
- MAPA - Ministério da Agricultura, P. e. (2009). *Anuário Estatístico de Agroenergia*. MAPA.
- Martin, F. M. (1989). *El Carbón Vegetal*. Madrid: Mundi-Prensa Castelló - 116.
- Martins, H. (1980). *Madeira como Fonte de Energia*. In: *PENEDO, W. R. (Ed.). Uso da*. Belo Horizonte: CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

- Mesa, J. M., Rochas, J. D., Olivares, E., Barboza, L. A., & Brossard, L. E. (2003). Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. *Revista Analytica*, nº 4 , 32-36.
- Mezerette, C., & Girard, P. (1991). Environmental Aspects of gaseous Emissions from Wood Carbonisation and Pyrolysis Proecess. Londres: Elsevier Applied Science - Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization.
- Mezerette, C., & Vergnet, L. (1994). *Guide Biomasse Energie - 2ª Edição*. Canadá: l'IEPF.
- Ministério do Desenvolvimento , Indústria , e Comercio Exterior. (2006). *O Futuro da Indústria: Biodiesel*. Brasília .
- MME, M. d. (1996). *Balanço Energético Nacional* . Brasília: MME.
- MME, M. d. (2013). *Série Energias Renováveis - Dendroenergia*. Acesso em 20 de Maio de 2013, disponível em <http://www.cerpch.unifei.edu.br/arquivos/cartilhas/cartilhas-energias-renovaveis-dendroenergia.pdf>
- Nogueira, L. A., & Lora, E. E. (2003). *Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações*. Interciência.
- Nogueira, M. F. (2007). 1ª Escola de Combustão - Caracterização de Biomassa. Florianópolis.
- Núcleo Inox - Acesita. (2001). *Aço Inoxidável - Aplicações e Especificação*.
- Numazawa, S. (2000). *Contribution à l'étude de la pyolyse lente sous pression du bois – Détermination des paramètres optima du procédé et caractéristiques des produits obtenus (Tese de Doutorado)*. França: Université de Technologie de Compiègne.
- Parente, E. J. (2003). *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Unigráfica.
- Parr Instrument Company. (2010). *Stirred Reactors* .
- Pinheiro, P. C. (2009). *Produção de Carvão Vegetal no Brasil. Seminário “Encuentro Regional sobre Biocombustibles y Energias Renovables”*. Montevideo - Uruguai.
- Portal Brasil . (Maio de 2013). <http://www.brasil.gov.br/>. Acesso em 18 de Maio de 2013, disponível em Portal Brasil: <http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/matriz-energetica/biocombustiveis>
- Price, D. M., Hourston, D. J., & Dumont, F. (2000). Thermogravimetry of Polymers. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 8094 – 8105). R.A. Meyers.

- Probstein, R. F., & Hicks, R. E. (1982). *Synthetic Fuels*. New York: McGraw Hill Book.
- Raad, T. J. (2004). *Drying Process Simulation and Eucalyptus ssp Carbonization*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.
- Rocha, B. R. (2012). *Projeto de Graduação 2 - Validação e Automação de uma Balança Termogravimétrica Pressurizada*. Brasília.
- Rocha, J. D., Pérezb, J. M., & Cortez, L. A. (2004). *Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa*. Itajubá: Unicamp - Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool”.
- Rodrigues, G., & Marchetto, O. *Análises Térmicas*. Florianópolis.
- Ronaldo, S. S., Pinheiro, P. C., & Rezende, M. E. (2006). *Seminário: Prática, logística, gerenciamento e estratégias para o sucesso da conversão da matéria lenhosa em carvão vegetal para uso na metalurgia e indústria*. Belo Horizonte.
- Rousset, P. (2005). *Apresentação Eletrônica - A Carbonização da Madeira*. Brasília: UnB.
- Sallet, C. L., & Alvim, A. M. (Abril / Junho de 2011). Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil.
- Sanchez, C. (Junho de 2009). (II Escola de Combustão) Resultados de Avaliação e Características Construtivas de Gaseificadores de Leito Fluidizado. São José dos Campos, SP, Brasil.
- Sand Meyer Steel*. (s.d.). Acesso em 2010, disponível em www.sandmeyersteel.com/304L.html#5
- Santos, N. A. (2004). Propriedades Físico-Químicas de Biodiesel de Mamona.
- Schenkel, Y., & Temmerman, M. (2005). *Guide Biomasse Energie - 2ª Edição*. Canadá: l'IEPF.
- Severino, L. S., Palma, H., Anhalt, J., Albuquerque, I. C., & Júnior, E. P. (Outubro de 2005). Embrapa - Produção de Biodiesel e Geração de Energia Elétrica a partir de Óleo de Mamona em Quixeramobim - CE. Campina Grande, Paraíba.
- Soltes, E. J., & Eldes, T. J. (1983). Pyrolysis, Organic from Biomass. *C R C Press p 63* . Boca Raton, Florida, USA.
- Sun, C. L., Xiong, Y. Q., Liu, Q. X., & Zhang, M. Y. (1997). Thermogravimetric Study of the Pyrolysis of two Chinese Coals Under Pressure. *Fuel Vol. 76, No. 7* , pp. 639-644.

- Syred, C., Griffiths, A. J., Syred, N., Beedie, D., & James, D. A. (2006). Clean, Efficient System for Producing Charcoal, Heat and Power (CHaP). *Fuel*.
- Telles, P. C. (2007). *Vasos de Pressão - 2ª Edição*. LTC.
- Trugilho, P. F., & Silva, D. d. (2004). *Influência da Temperatura Final de Carbonização nas Características Físicas e Químicas do Carvão Vegetal de Jatobá*. Piracicaba: Scientia Agraria - v. 2 n. 27.
- Ushima, A. H. (Junho de 2009). (II Escola de Combustão) Minicurso Gaseificação: Princípios de Gaseificação. São José dos Campos, SP, Brasil.
- Vale, A. T., Abreu, V. L., Gonzalez, J. C., & Costa, A. F. (2002). Estimativa do Poder Calorífico Superior do Carvão Vegetal de Madeiras de Eucalipto em Função do Teor de Carbono Fixo e do Teor de Materiais Voláteis. *Brasil Florestal* , 47 - 52.
- Vale, A., Nogueira, M., & Silva, M. (1996). Rendimento da carbonização e qualidade do carvão vegetal de madeiras do cerrado em comparação ao *Eucalyptus grandis*. *Revista Árvore* , 93-99.
- Veiga, J. C. *Juntas Industriais - 5ª Edição*.
- Vélazquez, S. M., Coelho, S. T., & Jr, A. V. (1999). A Cogeração de Eletricidade no Setor de Papel e Celulose. XV - COBEM.
- Vidal, P. (1994). *Guide Biomasse Energie - 2ª Edição*. Canadá: I'IEPF.
- Vieira, J. D. (2013). *Resíduos de Maderia*. Acesso em 05 de Maio de 2013, disponível em CDT/UnB - Centro de Apoio ao Desenvolvimento: <http://www.sbrt.ibict.br/htm>
- Willard, H., Merrit Jr., L., & Dean, J. (1979). *Análise Instrumental - Segunda Edição*. Lisboa: Fundação Kalouste Goulbenkian.
- Winckler Colatto, I. V. (2011). *Projeto de Graduação 2 - Desenvolvimento de uma Termobalança Pressurizada para Ensaio de Carbonização de Madeira*. Brasília.

DADOS USADOS PARA A CALIBRAÇÃO DA CÉLULA DE CARGA

| Calibração Célula de Carga | | |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Massa Vazia Adquirida | 16 | |
| Aquisição | | |
| (Massa Adquirida) | (Massa Real Amostra) (g) | (Massa Adquirida - Massa Vazia) |
| 20 | 10 | 4 |
| 25 | 20 | 9 |
| 29 | 30 | 13 |
| 34 | 40 | 18 |
| 39 | 50 | 23 |
| 43 | 60 | 27 |
| 48 | 70 | 32 |
| 52 | 80 | 36 |
| 57 | 90 | 41 |
| 61 | 100 | 45 |
| 66 | 110 | 50 |
| 70 | 120 | 54 |
| 75 | 130 | 59 |
| 79 | 140 | 63 |
| 84 | 150 | 68 |
| 88 | 160 | 72 |
| 93 | 170 | 77 |
| 98 | 180 | 82 |
| 103 | 190 | 87 |
| 108 | 200 | 92 |
| 113 | 210 | 97 |
| 118 | 220 | 102 |
| 123 | 230 | 107 |
| 127 | 240 | 111 |
| 131 | 250 | 115 |
| 136 | 260 | 120 |
| 141 | 270 | 125 |
| 146 | 280 | 130 |
| 150 | 290 | 134 |
| 155 | 300 | 139 |
| 159 | 310 | 143 |
| 163 | 320 | 147 |
| 169 | 340 | 153 |
| 174 | 350 | 158 |
| 178 | 360 | 162 |
| 183 | 370 | 167 |
| 187 | 380 | 171 |

| | | |
|-----|-----|-----|
| 191 | 390 | 175 |
| 197 | 400 | 181 |
| 201 | 410 | 185 |
| 206 | 420 | 190 |
| 210 | 430 | 194 |
| 214 | 440 | 198 |
| 219 | 450 | 203 |
| 224 | 460 | 208 |
| 227 | 470 | 211 |
| 233 | 480 | 217 |
| 238 | 490 | 222 |
| 243 | 500 | 227 |
| 249 | 510 | 233 |
| 253 | 520 | 237 |
| 257 | 530 | 241 |
| 261 | 540 | 245 |
| 266 | 550 | 250 |
| 272 | 560 | 256 |
| 276 | 570 | 260 |
| 280 | 580 | 264 |
| 284 | 590 | 268 |
| 290 | 600 | 274 |
| 294 | 610 | 278 |
| 300 | 620 | 284 |
| 304 | 630 | 288 |
| 308 | 640 | 292 |
| 313 | 650 | 297 |
| 317 | 660 | 301 |
| 322 | 670 | 306 |
| 328 | 680 | 312 |
| 332 | 690 | 316 |
| 336 | 700 | 320 |
| 342 | 710 | 326 |
| 345 | 720 | 329 |
| 350 | 730 | 334 |
| 356 | 740 | 340 |
| 362 | 750 | 346 |
| 367 | 760 | 351 |
| 371 | 770 | 355 |
| 376 | 780 | 360 |
| 382 | 790 | 366 |
| 385 | 800 | 369 |
| 393 | 810 | 377 |
| 399 | 820 | 383 |
| 404 | 830 | 388 |
| 408 | 840 | 392 |

| | | |
|-----|------|-----|
| 411 | 850 | 395 |
| 417 | 860 | 401 |
| 426 | 870 | 410 |
| 432 | 880 | 416 |
| 438 | 890 | 422 |
| 442 | 900 | 426 |
| 451 | 910 | 435 |
| 452 | 920 | 436 |
| 455 | 930 | 439 |
| 450 | 940 | 434 |
| 459 | 950 | 443 |
| 463 | 960 | 447 |
| 468 | 970 | 452 |
| 471 | 980 | 455 |
| 475 | 990 | 459 |
| 479 | 1000 | 463 |

ENSAIO DE AQUISIÇÃO DE MASSA

| Perda de Água | | | |
|-----------------------|-------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Massa Vazia Adquirida | | 15 | |
| Aquisição | | | |
| Tempo | (Massa Adquirida) | (Massa Real Amostra) (g) | (Massa Adquirida - Massa Vazia) |
| 00:00:00 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:05 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:10 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:20 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:25 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:30 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:35 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:40 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:45 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:50 | 51 | 86 | 36 |
| 00:00:55 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:00 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:05 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:10 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:20 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:25 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:30 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:35 | 43 | 66 | 28 |

| | | | |
|----------|----|-----|----|
| 00:01:40 | 57 | 101 | 42 |
| 00:01:45 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:50 | 51 | 86 | 36 |
| 00:01:55 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:00 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:05 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:10 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:20 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:25 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:30 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:35 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:40 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:45 | 52 | 88 | 37 |
| 00:02:50 | 51 | 86 | 36 |
| 00:02:55 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:00 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:05 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:10 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:20 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:25 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:30 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:35 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:40 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:45 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:50 | 51 | 86 | 36 |
| 00:03:55 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:00 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:05 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:10 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:20 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:25 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:30 | 52 | 88 | 37 |
| 00:04:35 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:40 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:45 | 51 | 86 | 36 |
| 00:04:50 | 49 | 81 | 34 |
| 00:04:55 | 51 | 86 | 36 |
| 00:05:00 | 51 | 86 | 36 |
| 00:05:05 | 51 | 86 | 36 |
| 00:05:10 | 51 | 86 | 36 |
| 00:05:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:05:20 | 52 | 88 | 37 |
| 00:05:25 | 50 | 83 | 35 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:05:30 | 51 | 86 | 36 |
| 00:05:35 | 50 | 83 | 35 |
| 00:05:40 | 48 | 78 | 33 |
| 00:05:45 | 48 | 78 | 33 |
| 00:05:50 | 51 | 86 | 36 |
| 00:05:55 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:00 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:05 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:10 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:20 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:25 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:30 | 52 | 88 | 37 |
| 00:06:35 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:40 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:45 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:50 | 51 | 86 | 36 |
| 00:06:55 | 50 | 83 | 35 |
| 00:07:00 | 50 | 83 | 35 |
| 00:07:05 | 50 | 83 | 35 |
| 00:07:10 | 52 | 88 | 37 |
| 00:07:15 | 50 | 83 | 35 |
| 00:07:20 | 51 | 86 | 36 |
| 00:07:25 | 52 | 88 | 37 |
| 00:07:30 | 51 | 86 | 36 |
| 00:07:35 | 51 | 86 | 36 |
| 00:07:40 | 50 | 83 | 35 |
| 00:07:45 | 50 | 83 | 35 |
| 00:07:50 | 50 | 83 | 35 |
| 00:07:55 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:00 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:05 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:10 | 51 | 86 | 36 |
| 00:08:15 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:20 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:25 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:30 | 49 | 81 | 34 |
| 00:08:35 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:40 | 49 | 81 | 34 |
| 00:08:45 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:50 | 50 | 83 | 35 |
| 00:08:55 | 51 | 86 | 36 |
| 00:09:00 | 50 | 83 | 35 |
| 00:09:05 | 49 | 81 | 34 |
| 00:09:10 | 48 | 78 | 33 |
| 00:09:15 | 50 | 83 | 35 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:09:20 | 50 | 83 | 35 |
| 00:09:25 | 50 | 83 | 35 |
| 00:09:30 | 48 | 78 | 33 |
| 00:09:35 | 48 | 78 | 33 |
| 00:09:40 | 50 | 83 | 35 |
| 00:09:45 | 50 | 83 | 35 |
| 00:09:50 | 50 | 83 | 35 |
| 00:09:55 | 51 | 86 | 36 |
| 00:10:00 | 50 | 83 | 35 |
| 00:10:05 | 50 | 83 | 35 |
| 00:10:10 | 50 | 83 | 35 |
| 00:10:15 | 49 | 81 | 34 |
| 00:10:20 | 50 | 83 | 35 |
| 00:10:25 | 50 | 83 | 35 |
| 00:10:30 | 50 | 83 | 35 |
| 00:10:35 | 52 | 88 | 37 |
| 00:10:40 | 50 | 83 | 35 |
| 00:10:45 | 49 | 81 | 34 |
| 00:10:50 | 49 | 81 | 34 |
| 00:10:55 | 49 | 81 | 34 |
| 00:11:00 | 50 | 83 | 35 |
| 00:11:05 | 50 | 83 | 35 |
| 00:11:10 | 50 | 83 | 35 |
| 00:11:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:11:20 | 51 | 86 | 36 |
| 00:11:25 | 51 | 86 | 36 |
| 00:11:30 | 49 | 81 | 34 |
| 00:11:35 | 51 | 86 | 36 |
| 00:11:40 | 50 | 83 | 35 |
| 00:11:45 | 49 | 81 | 34 |
| 00:11:50 | 49 | 81 | 34 |
| 00:11:55 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:00 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:05 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:10 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:15 | 51 | 86 | 36 |
| 00:12:20 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:25 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:30 | 50 | 83 | 35 |
| 00:12:35 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:40 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:45 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:50 | 49 | 81 | 34 |
| 00:12:55 | 50 | 83 | 35 |
| 00:13:00 | 51 | 86 | 36 |
| 00:13:05 | 49 | 81 | 34 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:13:10 | 49 | 81 | 34 |
| 00:13:15 | 49 | 81 | 34 |
| 00:13:20 | 49 | 81 | 34 |
| 00:13:25 | 49 | 81 | 34 |
| 00:13:30 | 49 | 81 | 34 |
| 00:13:35 | 49 | 81 | 34 |
| 00:13:40 | 49 | 81 | 34 |
| 00:13:45 | 48 | 78 | 33 |
| 00:13:50 | 47 | 76 | 32 |
| 00:13:55 | 47 | 76 | 32 |
| 00:14:00 | 49 | 81 | 34 |
| 00:14:05 | 50 | 83 | 35 |
| 00:14:10 | 49 | 81 | 34 |
| 00:14:15 | 50 | 83 | 35 |
| 00:14:20 | 50 | 83 | 35 |
| 00:14:25 | 49 | 81 | 34 |
| 00:14:30 | 49 | 81 | 34 |
| 00:14:35 | 49 | 81 | 34 |
| 00:14:40 | 49 | 81 | 34 |
| 00:14:45 | 49 | 81 | 34 |
| 00:14:50 | 48 | 78 | 33 |
| 00:14:55 | 48 | 78 | 33 |
| 00:15:00 | 49 | 81 | 34 |
| 00:15:05 | 48 | 78 | 33 |
| 00:15:10 | 47 | 76 | 32 |
| 00:15:15 | 48 | 78 | 33 |
| 00:15:20 | 48 | 78 | 33 |
| 00:15:25 | 48 | 78 | 33 |
| 00:15:30 | 47 | 76 | 32 |
| 00:15:35 | 47 | 76 | 32 |
| 00:15:40 | 48 | 78 | 33 |
| 00:15:45 | 48 | 78 | 33 |
| 00:15:50 | 48 | 78 | 33 |
| 00:15:55 | 48 | 78 | 33 |
| 00:16:00 | 46 | 73 | 31 |
| 00:16:05 | 48 | 78 | 33 |
| 00:16:10 | 49 | 81 | 34 |
| 00:16:15 | 46 | 73 | 31 |
| 00:16:20 | 48 | 78 | 33 |
| 00:16:25 | 49 | 81 | 34 |
| 00:16:30 | 48 | 78 | 33 |
| 00:16:35 | 48 | 78 | 33 |
| 00:16:40 | 48 | 78 | 33 |
| 00:16:45 | 48 | 78 | 33 |
| 00:16:50 | 48 | 78 | 33 |
| 00:16:55 | 47 | 76 | 32 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:17:00 | 48 | 78 | 33 |
| 00:17:05 | 48 | 78 | 33 |
| 00:17:10 | 48 | 78 | 33 |
| 00:17:15 | 47 | 76 | 32 |
| 00:17:20 | 48 | 78 | 33 |
| 00:17:25 | 47 | 76 | 32 |
| 00:17:30 | 49 | 81 | 34 |
| 00:17:35 | 48 | 78 | 33 |
| 00:17:40 | 46 | 73 | 31 |
| 00:17:45 | 48 | 78 | 33 |
| 00:17:50 | 47 | 76 | 32 |
| 00:17:55 | 48 | 78 | 33 |
| 00:18:00 | 47 | 76 | 32 |
| 00:18:05 | 48 | 78 | 33 |
| 00:18:10 | 47 | 76 | 32 |
| 00:18:15 | 47 | 76 | 32 |
| 00:18:20 | 47 | 76 | 32 |
| 00:18:25 | 45 | 71 | 30 |
| 00:18:30 | 49 | 81 | 34 |
| 00:18:35 | 48 | 78 | 33 |
| 00:18:40 | 46 | 73 | 31 |
| 00:18:45 | 49 | 81 | 34 |
| 00:18:50 | 46 | 73 | 31 |
| 00:18:55 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:00 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:05 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:10 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:15 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:20 | 45 | 71 | 30 |
| 00:19:25 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:30 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:35 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:40 | 47 | 76 | 32 |
| 00:19:45 | 48 | 78 | 33 |
| 00:19:50 | 46 | 73 | 31 |
| 00:19:55 | 47 | 76 | 32 |
| 00:20:00 | 47 | 76 | 32 |
| 00:20:05 | 45 | 71 | 30 |
| 00:20:10 | 49 | 81 | 34 |
| 00:20:15 | 46 | 73 | 31 |
| 00:20:20 | 46 | 73 | 31 |
| 00:20:25 | 44 | 68 | 29 |
| 00:20:30 | 46 | 73 | 31 |
| 00:20:35 | 46 | 73 | 31 |
| 00:20:40 | 46 | 73 | 31 |
| 00:20:45 | 47 | 76 | 32 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:20:50 | 46 | 73 | 31 |
| 00:20:55 | 46 | 73 | 31 |
| 00:21:00 | 46 | 73 | 31 |
| 00:21:05 | 46 | 73 | 31 |
| 00:21:10 | 45 | 71 | 30 |
| 00:21:15 | 46 | 73 | 31 |
| 00:21:20 | 47 | 76 | 32 |
| 00:21:25 | 46 | 73 | 31 |
| 00:21:30 | 47 | 76 | 32 |
| 00:21:35 | 48 | 78 | 33 |
| 00:21:40 | 48 | 78 | 33 |
| 00:21:45 | 47 | 76 | 32 |
| 00:21:50 | 45 | 71 | 30 |
| 00:21:55 | 46 | 73 | 31 |
| 00:22:00 | 46 | 73 | 31 |
| 00:22:05 | 46 | 73 | 31 |
| 00:22:10 | 45 | 71 | 30 |
| 00:22:15 | 46 | 73 | 31 |
| 00:22:20 | 45 | 71 | 30 |
| 00:22:25 | 46 | 73 | 31 |
| 00:22:30 | 47 | 76 | 32 |
| 00:22:35 | 46 | 73 | 31 |
| 00:22:40 | 46 | 73 | 31 |
| 00:22:45 | 45 | 71 | 30 |
| 00:22:50 | 45 | 71 | 30 |
| 00:22:55 | 45 | 71 | 30 |
| 00:23:00 | 45 | 71 | 30 |
| 00:23:05 | 44 | 68 | 29 |
| 00:23:10 | 47 | 76 | 32 |
| 00:23:15 | 45 | 71 | 30 |
| 00:23:20 | 47 | 76 | 32 |
| 00:23:25 | 45 | 71 | 30 |
| 00:23:30 | 44 | 68 | 29 |
| 00:23:35 | 45 | 71 | 30 |
| 00:23:40 | 45 | 71 | 30 |
| 00:23:45 | 45 | 71 | 30 |
| 00:23:50 | 45 | 71 | 30 |
| 00:23:55 | 45 | 71 | 30 |
| 00:24:00 | 45 | 71 | 30 |
| 00:24:05 | 45 | 71 | 30 |
| 00:24:10 | 43 | 66 | 28 |
| 00:24:15 | 44 | 68 | 29 |
| 00:24:20 | 45 | 71 | 30 |
| 00:24:25 | 45 | 71 | 30 |
| 00:24:30 | 45 | 71 | 30 |
| 00:24:35 | 46 | 73 | 31 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:24:40 | 46 | 73 | 31 |
| 00:24:45 | 45 | 71 | 30 |
| 00:24:50 | 45 | 71 | 30 |
| 00:24:55 | 44 | 68 | 29 |
| 00:25:00 | 47 | 76 | 32 |
| 00:25:05 | 44 | 68 | 29 |
| 00:25:10 | 46 | 73 | 31 |
| 00:25:15 | 44 | 68 | 29 |
| 00:25:20 | 45 | 71 | 30 |
| 00:25:25 | 45 | 71 | 30 |
| 00:25:30 | 45 | 71 | 30 |
| 00:25:35 | 45 | 71 | 30 |
| 00:25:40 | 44 | 68 | 29 |
| 00:25:45 | 44 | 68 | 29 |
| 00:25:50 | 44 | 68 | 29 |
| 00:25:55 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:00 | 45 | 71 | 30 |
| 00:26:05 | 46 | 73 | 31 |
| 00:26:10 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:15 | 43 | 66 | 28 |
| 00:26:20 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:25 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:30 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:35 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:40 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:45 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:50 | 44 | 68 | 29 |
| 00:26:55 | 44 | 68 | 29 |
| 00:27:00 | 43 | 66 | 28 |
| 00:27:05 | 44 | 68 | 29 |
| 00:27:10 | 44 | 68 | 29 |
| 00:27:15 | 46 | 73 | 31 |
| 00:27:20 | 43 | 66 | 28 |
| 00:27:25 | 44 | 68 | 29 |
| 00:27:30 | 42 | 63 | 27 |
| 00:27:35 | 44 | 68 | 29 |
| 00:27:40 | 43 | 66 | 28 |
| 00:27:45 | 44 | 68 | 29 |
| 00:27:50 | 45 | 71 | 30 |
| 00:27:55 | 45 | 71 | 30 |
| 00:28:00 | 43 | 66 | 28 |
| 00:28:05 | 43 | 66 | 28 |
| 00:28:10 | 43 | 66 | 28 |
| 00:28:15 | 44 | 68 | 29 |
| 00:28:20 | 43 | 66 | 28 |
| 00:28:25 | 42 | 63 | 27 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:28:30 | 42 | 63 | 27 |
| 00:28:35 | 43 | 66 | 28 |
| 00:28:40 | 43 | 66 | 28 |
| 00:28:45 | 45 | 71 | 30 |
| 00:28:50 | 44 | 68 | 29 |
| 00:28:55 | 43 | 66 | 28 |
| 00:29:00 | 43 | 66 | 28 |
| 00:29:05 | 41 | 61 | 26 |
| 00:29:10 | 42 | 63 | 27 |
| 00:29:15 | 40 | 59 | 25 |
| 00:29:20 | 42 | 63 | 27 |
| 00:29:25 | 41 | 61 | 26 |
| 00:29:30 | 41 | 61 | 26 |
| 00:29:35 | 42 | 63 | 27 |
| 00:29:40 | 43 | 66 | 28 |
| 00:29:45 | 42 | 63 | 27 |
| 00:29:50 | 42 | 63 | 27 |
| 00:29:55 | 42 | 63 | 27 |
| 00:30:00 | 43 | 66 | 28 |
| 00:30:05 | 44 | 68 | 29 |
| 00:30:10 | 44 | 68 | 29 |
| 00:30:15 | 42 | 63 | 27 |
| 00:30:20 | 43 | 66 | 28 |
| 00:30:25 | 42 | 63 | 27 |
| 00:30:30 | 44 | 68 | 29 |
| 00:30:35 | 42 | 63 | 27 |
| 00:30:40 | 40 | 59 | 25 |
| 00:30:45 | 42 | 63 | 27 |
| 00:30:50 | 41 | 61 | 26 |
| 00:30:55 | 42 | 63 | 27 |
| 00:31:00 | 42 | 63 | 27 |
| 00:31:05 | 42 | 63 | 27 |
| 00:31:10 | 42 | 63 | 27 |
| 00:31:15 | 41 | 61 | 26 |
| 00:31:20 | 40 | 59 | 25 |
| 00:31:25 | 39 | 56 | 24 |
| 00:31:30 | 41 | 61 | 26 |
| 00:31:35 | 42 | 63 | 27 |
| 00:31:40 | 42 | 63 | 27 |
| 00:31:45 | 43 | 66 | 28 |
| 00:31:50 | 42 | 63 | 27 |
| 00:31:55 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:00 | 42 | 63 | 27 |
| 00:32:05 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:10 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:15 | 44 | 68 | 29 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:32:20 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:25 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:30 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:35 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:40 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:45 | 41 | 61 | 26 |
| 00:32:50 | 39 | 56 | 24 |
| 00:32:55 | 40 | 59 | 25 |
| 00:33:00 | 41 | 61 | 26 |
| 00:33:05 | 41 | 61 | 26 |
| 00:33:10 | 43 | 66 | 28 |
| 00:33:15 | 37 | 52 | 22 |
| 00:33:20 | 43 | 66 | 28 |
| 00:33:25 | 39 | 56 | 24 |
| 00:33:30 | 43 | 66 | 28 |
| 00:33:35 | 40 | 59 | 25 |
| 00:33:40 | 39 | 56 | 24 |
| 00:33:45 | 40 | 59 | 25 |
| 00:33:50 | 40 | 59 | 25 |
| 00:33:55 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:00 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:05 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:10 | 41 | 61 | 26 |
| 00:34:15 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:20 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:25 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:30 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:35 | 42 | 63 | 27 |
| 00:34:40 | 42 | 63 | 27 |
| 00:34:45 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:50 | 40 | 59 | 25 |
| 00:34:55 | 39 | 56 | 24 |
| 00:35:00 | 40 | 59 | 25 |
| 00:35:05 | 41 | 61 | 26 |
| 00:35:10 | 40 | 59 | 25 |
| 00:35:15 | 40 | 59 | 25 |
| 00:35:20 | 40 | 59 | 25 |
| 00:35:25 | 39 | 56 | 24 |
| 00:35:30 | 38 | 54 | 23 |
| 00:35:35 | 38 | 54 | 23 |
| 00:35:40 | 40 | 59 | 25 |
| 00:35:45 | 39 | 56 | 24 |
| 00:35:50 | 39 | 56 | 24 |
| 00:35:55 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:00 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:05 | 39 | 56 | 24 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:36:10 | 40 | 59 | 25 |
| 00:36:15 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:20 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:25 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:30 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:35 | 38 | 54 | 23 |
| 00:36:40 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:45 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:50 | 39 | 56 | 24 |
| 00:36:55 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:00 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:05 | 38 | 54 | 23 |
| 00:37:10 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:15 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:20 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:25 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:30 | 41 | 61 | 26 |
| 00:37:35 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:40 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:45 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:50 | 39 | 56 | 24 |
| 00:37:55 | 39 | 56 | 24 |
| 00:38:00 | 39 | 56 | 24 |
| 00:38:05 | 39 | 56 | 24 |
| 00:38:10 | 39 | 56 | 24 |
| 00:38:15 | 39 | 56 | 24 |
| 00:38:20 | 39 | 56 | 24 |
| 00:38:25 | 39 | 56 | 24 |
| 00:38:30 | 39 | 56 | 24 |
| 00:38:35 | 40 | 59 | 25 |
| 00:38:40 | 38 | 54 | 23 |
| 00:38:45 | 36 | 49 | 21 |
| 00:38:50 | 37 | 52 | 22 |
| 00:38:55 | 39 | 56 | 24 |
| 00:39:00 | 39 | 56 | 24 |
| 00:39:05 | 38 | 54 | 23 |
| 00:39:10 | 39 | 56 | 24 |
| 00:39:15 | 39 | 56 | 24 |
| 00:39:20 | 38 | 54 | 23 |
| 00:39:25 | 38 | 54 | 23 |
| 00:39:30 | 37 | 52 | 22 |
| 00:39:35 | 38 | 54 | 23 |
| 00:39:40 | 38 | 54 | 23 |
| 00:39:45 | 38 | 54 | 23 |
| 00:39:50 | 38 | 54 | 23 |
| 00:39:55 | 38 | 54 | 23 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:40:00 | 38 | 54 | 23 |
| 00:40:05 | 38 | 54 | 23 |
| 00:40:10 | 39 | 56 | 24 |
| 00:40:15 | 38 | 54 | 23 |
| 00:40:20 | 39 | 56 | 24 |
| 00:40:25 | 37 | 52 | 22 |
| 00:40:30 | 37 | 52 | 22 |
| 00:40:35 | 38 | 54 | 23 |
| 00:40:40 | 36 | 49 | 21 |
| 00:40:45 | 37 | 52 | 22 |
| 00:40:50 | 38 | 54 | 23 |
| 00:40:55 | 38 | 54 | 23 |
| 00:41:00 | 36 | 49 | 21 |
| 00:41:05 | 36 | 49 | 21 |
| 00:41:10 | 37 | 52 | 22 |
| 00:41:15 | 38 | 54 | 23 |
| 00:41:20 | 38 | 54 | 23 |
| 00:41:25 | 38 | 54 | 23 |
| 00:41:30 | 38 | 54 | 23 |
| 00:41:35 | 38 | 54 | 23 |
| 00:41:40 | 39 | 56 | 24 |
| 00:41:45 | 38 | 54 | 23 |
| 00:41:50 | 38 | 54 | 23 |
| 00:41:55 | 36 | 49 | 21 |
| 00:42:00 | 36 | 49 | 21 |
| 00:42:05 | 36 | 49 | 21 |
| 00:42:10 | 37 | 52 | 22 |
| 00:42:15 | 36 | 49 | 21 |
| 00:42:20 | 37 | 52 | 22 |
| 00:42:25 | 36 | 49 | 21 |
| 00:42:30 | 38 | 54 | 23 |
| 00:42:35 | 37 | 52 | 22 |
| 00:42:40 | 35 | 47 | 20 |
| 00:42:45 | 37 | 52 | 22 |
| 00:42:50 | 37 | 52 | 22 |
| 00:42:55 | 37 | 52 | 22 |
| 00:43:00 | 36 | 49 | 21 |
| 00:43:05 | 37 | 52 | 22 |
| 00:43:10 | 37 | 52 | 22 |
| 00:43:15 | 37 | 52 | 22 |
| 00:43:20 | 37 | 52 | 22 |
| 00:43:25 | 37 | 52 | 22 |
| 00:43:30 | 37 | 52 | 22 |
| 00:43:35 | 39 | 56 | 24 |
| 00:43:40 | 39 | 56 | 24 |
| 00:43:45 | 40 | 59 | 25 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:43:50 | 35 | 47 | 20 |
| 00:43:55 | 37 | 52 | 22 |
| 00:44:00 | 36 | 49 | 21 |
| 00:44:05 | 35 | 47 | 20 |
| 00:44:10 | 37 | 52 | 22 |
| 00:44:15 | 36 | 49 | 21 |
| 00:44:20 | 36 | 49 | 21 |
| 00:44:25 | 36 | 49 | 21 |
| 00:44:30 | 35 | 47 | 20 |
| 00:44:35 | 36 | 49 | 21 |
| 00:44:40 | 36 | 49 | 21 |
| 00:44:45 | 37 | 52 | 22 |
| 00:44:50 | 36 | 49 | 21 |
| 00:44:55 | 36 | 49 | 21 |
| 00:45:00 | 35 | 47 | 20 |
| 00:45:05 | 37 | 52 | 22 |
| 00:45:10 | 36 | 49 | 21 |
| 00:45:15 | 36 | 49 | 21 |
| 00:45:20 | 36 | 49 | 21 |
| 00:45:25 | 35 | 47 | 20 |
| 00:45:30 | 38 | 54 | 23 |
| 00:45:35 | 34 | 44 | 19 |
| 00:45:40 | 34 | 44 | 19 |
| 00:45:45 | 34 | 44 | 19 |
| 00:45:50 | 36 | 49 | 21 |
| 00:45:55 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:00 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:05 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:10 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:15 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:20 | 35 | 47 | 20 |
| 00:46:25 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:30 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:35 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:40 | 36 | 49 | 21 |
| 00:46:45 | 35 | 47 | 20 |
| 00:46:50 | 33 | 42 | 18 |
| 00:46:55 | 35 | 47 | 20 |
| 00:47:00 | 36 | 49 | 21 |
| 00:47:05 | 36 | 49 | 21 |
| 00:47:10 | 35 | 47 | 20 |
| 00:47:15 | 37 | 52 | 22 |
| 00:47:20 | 35 | 47 | 20 |
| 00:47:25 | 35 | 47 | 20 |
| 00:47:30 | 37 | 52 | 22 |
| 00:47:35 | 37 | 52 | 22 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:47:40 | 35 | 47 | 20 |
| 00:47:45 | 35 | 47 | 20 |
| 00:47:50 | 35 | 47 | 20 |
| 00:47:55 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:00 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:05 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:10 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:15 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:20 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:25 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:30 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:35 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:40 | 34 | 44 | 19 |
| 00:48:45 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:50 | 35 | 47 | 20 |
| 00:48:55 | 36 | 49 | 21 |
| 00:49:00 | 35 | 47 | 20 |
| 00:49:05 | 35 | 47 | 20 |
| 00:49:10 | 32 | 40 | 17 |
| 00:49:15 | 36 | 49 | 21 |
| 00:49:20 | 33 | 42 | 18 |
| 00:49:25 | 35 | 47 | 20 |
| 00:49:30 | 34 | 44 | 19 |
| 00:49:35 | 35 | 47 | 20 |
| 00:49:40 | 35 | 47 | 20 |
| 00:49:45 | 33 | 42 | 18 |
| 00:49:50 | 34 | 44 | 19 |
| 00:49:55 | 34 | 44 | 19 |
| 00:50:00 | 34 | 44 | 19 |
| 00:50:05 | 33 | 42 | 18 |
| 00:50:10 | 35 | 47 | 20 |
| 00:50:15 | 36 | 49 | 21 |
| 00:50:20 | 35 | 47 | 20 |
| 00:50:25 | 33 | 42 | 18 |
| 00:50:30 | 32 | 40 | 17 |
| 00:50:35 | 34 | 44 | 19 |
| 00:50:40 | 34 | 44 | 19 |
| 00:50:45 | 34 | 44 | 19 |
| 00:50:50 | 34 | 44 | 19 |
| 00:50:55 | 34 | 44 | 19 |
| 00:51:00 | 36 | 49 | 21 |
| 00:51:05 | 34 | 44 | 19 |
| 00:51:10 | 37 | 52 | 22 |
| 00:51:15 | 34 | 44 | 19 |
| 00:51:20 | 35 | 47 | 20 |
| 00:51:25 | 36 | 49 | 21 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:51:30 | 33 | 42 | 18 |
| 00:51:35 | 36 | 49 | 21 |
| 00:51:40 | 37 | 52 | 22 |
| 00:51:45 | 33 | 42 | 18 |
| 00:51:50 | 34 | 44 | 19 |
| 00:51:55 | 34 | 44 | 19 |
| 00:52:00 | 33 | 42 | 18 |
| 00:52:05 | 31 | 37 | 16 |
| 00:52:10 | 34 | 44 | 19 |
| 00:52:15 | 31 | 37 | 16 |
| 00:52:20 | 33 | 42 | 18 |
| 00:52:25 | 33 | 42 | 18 |
| 00:52:30 | 33 | 42 | 18 |
| 00:52:35 | 33 | 42 | 18 |
| 00:52:40 | 33 | 42 | 18 |
| 00:52:45 | 33 | 42 | 18 |
| 00:52:50 | 33 | 42 | 18 |
| 00:52:55 | 33 | 42 | 18 |
| 00:53:00 | 33 | 42 | 18 |
| 00:53:05 | 33 | 42 | 18 |
| 00:53:10 | 33 | 42 | 18 |
| 00:53:15 | 34 | 44 | 19 |
| 00:53:20 | 35 | 47 | 20 |
| 00:53:25 | 33 | 42 | 18 |
| 00:53:30 | 31 | 37 | 16 |
| 00:53:35 | 33 | 42 | 18 |
| 00:53:40 | 33 | 42 | 18 |
| 00:53:45 | 35 | 47 | 20 |
| 00:53:50 | 33 | 42 | 18 |
| 00:53:55 | 33 | 42 | 18 |
| 00:54:00 | 33 | 42 | 18 |
| 00:54:05 | 32 | 40 | 17 |
| 00:54:10 | 32 | 40 | 17 |
| 00:54:15 | 32 | 40 | 17 |
| 00:54:20 | 32 | 40 | 17 |
| 00:54:25 | 33 | 42 | 18 |
| 00:54:30 | 32 | 40 | 17 |
| 00:54:35 | 32 | 40 | 17 |
| 00:54:40 | 32 | 40 | 17 |
| 00:54:45 | 32 | 40 | 17 |
| 00:54:50 | 30 | 35 | 15 |
| 00:54:55 | 32 | 40 | 17 |
| 00:55:00 | 33 | 42 | 18 |
| 00:55:05 | 32 | 40 | 17 |
| 00:55:10 | 34 | 44 | 19 |
| 00:55:15 | 33 | 42 | 18 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:55:20 | 32 | 40 | 17 |
| 00:55:25 | 33 | 42 | 18 |
| 00:55:30 | 32 | 40 | 17 |
| 00:55:35 | 32 | 40 | 17 |
| 00:55:40 | 32 | 40 | 17 |
| 00:55:45 | 32 | 40 | 17 |
| 00:55:50 | 32 | 40 | 17 |
| 00:55:55 | 32 | 40 | 17 |
| 00:56:00 | 32 | 40 | 17 |
| 00:56:05 | 31 | 37 | 16 |
| 00:56:10 | 30 | 35 | 15 |
| 00:56:15 | 32 | 40 | 17 |
| 00:56:20 | 30 | 35 | 15 |
| 00:56:25 | 34 | 44 | 19 |
| 00:56:30 | 32 | 40 | 17 |
| 00:56:35 | 31 | 37 | 16 |
| 00:56:40 | 32 | 40 | 17 |
| 00:56:45 | 31 | 37 | 16 |
| 00:56:50 | 33 | 42 | 18 |
| 00:56:55 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:00 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:05 | 32 | 40 | 17 |
| 00:57:10 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:15 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:20 | 30 | 35 | 15 |
| 00:57:25 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:30 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:35 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:40 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:45 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:50 | 31 | 37 | 16 |
| 00:57:55 | 32 | 40 | 17 |
| 00:58:00 | 33 | 42 | 18 |
| 00:58:05 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:10 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:15 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:20 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:25 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:30 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:35 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:40 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:45 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:50 | 31 | 37 | 16 |
| 00:58:55 | 32 | 40 | 17 |
| 00:59:00 | 30 | 35 | 15 |
| 00:59:05 | 32 | 40 | 17 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 00:59:10 | 30 | 35 | 15 |
| 00:59:15 | 31 | 37 | 16 |
| 00:59:20 | 31 | 37 | 16 |
| 00:59:25 | 31 | 37 | 16 |
| 00:59:30 | 30 | 35 | 15 |
| 00:59:35 | 30 | 35 | 15 |
| 00:59:40 | 30 | 35 | 15 |
| 00:59:45 | 31 | 37 | 16 |
| 00:59:50 | 30 | 35 | 15 |
| 00:59:55 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:00 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:05 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:10 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:15 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:20 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:25 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:30 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:35 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:40 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:45 | 30 | 35 | 15 |
| 01:00:50 | 28 | 30 | 13 |
| 01:00:55 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:00 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:05 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:10 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:15 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:20 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:25 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:30 | 28 | 30 | 13 |
| 01:01:35 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:40 | 31 | 37 | 16 |
| 01:01:45 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:50 | 30 | 35 | 15 |
| 01:01:55 | 31 | 37 | 16 |
| 01:02:00 | 31 | 37 | 16 |
| 01:02:05 | 30 | 35 | 15 |
| 01:02:10 | 30 | 35 | 15 |
| 01:02:15 | 30 | 35 | 15 |
| 01:02:20 | 30 | 35 | 15 |
| 01:02:25 | 31 | 37 | 16 |
| 01:02:30 | 30 | 35 | 15 |
| 01:02:35 | 29 | 32 | 14 |
| 01:02:40 | 30 | 35 | 15 |
| 01:02:45 | 30 | 35 | 15 |
| 01:02:50 | 29 | 32 | 14 |
| 01:02:55 | 29 | 32 | 14 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 01:03:00 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:05 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:10 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:15 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:20 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:25 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:30 | 31 | 37 | 16 |
| 01:03:35 | 30 | 35 | 15 |
| 01:03:40 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:45 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:50 | 29 | 32 | 14 |
| 01:03:55 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:00 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:05 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:10 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:15 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:20 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:25 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:30 | 28 | 30 | 13 |
| 01:04:35 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:40 | 28 | 30 | 13 |
| 01:04:45 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:50 | 29 | 32 | 14 |
| 01:04:55 | 29 | 32 | 14 |
| 01:05:00 | 28 | 30 | 13 |
| 01:05:05 | 28 | 30 | 13 |
| 01:05:10 | 28 | 30 | 13 |
| 01:05:15 | 28 | 30 | 13 |
| 01:05:20 | 26 | 25 | 11 |
| 01:05:25 | 28 | 30 | 13 |
| 01:05:30 | 28 | 30 | 13 |
| 01:05:35 | 29 | 32 | 14 |
| 01:05:40 | 28 | 30 | 13 |
| 01:05:45 | 28 | 30 | 13 |
| 01:05:50 | 27 | 27 | 12 |
| 01:05:55 | 28 | 30 | 13 |
| 01:06:00 | 29 | 32 | 14 |
| 01:06:05 | 28 | 30 | 13 |
| 01:06:10 | 28 | 30 | 13 |
| 01:06:15 | 28 | 30 | 13 |
| 01:06:20 | 27 | 27 | 12 |
| 01:06:25 | 27 | 27 | 12 |
| 01:06:30 | 28 | 30 | 13 |
| 01:06:35 | 28 | 30 | 13 |
| 01:06:40 | 28 | 30 | 13 |
| 01:06:45 | 28 | 30 | 13 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 01:06:50 | 28 | 30 | 13 |
| 01:06:55 | 28 | 30 | 13 |
| 01:07:00 | 28 | 30 | 13 |
| 01:07:05 | 28 | 30 | 13 |
| 01:07:10 | 28 | 30 | 13 |
| 01:07:15 | 27 | 27 | 12 |
| 01:07:20 | 28 | 30 | 13 |
| 01:07:25 | 28 | 30 | 13 |
| 01:07:30 | 27 | 27 | 12 |
| 01:07:35 | 28 | 30 | 13 |
| 01:07:40 | 27 | 27 | 12 |
| 01:07:45 | 26 | 25 | 11 |
| 01:07:50 | 28 | 30 | 13 |
| 01:07:55 | 28 | 30 | 13 |
| 01:08:00 | 26 | 25 | 11 |
| 01:08:05 | 27 | 27 | 12 |
| 01:08:10 | 26 | 25 | 11 |
| 01:08:15 | 26 | 25 | 11 |
| 01:08:20 | 27 | 27 | 12 |
| 01:08:25 | 27 | 27 | 12 |
| 01:08:30 | 28 | 30 | 13 |
| 01:08:35 | 27 | 27 | 12 |
| 01:08:40 | 27 | 27 | 12 |
| 01:08:45 | 27 | 27 | 12 |
| 01:08:50 | 27 | 27 | 12 |
| 01:08:55 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:00 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:05 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:10 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:15 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:20 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:25 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:30 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:35 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:40 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:45 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:50 | 27 | 27 | 12 |
| 01:09:55 | 29 | 32 | 14 |
| 01:10:00 | 26 | 25 | 11 |
| 01:10:05 | 27 | 27 | 12 |
| 01:10:10 | 26 | 25 | 11 |
| 01:10:15 | 28 | 30 | 13 |
| 01:10:20 | 27 | 27 | 12 |
| 01:10:25 | 27 | 27 | 12 |
| 01:10:30 | 27 | 27 | 12 |
| 01:10:35 | 25 | 22 | 10 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 01:10:40 | 26 | 25 | 11 |
| 01:10:45 | 27 | 27 | 12 |
| 01:10:50 | 27 | 27 | 12 |
| 01:10:55 | 27 | 27 | 12 |
| 01:11:00 | 26 | 25 | 11 |
| 01:11:05 | 28 | 30 | 13 |
| 01:11:10 | 28 | 30 | 13 |
| 01:11:15 | 28 | 30 | 13 |
| 01:11:20 | 26 | 25 | 11 |
| 01:11:25 | 27 | 27 | 12 |
| 01:11:30 | 27 | 27 | 12 |
| 01:11:35 | 27 | 27 | 12 |
| 01:11:40 | 26 | 25 | 11 |
| 01:11:45 | 26 | 25 | 11 |
| 01:11:50 | 26 | 25 | 11 |
| 01:11:55 | 26 | 25 | 11 |
| 01:12:00 | 26 | 25 | 11 |
| 01:12:05 | 25 | 22 | 10 |
| 01:12:10 | 27 | 27 | 12 |
| 01:12:15 | 26 | 25 | 11 |
| 01:12:20 | 26 | 25 | 11 |
| 01:12:25 | 26 | 25 | 11 |
| 01:12:30 | 25 | 22 | 10 |
| 01:12:35 | 26 | 25 | 11 |
| 01:12:40 | 26 | 25 | 11 |
| 01:12:45 | 26 | 25 | 11 |
| 01:12:50 | 24 | 20 | 9 |
| 01:12:55 | 26 | 25 | 11 |
| 01:13:00 | 25 | 22 | 10 |
| 01:13:05 | 25 | 22 | 10 |
| 01:13:10 | 25 | 22 | 10 |
| 01:13:15 | 24 | 20 | 9 |
| 01:13:20 | 26 | 25 | 11 |
| 01:13:25 | 26 | 25 | 11 |
| 01:13:30 | 25 | 22 | 10 |
| 01:13:35 | 25 | 22 | 10 |
| 01:13:40 | 25 | 22 | 10 |
| 01:13:45 | 25 | 22 | 10 |
| 01:13:50 | 25 | 22 | 10 |
| 01:13:55 | 25 | 22 | 10 |
| 01:14:00 | 25 | 22 | 10 |
| 01:14:05 | 25 | 22 | 10 |
| 01:14:10 | 25 | 22 | 10 |
| 01:14:15 | 24 | 20 | 9 |
| 01:14:20 | 27 | 27 | 12 |
| 01:14:25 | 26 | 25 | 11 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 01:14:30 | 25 | 22 | 10 |
| 01:14:35 | 27 | 27 | 12 |
| 01:14:40 | 27 | 27 | 12 |
| 01:14:45 | 25 | 22 | 10 |
| 01:14:50 | 25 | 22 | 10 |
| 01:14:55 | 25 | 22 | 10 |
| 01:15:00 | 25 | 22 | 10 |
| 01:15:05 | 25 | 22 | 10 |
| 01:15:10 | 23 | 17 | 8 |
| 01:15:15 | 27 | 27 | 12 |
| 01:15:20 | 25 | 22 | 10 |
| 01:15:25 | 24 | 20 | 9 |
| 01:15:30 | 25 | 22 | 10 |
| 01:15:35 | 24 | 20 | 9 |
| 01:15:40 | 25 | 22 | 10 |
| 01:15:45 | 25 | 22 | 10 |
| 01:15:50 | 25 | 22 | 10 |
| 01:15:55 | 25 | 22 | 10 |
| 01:16:00 | 24 | 20 | 9 |
| 01:16:05 | 24 | 20 | 9 |
| 01:16:10 | 24 | 20 | 9 |
| 01:16:15 | 24 | 20 | 9 |
| 01:16:20 | 25 | 22 | 10 |
| 01:16:25 | 24 | 20 | 9 |
| 01:16:30 | 24 | 20 | 9 |
| 01:16:35 | 24 | 20 | 9 |
| 01:16:40 | 25 | 22 | 10 |
| 01:16:45 | 26 | 25 | 11 |
| 01:16:50 | 24 | 20 | 9 |
| 01:16:55 | 24 | 20 | 9 |
| 01:17:00 | 25 | 22 | 10 |
| 01:17:05 | 26 | 25 | 11 |
| 01:17:10 | 24 | 20 | 9 |
| 01:17:15 | 24 | 20 | 9 |
| 01:17:20 | 26 | 25 | 11 |
| 01:17:25 | 22 | 15 | 7 |
| 01:17:30 | 22 | 15 | 7 |
| 01:17:35 | 24 | 20 | 9 |
| 01:17:40 | 25 | 22 | 10 |
| 01:17:45 | 24 | 20 | 9 |
| 01:17:50 | 23 | 17 | 8 |
| 01:17:55 | 24 | 20 | 9 |
| 01:18:00 | 24 | 20 | 9 |
| 01:18:05 | 24 | 20 | 9 |
| 01:18:10 | 24 | 20 | 9 |
| 01:18:15 | 24 | 20 | 9 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 01:18:20 | 24 | 20 | 9 |
| 01:18:25 | 24 | 20 | 9 |
| 01:18:30 | 23 | 17 | 8 |
| 01:18:35 | 24 | 20 | 9 |
| 01:18:40 | 23 | 17 | 8 |
| 01:18:45 | 22 | 15 | 7 |
| 01:18:50 | 23 | 17 | 8 |
| 01:18:55 | 24 | 20 | 9 |
| 01:19:00 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:05 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:10 | 24 | 20 | 9 |
| 01:19:15 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:20 | 25 | 22 | 10 |
| 01:19:25 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:30 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:35 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:40 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:45 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:50 | 23 | 17 | 8 |
| 01:19:55 | 24 | 20 | 9 |
| 01:20:00 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:05 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:10 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:15 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:20 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:25 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:30 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:35 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:40 | 24 | 20 | 9 |
| 01:20:45 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:50 | 23 | 17 | 8 |
| 01:20:55 | 23 | 17 | 8 |
| 01:21:00 | 23 | 17 | 8 |
| 01:21:05 | 23 | 17 | 8 |
| 01:21:10 | 23 | 17 | 8 |
| 01:21:15 | 22 | 15 | 7 |
| 01:21:20 | 22 | 15 | 7 |
| 01:21:25 | 22 | 15 | 7 |
| 01:21:30 | 23 | 17 | 8 |
| 01:21:35 | 23 | 17 | 8 |
| 01:21:40 | 24 | 20 | 9 |
| 01:21:45 | 23 | 17 | 8 |
| 01:21:50 | 20 | 9 | 5 |
| 01:21:55 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:00 | 23 | 17 | 8 |
| 01:22:05 | 22 | 15 | 7 |

| | | | |
|----------|----|----|----|
| 01:22:10 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:15 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:20 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:25 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:30 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:35 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:40 | 24 | 20 | 9 |
| 01:22:45 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:50 | 22 | 15 | 7 |
| 01:22:55 | 24 | 20 | 9 |
| 01:23:00 | 22 | 15 | 7 |
| 01:23:05 | 23 | 17 | 8 |
| 01:23:10 | 22 | 15 | 7 |
| 01:23:15 | 23 | 17 | 8 |
| 01:23:20 | 22 | 15 | 7 |
| 01:23:25 | 22 | 15 | 7 |
| 01:23:30 | 22 | 15 | 7 |
| 01:23:35 | 22 | 15 | 7 |
| 01:23:40 | 25 | 22 | 10 |
| 01:23:45 | 23 | 17 | 8 |
| 01:23:50 | 22 | 15 | 7 |
| 01:23:55 | 22 | 15 | 7 |
| 01:24:00 | 22 | 15 | 7 |
| 01:24:05 | 22 | 15 | 7 |
| 01:24:10 | 22 | 15 | 7 |
| 01:24:15 | 22 | 15 | 7 |
| 01:24:20 | 22 | 15 | 7 |
| 01:24:25 | 20 | 9 | 5 |
| 01:24:30 | 21 | 12 | 6 |
| 01:24:35 | 21 | 12 | 6 |
| 01:24:40 | 21 | 12 | 6 |
| 01:24:45 | 24 | 20 | 9 |
| 01:24:50 | 23 | 17 | 8 |
| 01:24:55 | 21 | 12 | 6 |
| 01:25:00 | 22 | 15 | 7 |
| 01:25:05 | 22 | 15 | 7 |
| 01:25:10 | 21 | 12 | 6 |
| 01:25:15 | 21 | 12 | 6 |
| 01:25:20 | 21 | 12 | 6 |
| 01:25:25 | 21 | 12 | 6 |
| 01:25:30 | 21 | 12 | 6 |
| 01:25:35 | 19 | 7 | 4 |
| 01:25:40 | 21 | 12 | 6 |
| 01:25:45 | 19 | 7 | 4 |
| 01:25:50 | 19 | 7 | 4 |
| 01:25:55 | 21 | 12 | 6 |

| | | | |
|----------|----|----|---|
| 01:26:00 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:05 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:10 | 23 | 17 | 8 |
| 01:26:15 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:20 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:25 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:30 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:35 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:40 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:45 | 21 | 12 | 6 |
| 01:26:50 | 19 | 7 | 4 |
| 01:26:55 | 20 | 9 | 5 |
| 01:27:00 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:05 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:10 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:15 | 22 | 15 | 7 |
| 01:27:20 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:25 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:30 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:35 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:40 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:45 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:50 | 21 | 12 | 6 |
| 01:27:55 | 19 | 7 | 4 |
| 01:28:00 | 20 | 9 | 5 |
| 01:28:05 | 21 | 12 | 6 |
| 01:28:10 | 21 | 12 | 6 |
| 01:28:15 | 22 | 15 | 7 |
| 01:28:20 | 20 | 9 | 5 |
| 01:28:25 | 19 | 7 | 4 |
| 01:28:30 | 20 | 9 | 5 |
| 01:28:35 | 21 | 12 | 6 |
| 01:28:40 | 20 | 9 | 5 |
| 01:28:45 | 20 | 9 | 5 |
| 01:28:50 | 20 | 9 | 5 |
| 01:28:55 | 20 | 9 | 5 |
| 01:29:00 | 20 | 9 | 5 |
| 01:29:05 | 20 | 9 | 5 |
| 01:29:10 | 20 | 9 | 5 |
| 01:29:15 | 20 | 9 | 5 |
| 01:29:20 | 20 | 9 | 5 |
| 01:29:25 | 21 | 12 | 6 |
| 01:29:30 | 19 | 7 | 4 |
| 01:29:35 | 21 | 12 | 6 |
| 01:29:40 | 20 | 9 | 5 |
| 01:29:45 | 20 | 9 | 5 |

| | | | |
|----------|----|----|---|
| 01:29:50 | 20 | 9 | 5 |
| 01:29:55 | 20 | 9 | 5 |
| 01:30:00 | 20 | 9 | 5 |
| 01:30:05 | 20 | 9 | 5 |
| 01:30:10 | 20 | 9 | 5 |
| 01:30:15 | 20 | 9 | 5 |
| 01:30:20 | 20 | 9 | 5 |
| 01:30:25 | 19 | 7 | 4 |
| 01:30:30 | 19 | 7 | 4 |
| 01:30:35 | 19 | 7 | 4 |
| 01:30:40 | 19 | 7 | 4 |
| 01:30:45 | 18 | 4 | 3 |
| 01:30:50 | 20 | 9 | 5 |
| 01:30:55 | 19 | 7 | 4 |
| 01:31:00 | 19 | 7 | 4 |
| 01:31:05 | 17 | 1 | 2 |
| 01:31:10 | 18 | 4 | 3 |
| 01:31:15 | 18 | 4 | 3 |
| 01:31:20 | 20 | 9 | 5 |
| 01:31:25 | 21 | 12 | 6 |
| 01:31:30 | 19 | 7 | 4 |
| 01:31:35 | 20 | 9 | 5 |
| 01:31:40 | 19 | 7 | 4 |
| 01:31:45 | 19 | 7 | 4 |
| 01:31:50 | 19 | 7 | 4 |
| 01:31:55 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:00 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:05 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:10 | 18 | 4 | 3 |
| 01:32:15 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:20 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:25 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:30 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:35 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:40 | 20 | 9 | 5 |
| 01:32:45 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:50 | 19 | 7 | 4 |
| 01:32:55 | 19 | 7 | 4 |
| 01:33:00 | 19 | 7 | 4 |
| 01:33:05 | 19 | 7 | 4 |
| 01:33:10 | 18 | 4 | 3 |
| 01:33:15 | 18 | 4 | 3 |
| 01:33:20 | 21 | 12 | 6 |
| 01:33:25 | 19 | 7 | 4 |
| 01:33:30 | 19 | 7 | 4 |
| 01:33:35 | 19 | 7 | 4 |

| | | | |
|----------|----|----|---|
| 01:33:40 | 19 | 7 | 4 |
| 01:33:45 | 19 | 7 | 4 |
| 01:33:50 | 19 | 7 | 4 |
| 01:33:55 | 18 | 4 | 3 |
| 01:34:00 | 19 | 7 | 4 |
| 01:34:05 | 18 | 4 | 3 |
| 01:34:10 | 18 | 4 | 3 |
| 01:34:15 | 19 | 7 | 4 |
| 01:34:20 | 19 | 7 | 4 |
| 01:34:25 | 18 | 4 | 3 |
| 01:34:30 | 19 | 7 | 4 |
| 01:34:35 | 18 | 4 | 3 |
| 01:34:40 | 18 | 4 | 3 |
| 01:34:45 | 18 | 4 | 3 |
| 01:34:50 | 16 | -2 | 1 |
| 01:34:55 | 17 | 1 | 2 |
| 01:35:00 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:05 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:10 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:15 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:20 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:25 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:30 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:35 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:40 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:45 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:50 | 18 | 4 | 3 |
| 01:35:55 | 18 | 4 | 3 |
| 01:36:00 | 18 | 4 | 3 |
| 01:36:05 | 17 | 1 | 2 |
| 01:36:10 | 16 | -2 | 1 |
| 01:36:15 | 18 | 4 | 3 |
| 01:36:20 | 19 | 7 | 4 |
| 01:36:25 | 18 | 4 | 3 |
| 01:36:30 | 17 | 1 | 2 |
| 01:36:35 | 17 | 1 | 2 |
| 01:36:40 | 18 | 4 | 3 |
| 01:36:45 | 18 | 4 | 3 |
| 01:36:50 | 17 | 1 | 2 |
| 01:36:55 | 17 | 1 | 2 |
| 01:37:00 | 19 | 7 | 4 |
| 01:37:05 | 20 | 9 | 5 |
| 01:37:10 | 18 | 4 | 3 |
| 01:37:15 | 17 | 1 | 2 |
| 01:37:20 | 17 | 1 | 2 |
| 01:37:25 | 17 | 1 | 2 |

| | | | |
|----------|----|----|---|
| 01:37:30 | 17 | 1 | 2 |
| 01:37:35 | 17 | 1 | 2 |
| 01:37:40 | 17 | 1 | 2 |
| 01:37:45 | 17 | 1 | 2 |
| 01:37:50 | 17 | 1 | 2 |
| 01:37:55 | 18 | 4 | 3 |
| 01:38:00 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:05 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:10 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:15 | 15 | -5 | 0 |
| 01:38:20 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:25 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:30 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:35 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:40 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:45 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:50 | 17 | 1 | 2 |
| 01:38:55 | 17 | 1 | 2 |
| 01:39:00 | 16 | -2 | 1 |
| 01:39:05 | 17 | 1 | 2 |
| 01:39:10 | 17 | 1 | 2 |
| 01:39:15 | 17 | 1 | 2 |
| 01:39:20 | 16 | -2 | 1 |
| 01:39:25 | 15 | -5 | 0 |
| 01:39:30 | 16 | -2 | 1 |
| 01:39:35 | 17 | 1 | 2 |
| 01:39:40 | 17 | 1 | 2 |
| 01:39:45 | 17 | 1 | 2 |
| 01:39:50 | 15 | -5 | 0 |
| 01:39:55 | 15 | -5 | 0 |
| 01:40:00 | 17 | 1 | 2 |
| 01:40:05 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:10 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:15 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:20 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:25 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:30 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:35 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:40 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:45 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:50 | 16 | -2 | 1 |
| 01:40:55 | 16 | -2 | 1 |
| 01:41:00 | 16 | -2 | 1 |
| 01:41:05 | 17 | 1 | 2 |
| 01:41:10 | 16 | -2 | 1 |
| 01:41:15 | 16 | -2 | 1 |

| | | | |
|----------|----|-----|----|
| 01:41:20 | 17 | 1 | 2 |
| 01:41:25 | 16 | -2 | 1 |
| 01:41:30 | 15 | -5 | 0 |
| 01:41:35 | 17 | 1 | 2 |
| 01:41:40 | 17 | 1 | 2 |
| 01:41:45 | 16 | -2 | 1 |
| 01:41:50 | 15 | -5 | 0 |
| 01:41:55 | 16 | -2 | 1 |
| 01:42:00 | 15 | -5 | 0 |
| 01:42:05 | 16 | -2 | 1 |
| 01:42:10 | 15 | -5 | 0 |
| 01:42:15 | 16 | -2 | 1 |
| 01:42:20 | 18 | 4 | 3 |
| 01:42:25 | 15 | -5 | 0 |
| 01:42:30 | 15 | -5 | 0 |
| 01:42:35 | 16 | -2 | 1 |
| 01:42:40 | 16 | -2 | 1 |
| 01:42:45 | 15 | -5 | 0 |
| 01:42:50 | 14 | -7 | -1 |
| 01:42:55 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:00 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:05 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:10 | 17 | 1 | 2 |
| 01:43:15 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:20 | 16 | -2 | 1 |
| 01:43:25 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:30 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:35 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:40 | 18 | 4 | 3 |
| 01:43:45 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:50 | 15 | -5 | 0 |
| 01:43:55 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:00 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:05 | 16 | -2 | 1 |
| 01:44:10 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:15 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:20 | 13 | -10 | -2 |
| 01:44:25 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:30 | 16 | -2 | 1 |
| 01:44:35 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:40 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:45 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:50 | 15 | -5 | 0 |
| 01:44:55 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:00 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:05 | 15 | -5 | 0 |

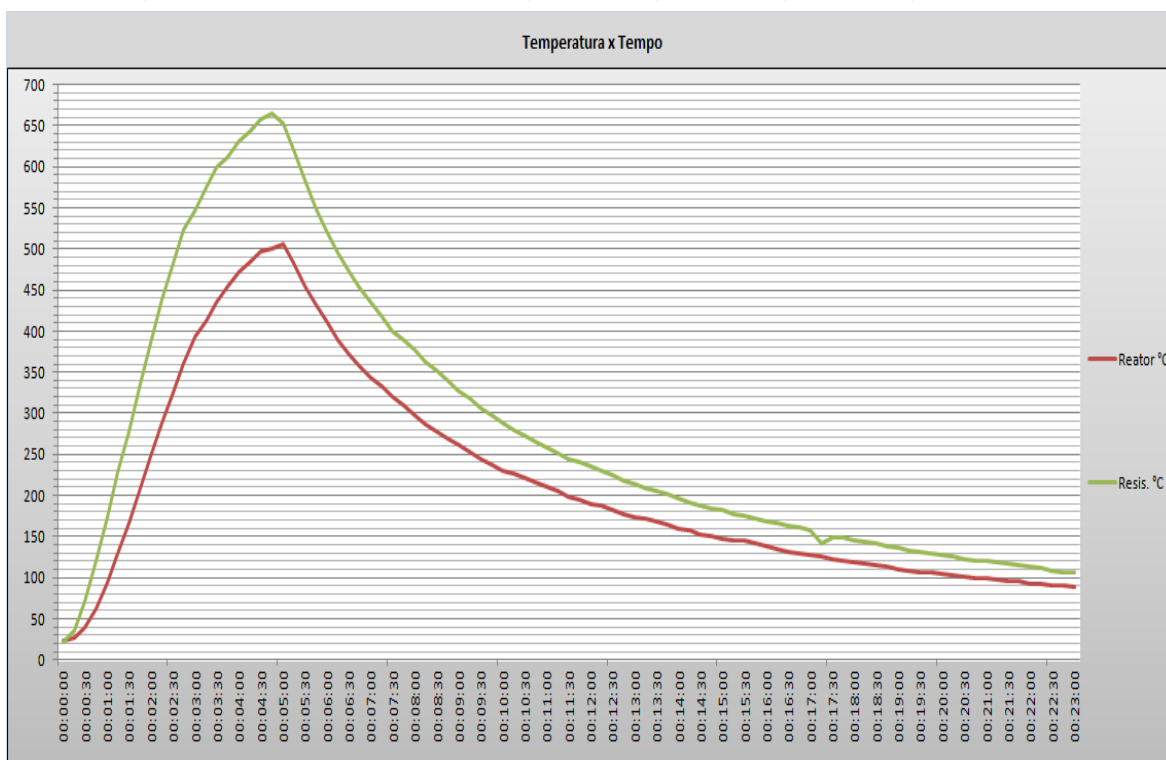
| | | | |
|----------|----|-----|----|
| 01:45:10 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:15 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:20 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:25 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:30 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:35 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:40 | 13 | -10 | -2 |
| 01:45:45 | 13 | -10 | -2 |
| 01:45:50 | 15 | -5 | 0 |
| 01:45:55 | 12 | -13 | -3 |
| 01:46:00 | 15 | -5 | 0 |
| 01:46:05 | 15 | -5 | 0 |
| 01:46:10 | 15 | -5 | 0 |
| 01:46:15 | 14 | -7 | -1 |
| 01:46:20 | 14 | -7 | -1 |
| 01:46:25 | 14 | -7 | -1 |
| 01:46:30 | 15 | -5 | 0 |

RESULTADOS RESUMIDOS DOS ENSAIOS DE INTEGRAÇÃO

| Ensaio | Resumo | | | | | | | | | | |
|--------|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| | Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| | T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 1 | 202,8 | 511 | 264,2 | 653 | 115,8 | 154 | -20 | -65 | - | - | 00:26:00 |
| 2 | 214,5 | 505 | 278,1 | 664 | 96,2 | 154 | -23,1 | -93 | - | - | 00:23:00 |
| 3 | 203,4 | 509 | 266 | 653 | 119,3 | 159 | -20 | -82 | - | - | 00:25:00 |
| 4 | 211 | 506 | 277,6 | 660 | 93,8 | 149 | -23,6 | -80 | - | - | 00:23:00 |
| 6 | 241,5 | 493 | 371,1 | 722 | 21,4 | 79 | -11,2 | -57 | | | 00:58:00 |
| 6_2 | 210 | 501 | 258,8 | 600 | 95,4 | 168 | -24,2 | -102 | - | - | 00:22:00 |
| 7 | 224,4 | 498 | 280 | 618 | 78,5 | 118 | -25,6 | -75 | - | - | 00:22:00 |
| 8 | 230,8 | 501 | 284,1 | 612 | 64,4 | 124 | -26,1 | -101 | - | - | 00:22:00 |
| 9 | 230,8 | 504 | 288 | 627 | 76,8 | 120 | -25 | -77 | - | - | 00:22:00 |
| 10 | 244,9 | 503 | 314,2 | 640 | 58,9 | 120 | -27,5 | -94 | - | - | 00:23:00 |
| 12 | 250,7 | 494 | 312,3 | 638 | 16,7 | 86 | -9,6 | -59 | - | - | 01:08:00 |
| 12_2 | 266,4 | 491 | 334,3 | 620 | 19,2 | 114 | -10,4 | -85 | - | - | 00:55:00 |
| 13 | 336,8 | 456 | 432,4 | 582 | 5 | 11 | -5,7 | -46 | 2,6 | 11 | 05:27:00 |
| 14 | 333 | 457 | 418,5 | 577 | 4,9 | 12 | -5,5 | -46 | 3,1 | 12 | 05:30:00 |
| 15 | 325,2 | 456,0 | 401,9 | 566 | 4,9 | 15,0 | -4,6 | -43 | 5,1 | 14 | 05:43:00 |
| 16 | 333,7 | 456 | 420,9 | 581 | 4,9 | 16 | -5,9 | -56 | 5 | 18 | 05:25:00 |
| 18 | 331,5 | 461 | 386 | 559 | 4,9 | 22 | -5 | -43 | 3,2 | 19 | 05:37:00 |
| 19 | 324,7 | 453 | 390,3 | 555 | 4,9 | 13 | -4,7 | -44 | 5,5 | 12 | 05:41:00 |
| 20 | 329,5 | 457 | 395,6 | 557 | 4,8 | 21 | -5,1 | -46 | 4,9 | 23 | 05:34:00 |
| 21 | 326,8 | 454 | 393,9 | 553 | 4,9 | 17 | -5 | -48 | 6,2 | 17 | 05:36:00 |
| 22 | 329,5 | 455 | 399,6 | 558 | 4,7 | 15 | -5,4 | -49 | 6,5 | 22 | 05:31:00 |
| 24 | 311,7 | 456 | 390,3 | 584 | 4,8 | 13 | -3,4 | -34 | 7 | 25 | 06:11:00 |
| 24_2 | 319,5 | 457 | 383,9 | 558 | 4,8 | 14 | -4,1 | -43 | 6,2 | 15 | 05:52:00 |

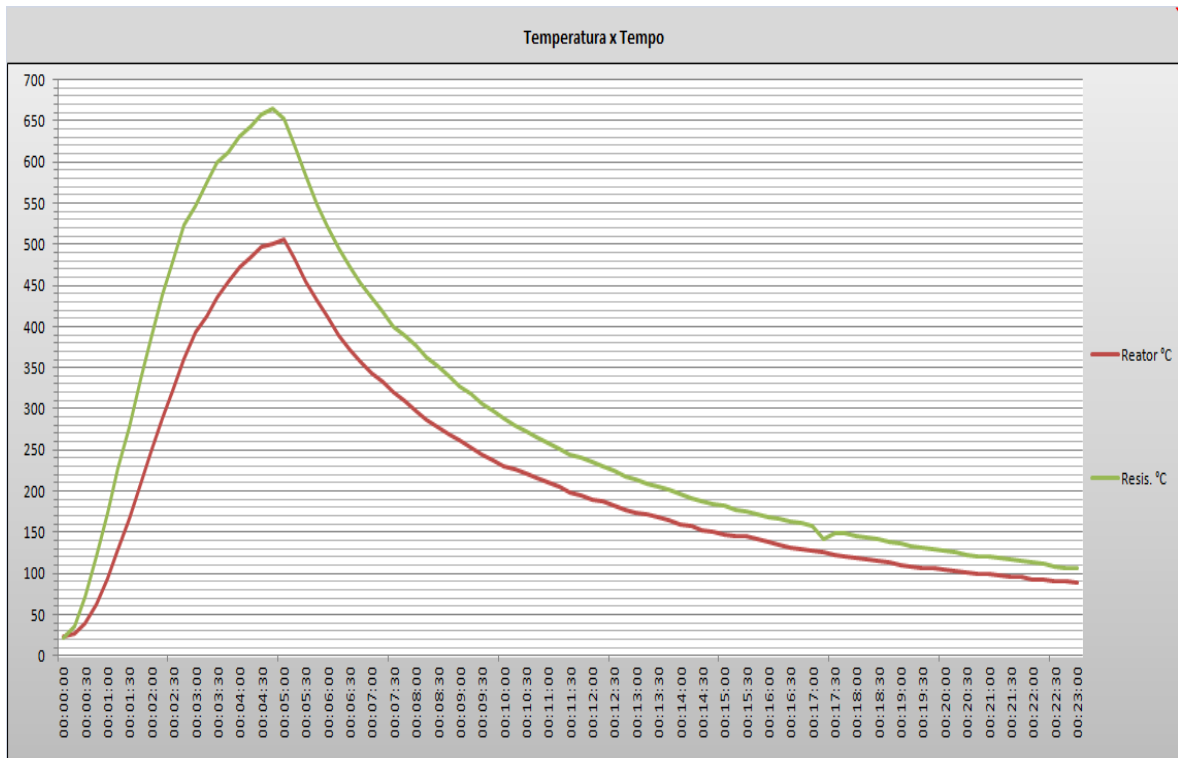
ENSAIO 1

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 202,8 | 511,0 | 264,2 | 653 | 115,8 | 154,0 | -20,0 | -65,0 | |



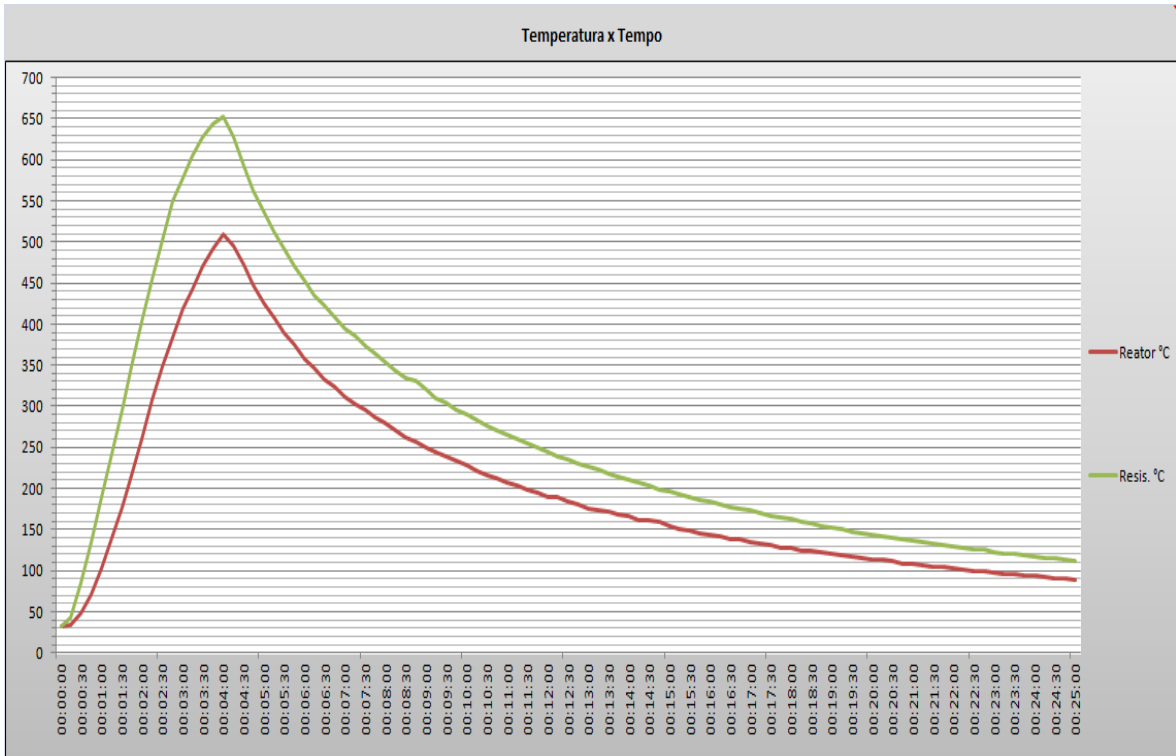
ENSAIO 2

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 214,5 | 505,0 | 278,1 | 664 | 96,2 | 154,0 | -23,1 | -93,0 | |



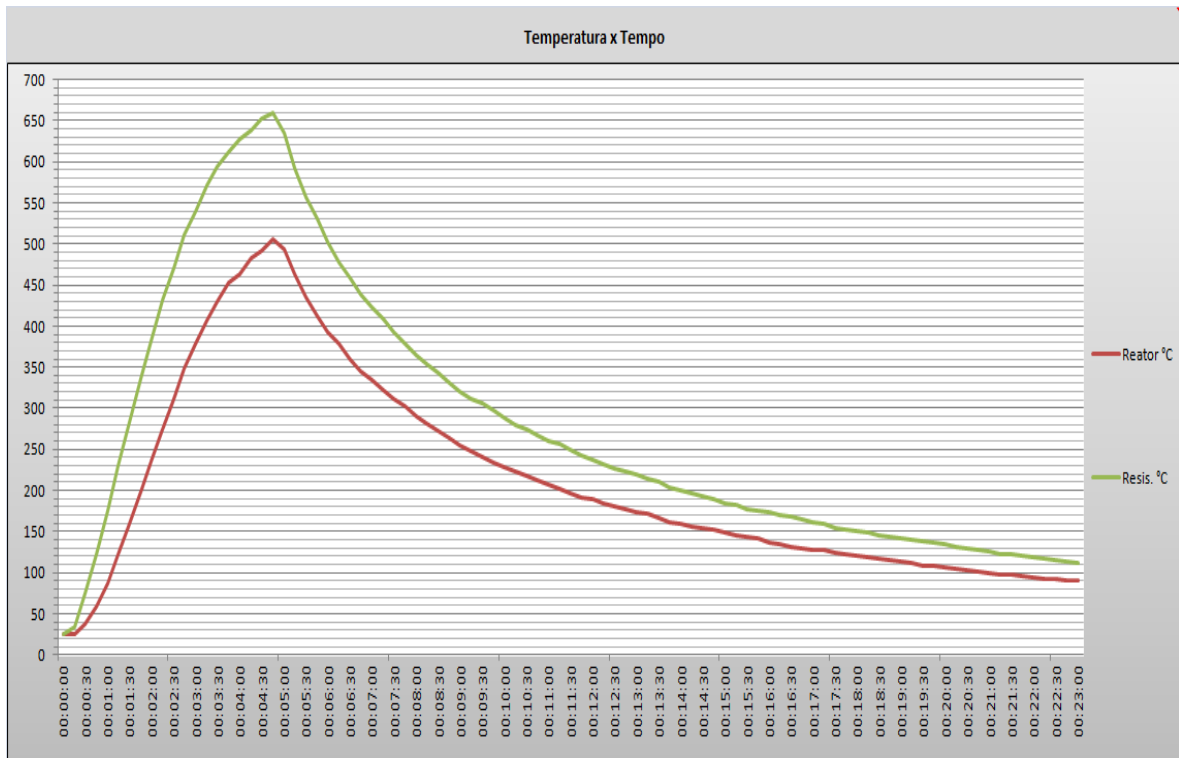
ENSAIO 3

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 203,9 | 509,0 | 266,0 | 653 | 119,3 | 159,0 | -20,0 | -82,0 | |



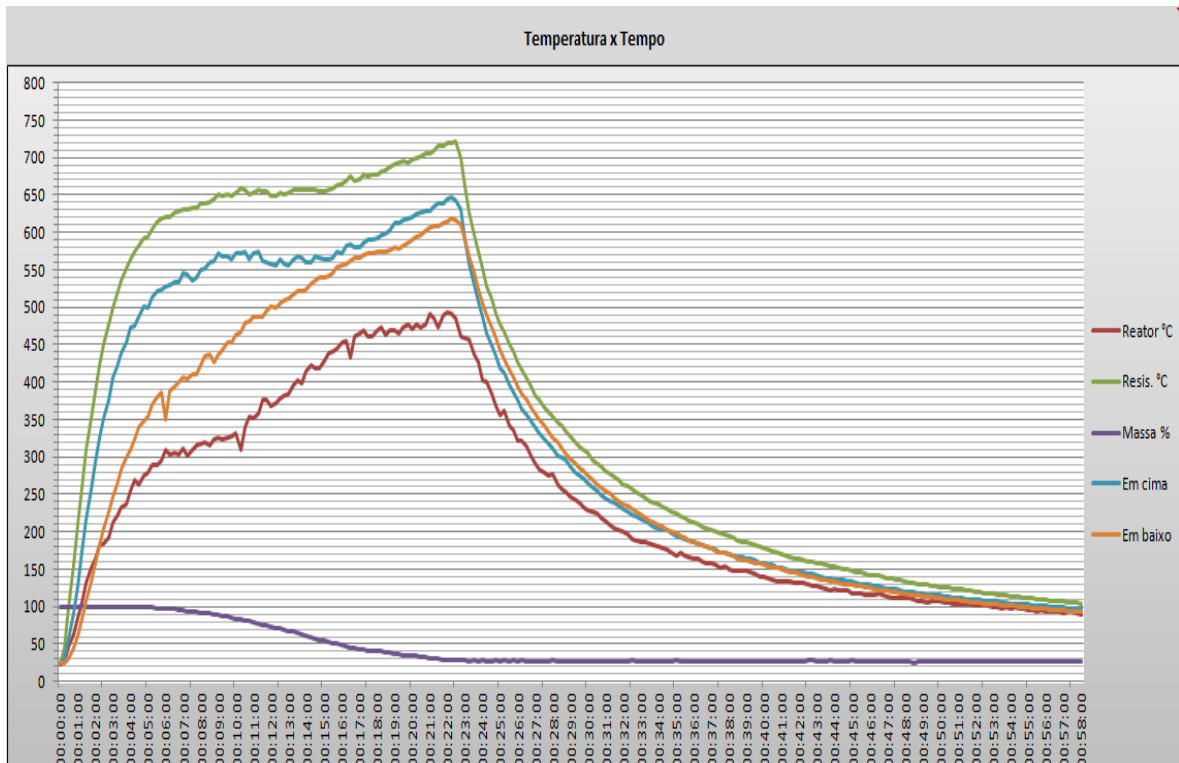
ENSAIO 4

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 211,0 | 506,0 | 277,6 | 660 | 93,8 | 149,0 | -23,6 | -80,0 | |



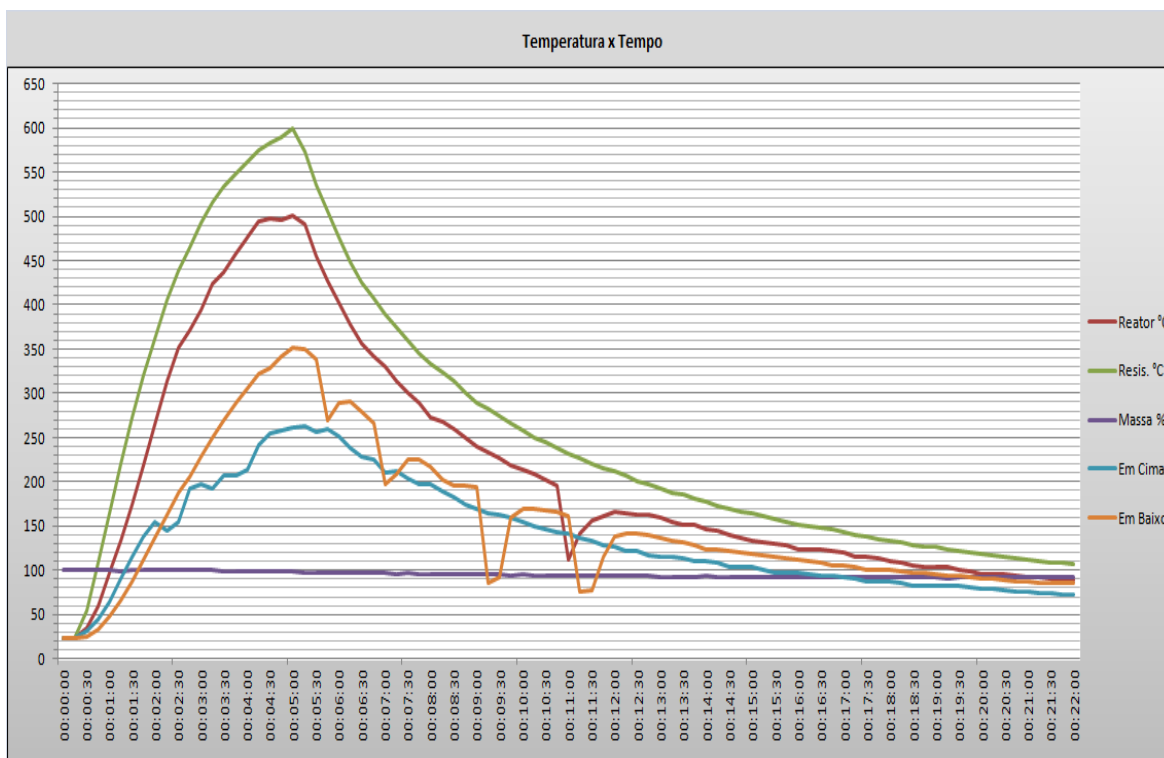
ENSAIO 6

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 241,5 | 493,0 | 371,1 | 722 | 21,4 | 79,0 | -11,2 | -57,0 | |



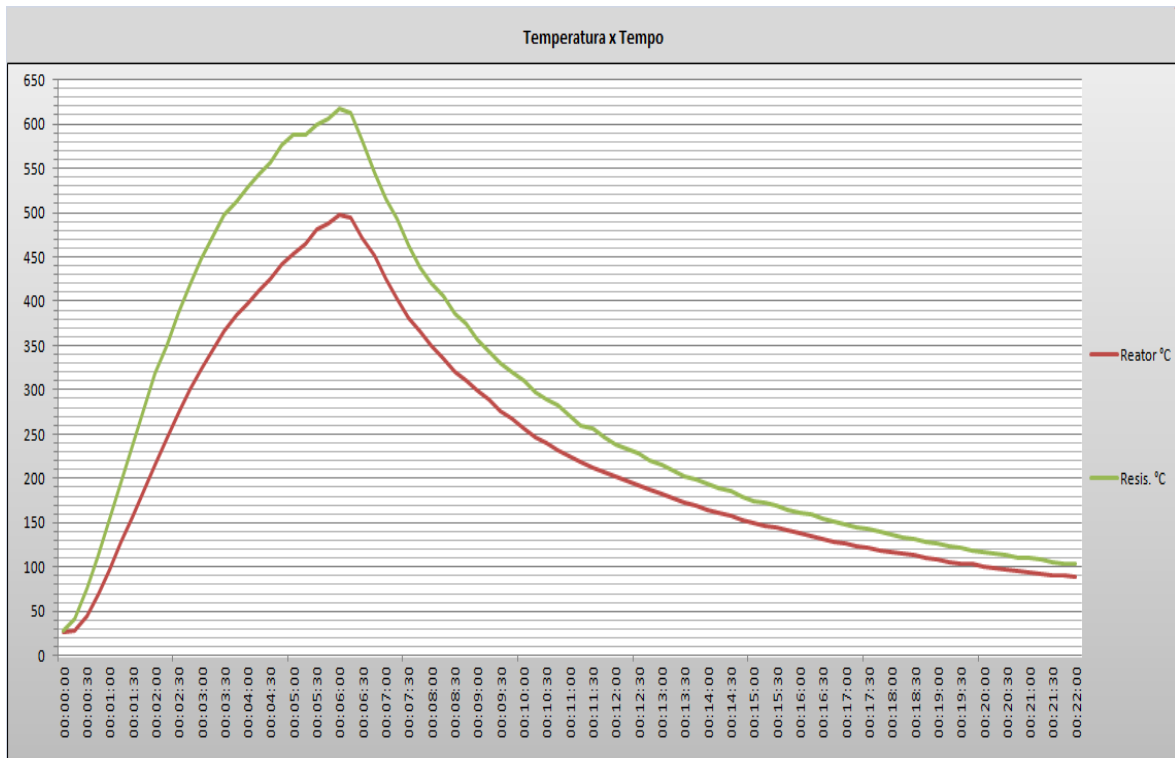
ENSAIO 6_2

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 210,0 | 501,0 | 258,8 | 600 | 95,4 | 168,0 | -24,2 | -102,0 | |



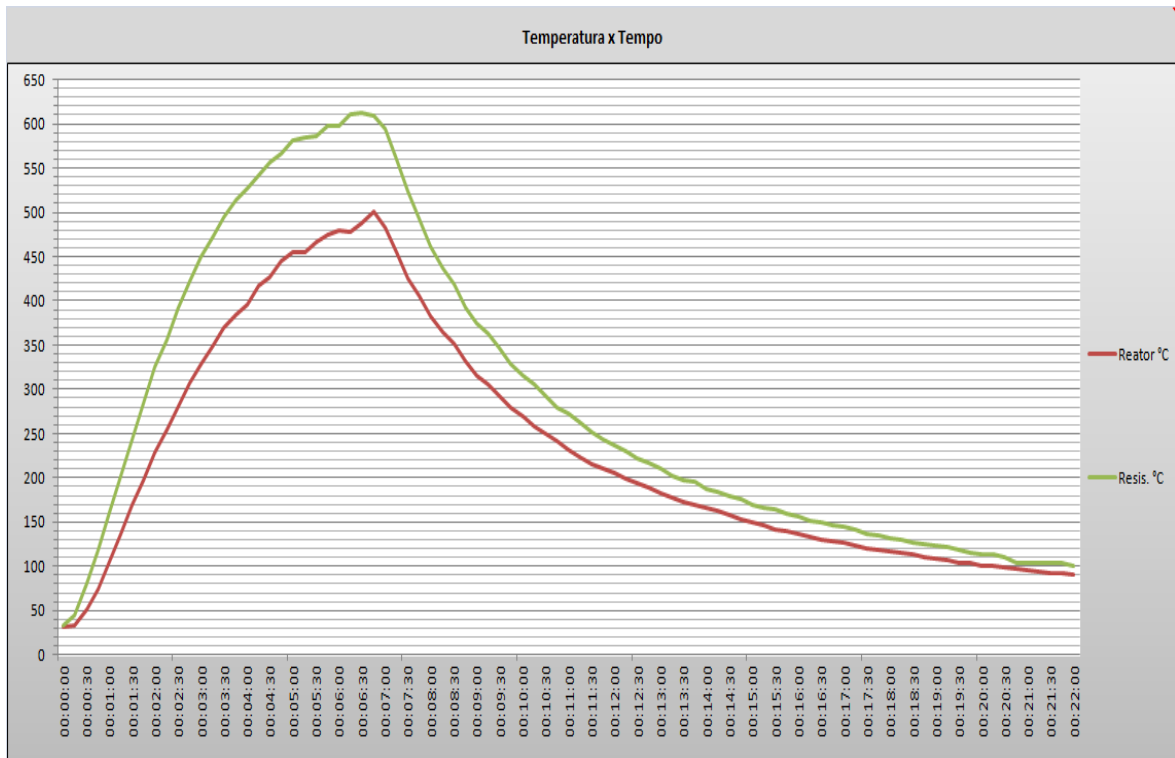
ENSAIO 7

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 224,4 | 498,0 | 280,0 | 618 | 78,5 | 118,0 | -25,6 | -75,0 | |



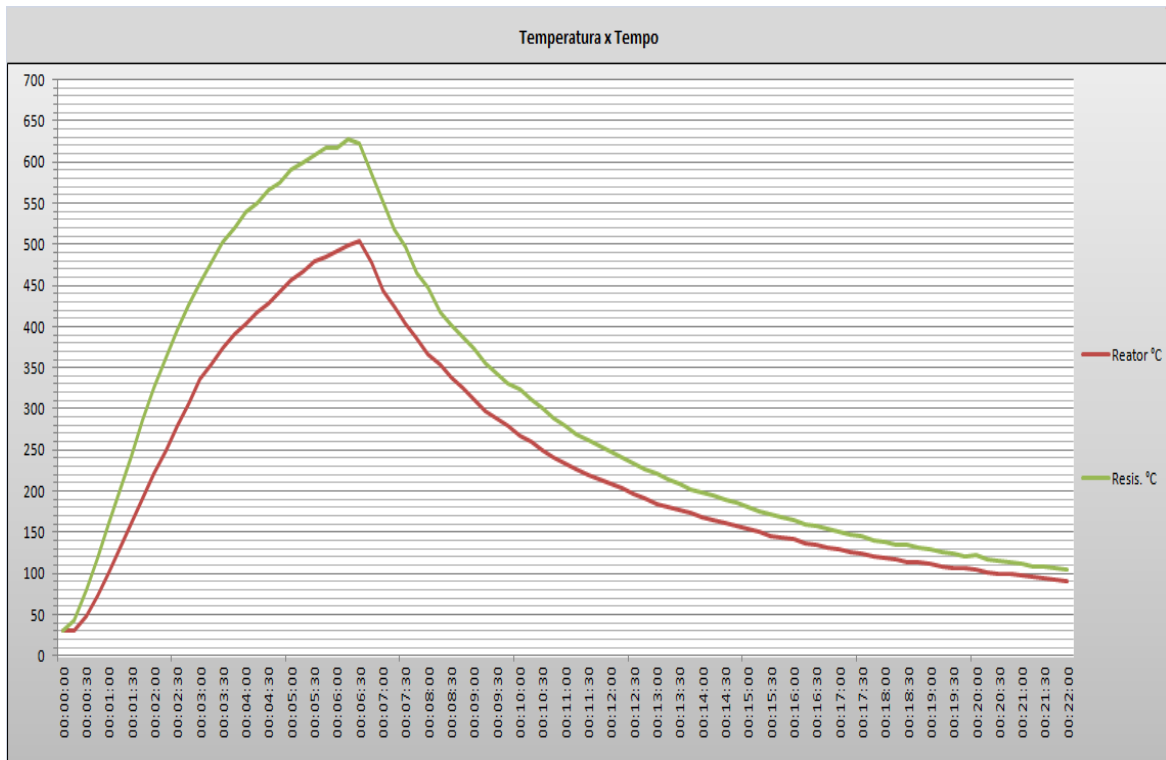
ENSAIO 8

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 230,8 | 501,0 | 284,1 | 612 | 64,4 | 124,0 | -26,1 | -101,0 | |



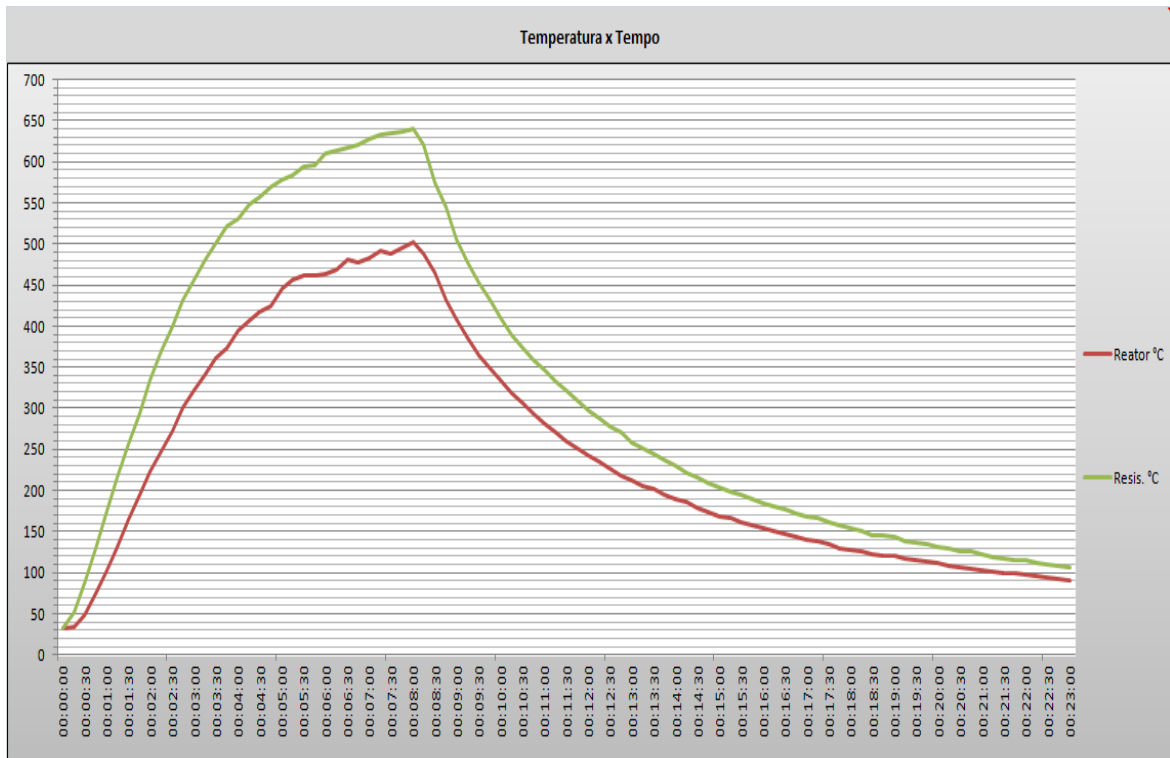
ENSAIO 9

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 230,8 | 504,0 | 288,0 | 627 | 76,8 | 120,0 | -25,0 | -77,0 | |



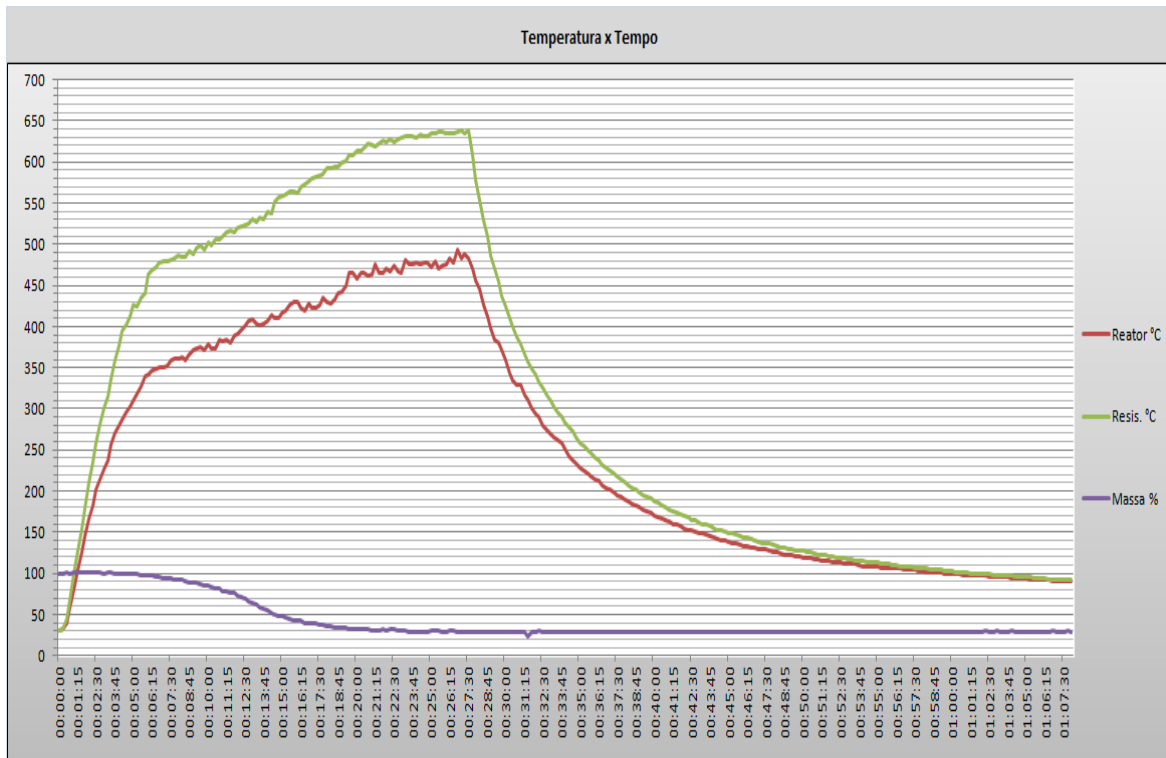
ENSAIO 10

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 244,9 | 503,0 | 314,2 | 640 | 58,9 | 120,0 | -27,5 | -94,0 | |



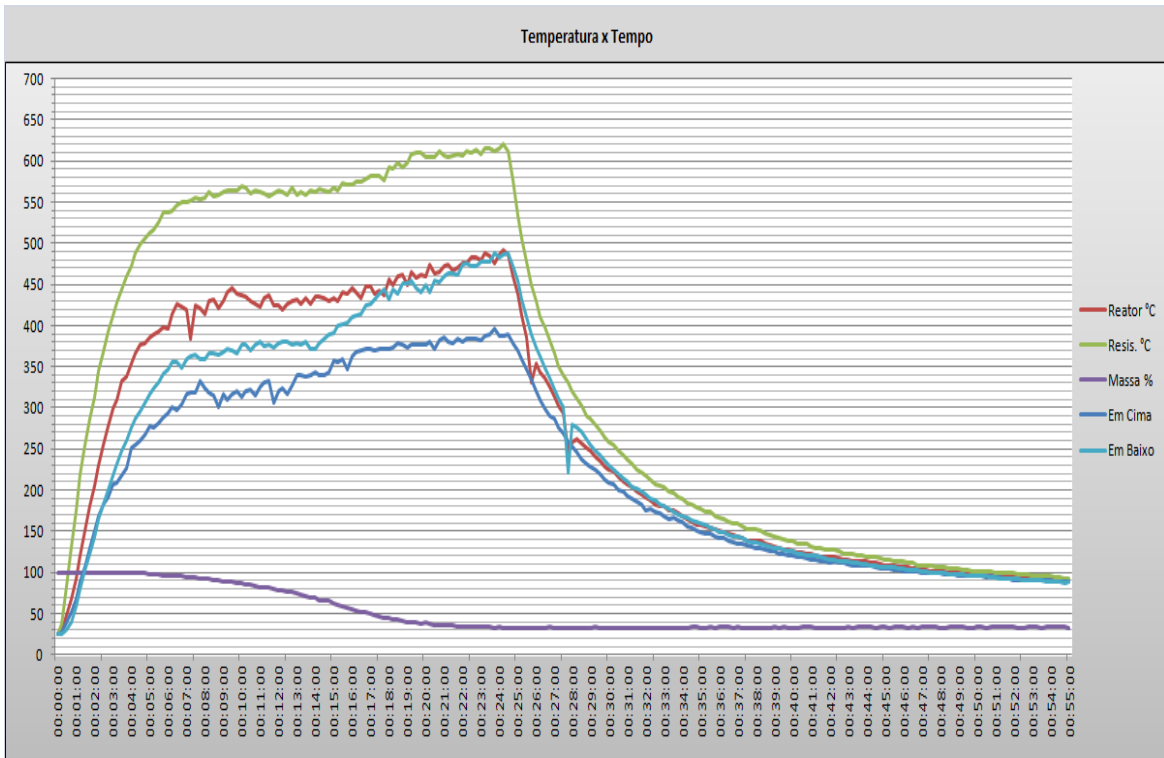
ENSAIO 12

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 250,7 | 494,0 | 312,3 | 638 | 16,7 | 86,0 | -9,6 | -59,0 | |



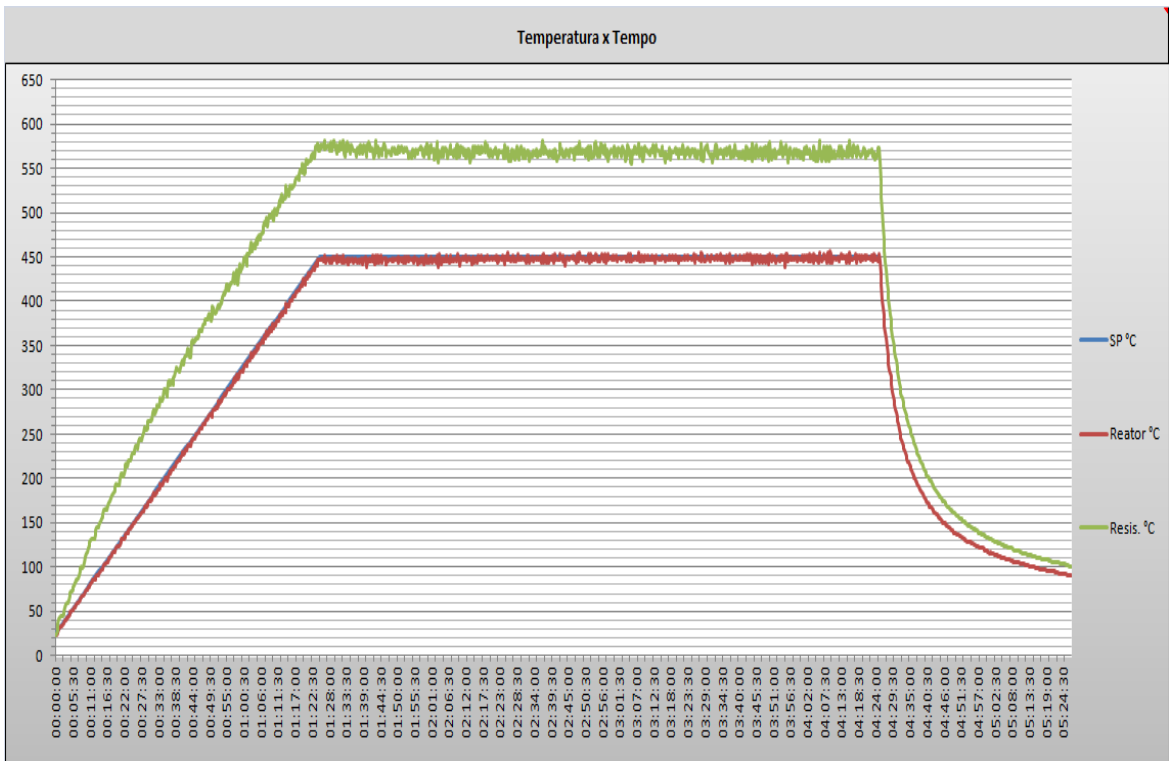
ENSAIO 12_2

| Resumo | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | |
| 266,4 | 491,0 | 334,3 | 620 | 19,2 | 114,0 | -10,4 | -85,0 | |



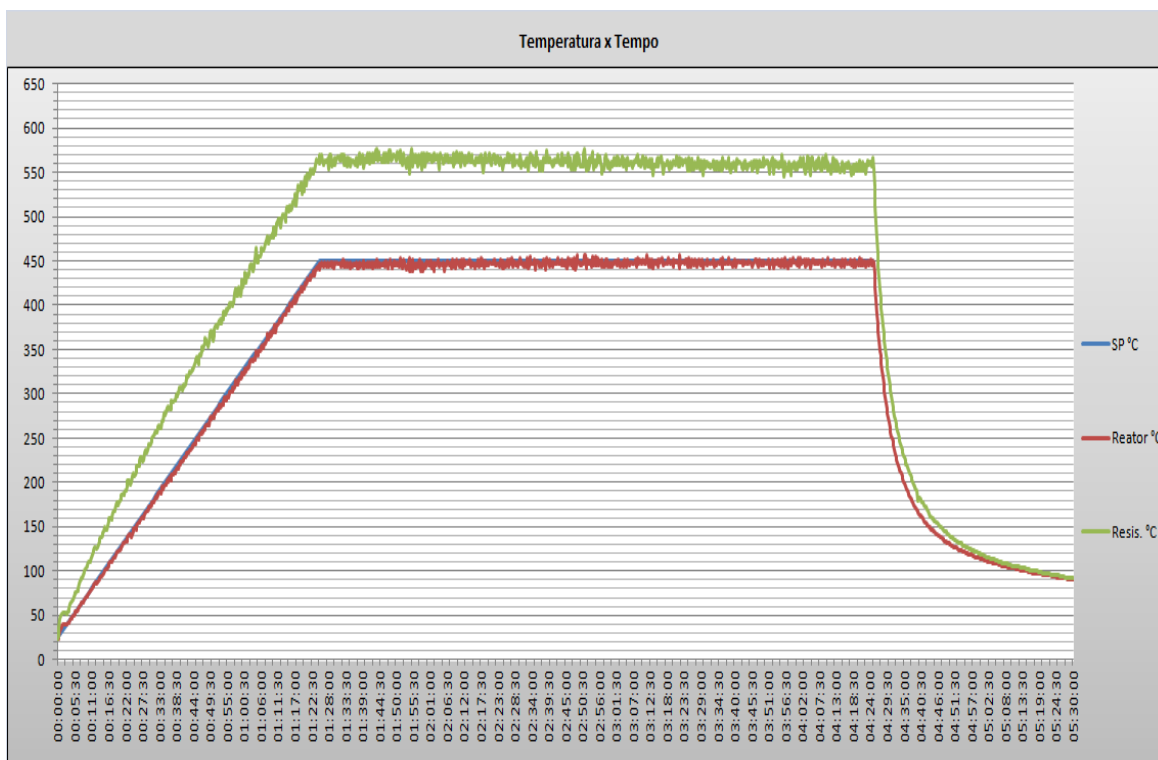
ENSAIO 13

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 336,8 | 456,0 | 432,4 | 582 | 5,0 | 11,0 | -5,7 | -46,0 | 2,6 | 11,0 | 05:27:00 |



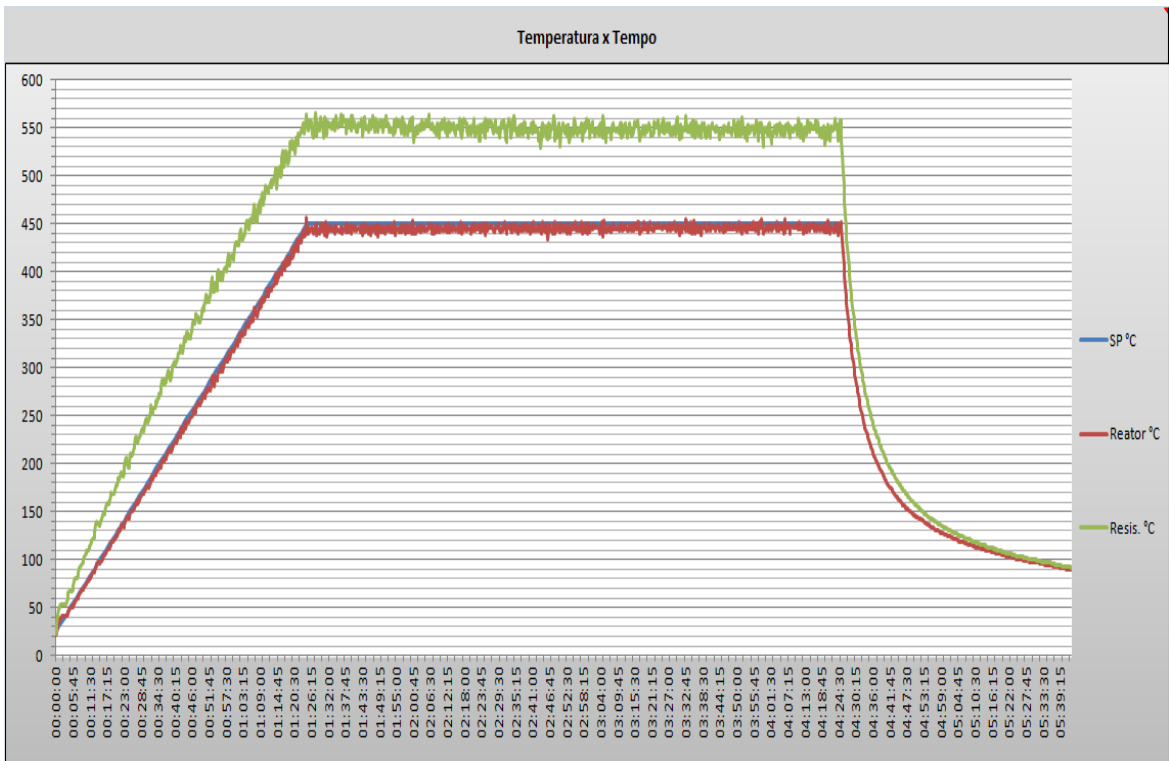
ENSAIO 14

| Resumo | | | | | | | | | | Tempo Total |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 333,0 | 457,0 | 418,5 | 577 | 4,9 | 12,0 | -5,5 | -46,0 | 3,1 | 12,0 | 5:30:00 |



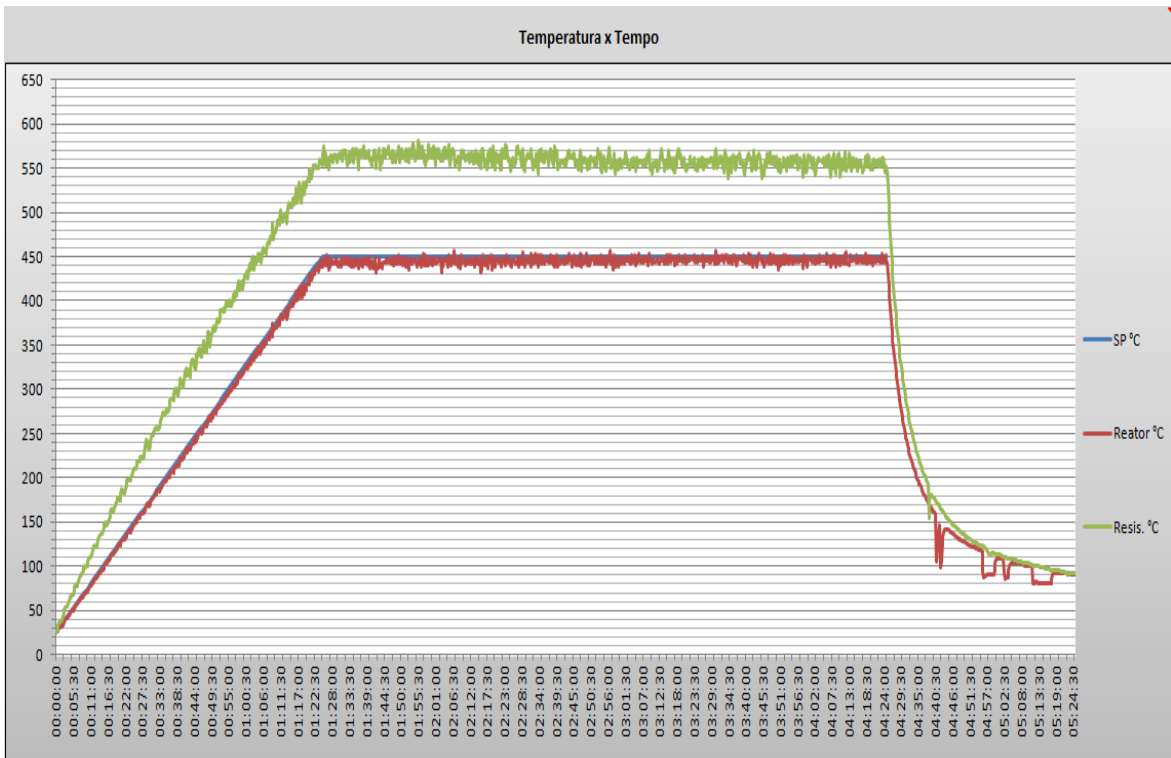
ENSAIO 15

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 325,2 | 456,0 | 401,9 | 566 | 4,9 | 15,0 | -4,6 | -43,0 | 5,1 | 14,0 | 5:43:00 |



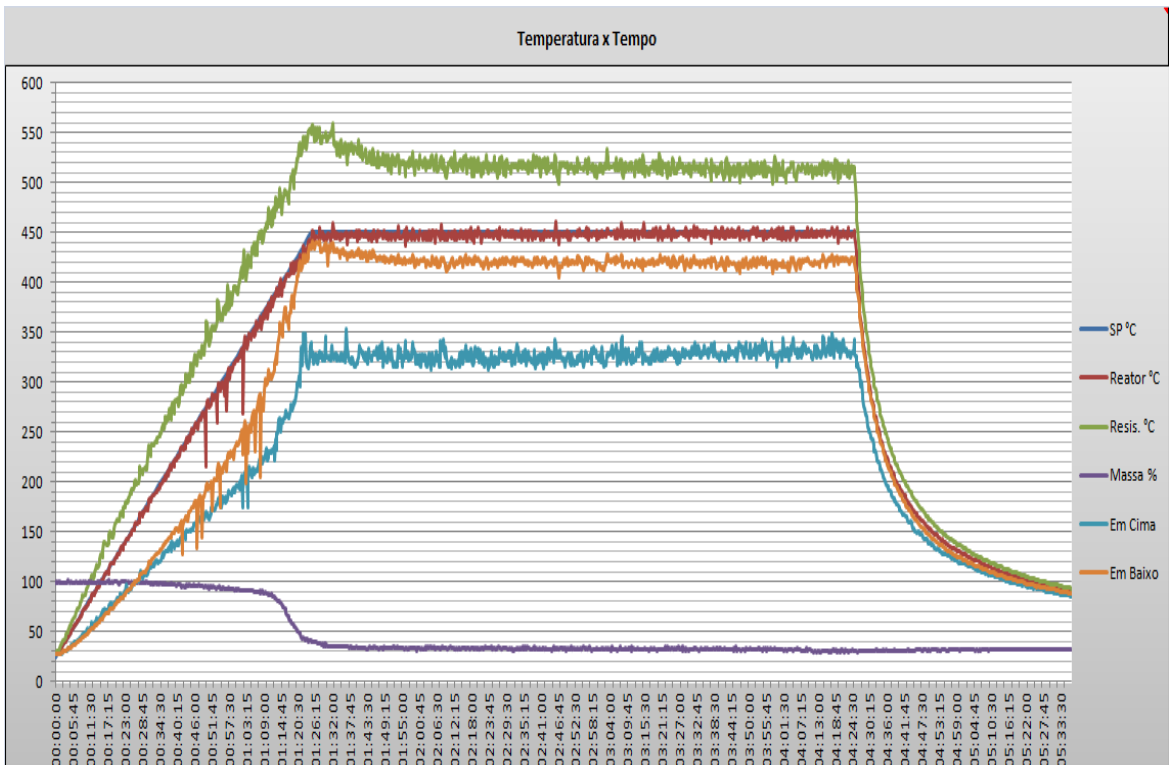
ENSAIO 16

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 333,7 | 456,0 | 420,9 | 581 | 4,9 | 16,0 | -5,9 | -56,0 | 5,0 | 18,0 | 5:25:00 |



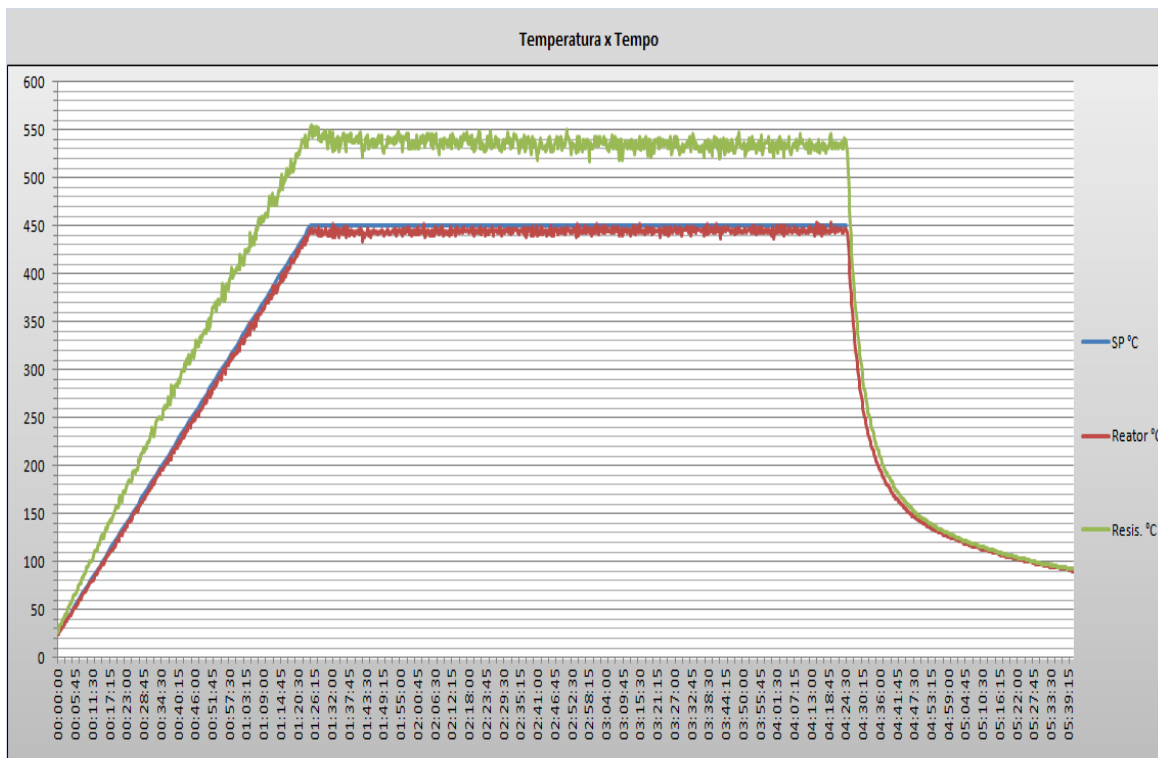
ENSAIO 18

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 331,5 | 461,0 | 386,0 | 559 | 4,9 | 22,0 | -5,0 | -43,0 | 3,2 | 19,0 | 5:37:00 |



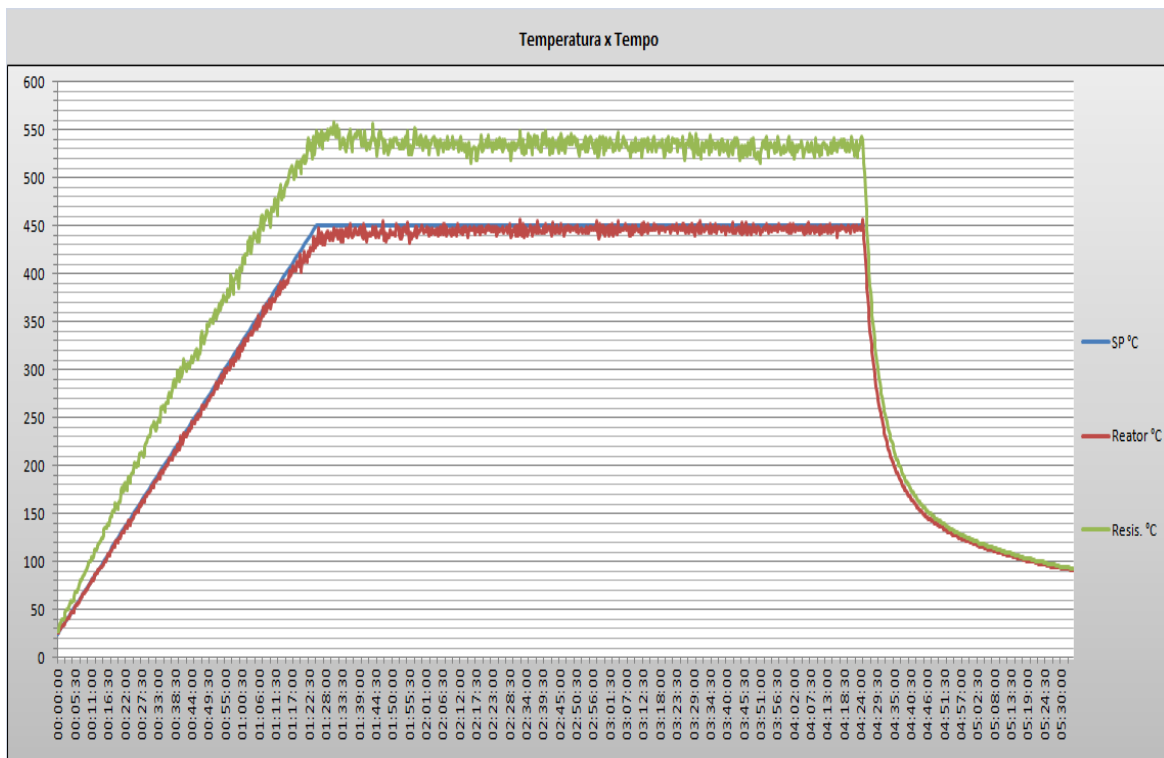
ENSAIO 19

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 324,7 | 453,0 | 390,3 | 555 | 4,9 | 13,0 | -4,7 | -44,0 | 5,5 | 12,0 | 5:41:00 |



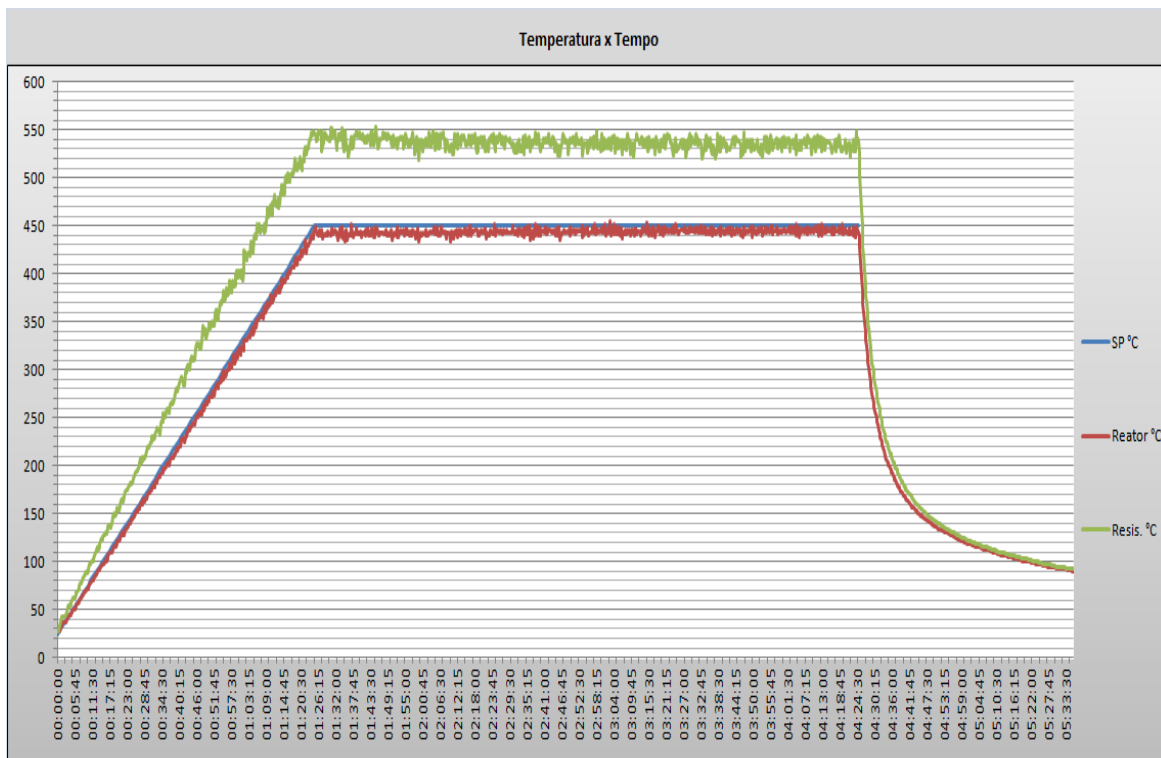
ENSAIO 20

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 329,2 | 457,0 | 395,6 | 557 | 4,8 | 21,0 | -5,1 | -46,0 | 4,9 | 23,0 | 5:34:00 |



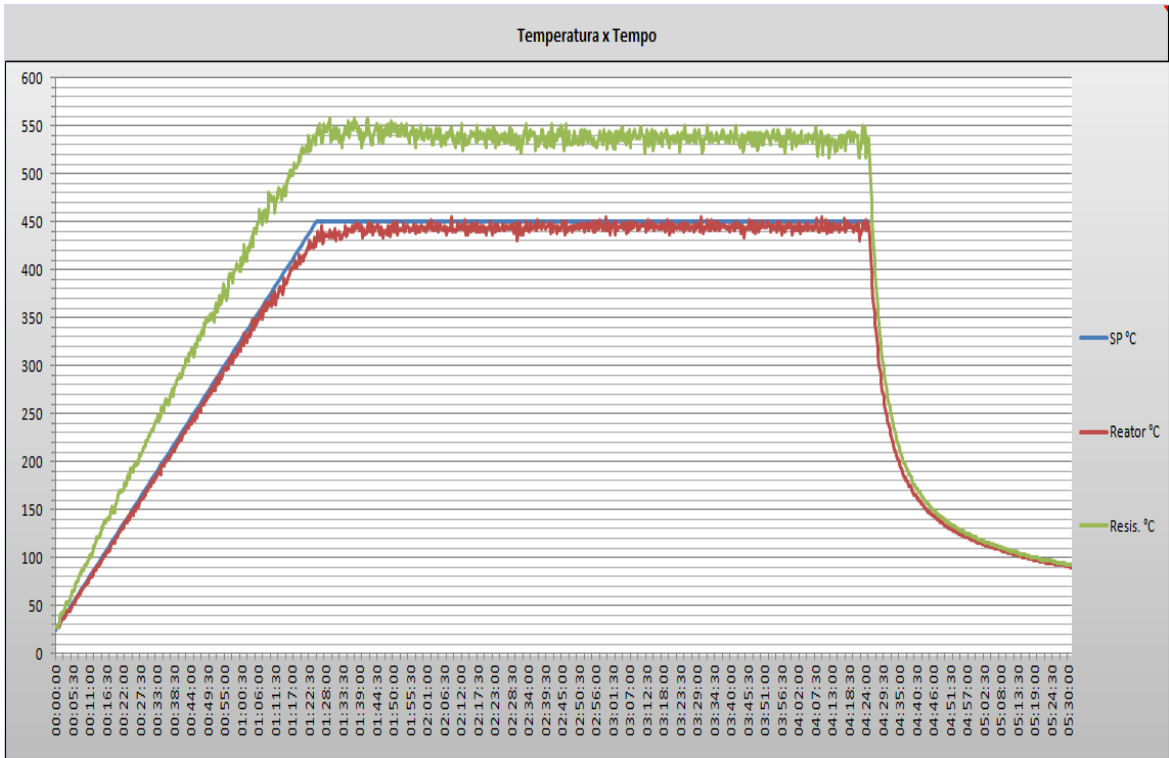
ENSAIO 21

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 326,8 | 454,0 | 393,9 | 553 | 4,9 | 17,0 | -5,0 | -48,0 | 6,2 | 17,0 | 5:36:00 |



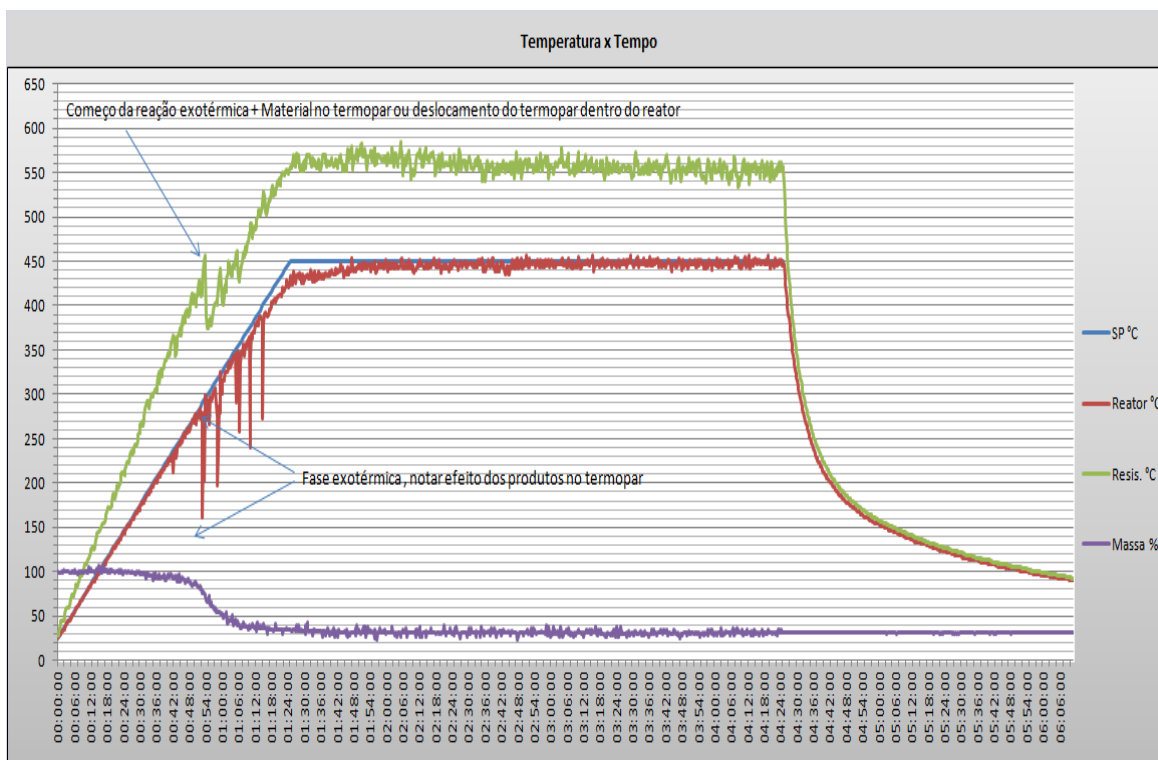
ENSAIO 22

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T.Média | T.Máxima | T.Média | T.Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 329,5 | 455,0 | 399,6 | 558 | 4,7 | 15,0 | -5,4 | -49,0 | 6,5 | 22,0 | 5:31:00 |



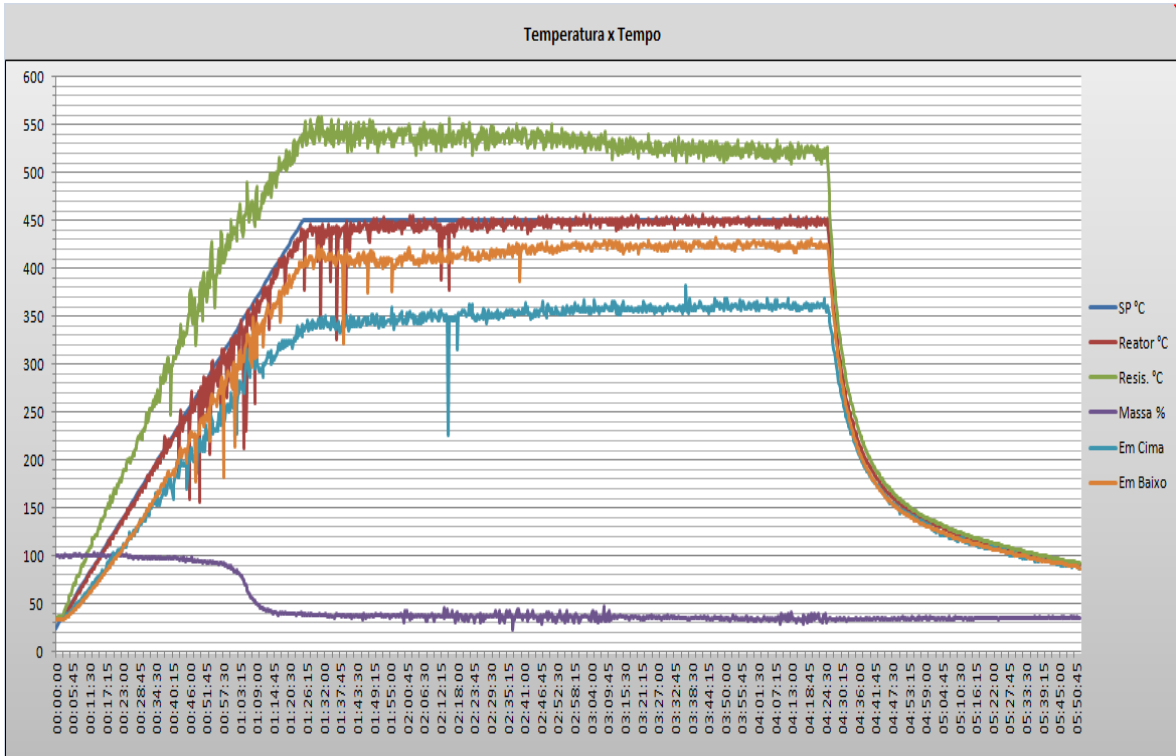
ENSAIO 24

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|----------------|-----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T. Média | T. Máxima | T. Média | T. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 311,7 | 456,0 | 390,3 | 584 | 4,8 | 138,0 | -3,4 | -34,0 | 7,0 | 129,0 | 6:11:00 |



ENSAIO 24_2

| Resumo | | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|----------------|-----------|--------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|-------------|
| Reator °C | | Resistência °C | | Aquecimento °C/min | | Resfriamento °C/min | | Desvio PV SP °C | | Tempo Total |
| T. Média | T. Máxima | T. Média | T. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | Tx. Média | Tx. Máxima | D. Médio | D. Máximo | |
| 319,5 | 457,0 | 383,9 | 558 | 4,8 | 88,0 | -4,1 | -43,0 | 6,2 | 112,0 | 5:52:00 |



O PROJETO CONCEITUAL

A balança termogravimétrica é composta por uma câmara de medição, um trocador de calor, um reator de carbonização e sistemas de controle de pressão e temperatura.

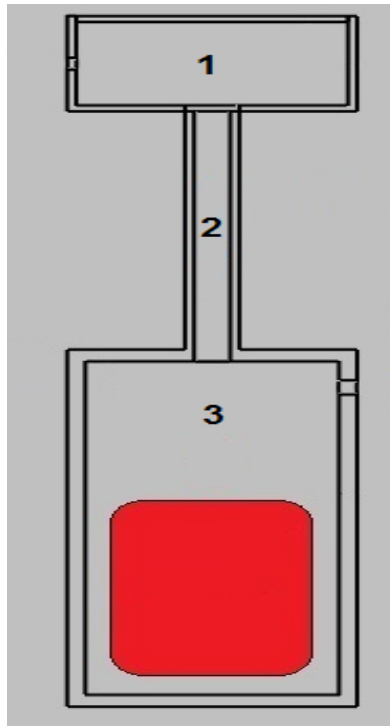


Figura A1– Vista em corte do projeto conceitual. 1) Câmara de Medição; 2) Trocador de Calor; 3) Reator de Pirólise

Nomenclatura adotada:

Câmara de Medição [Câmara superior onde está localizada a célula de carga]

Tubo de Ligação [Elemento com dupla função, tem a função estrutural de ligar o reator à câmara de medição e é o tubo interno de um trocador de calor]

Eixo de Ligação [Elemento interno ao tubo de ligação que faz a ligação entre a célula de carga e o cadinho]

Cadinho [Espécie de cesta que contém a amostra a ser testada]

Reator [Câmara inferior onde é realizada a reação de carbonização e onde se encontra a resistência elétrica e o cadinho]

Resistência Elétrica [Elemento ativo responsável pelo início da carbonização e pela manutenção da temperatura do reator]

Base [Estrutura em aço comum responsável pela fixação da balança durante sua montagem, operação, carregamento e movimentação]

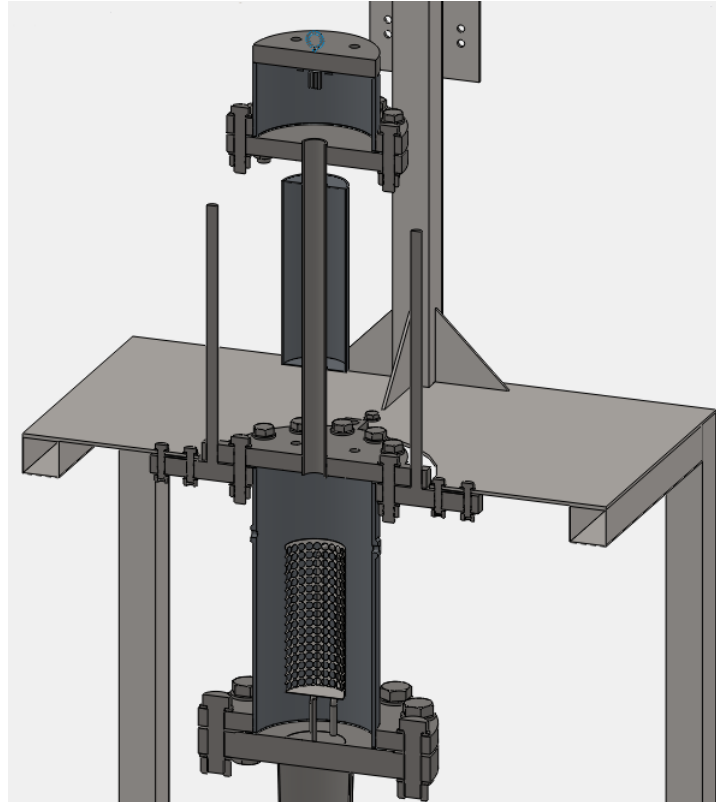


Figura A2 - Corte da montagem da balança. Observar o posicionamento do cadinho que é envolvido pela resistência

A CÂMARA DE MEDIÇÃO

A câmara de medição é a parte da balança responsável por abrigar a célula de carga. Devido às limitações da célula de carga quanto à temperatura de operação, a câmara de medição deve operar entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e na ausência de gases agressivos. Isso justifica sua localização e o uso de um trocador de calor entre o reator e a câmara de medição.

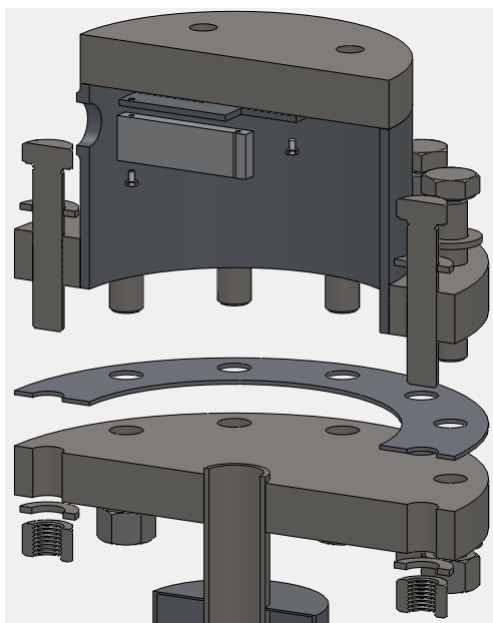


Figura A3 - Corte explodido mostrando o posicionamento dos componentes na câmara de medição. De cima para baixo: tampo superior da câmara de medição; suporte da célula de carga; célula de carga, junta FF e tampo inferior da câmara de medição.

O TROCADOR DE CALOR

Devido às limitações operacionais da célula de carga optou-se pelo uso de um trocador de calor (duplo tubo) entre o reator e a câmara de medição. O trocador evita/diminui a transferência de calor entre o reator a câmara de medição, além de atuar como um condensador, evitando/diminuindo a presença de condensáveis na câmara de medição. O trocador está montado em uma peça juntamente com o tubo de ligação, com o tampo inferior da câmara de medição e com o tampo superior do reator.

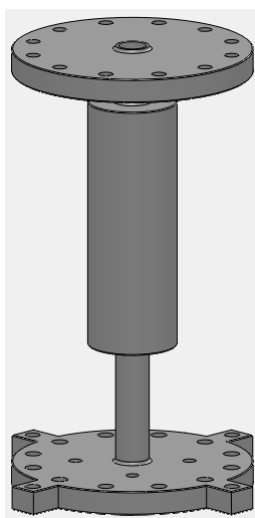


Figura A4 – Detalhe da peça que contém o trocador de calor.

O EIXO DE LIGAÇÃO

Ligado diretamente a célula de carga e ao cadinho, é o mais leve possível devido à limitação de carregamento da célula de carga e deve conduzir o mínimo de calor possível.

O CADINHO

Pelo mesmo motivo do eixo de ligação, o cadinho é ser o mais leve possível e deve permitir que vapores/gases se desprendam facilmente da amostra.

Para manter sua posição vertical evitando assim que a cesta entre em contato com a resistência e conseqüentemente afete a medição da célula de carga, o cadinho deve possuir um centro de massa abaixo da metade de sua altura, além de ser ligado ao eixo de ligação em sua parte superior.

O REATOR

O reator é o local onde efetivamente ocorre a carbonização da madeira. Em seu flange superior o reator tem quatro abas para permitir sua fixação na base, também no flange superior o reator tem duas guias para permitir que durante sua abertura, a parte a ser içada (trocador de calor + câmara de medição) suba de forma mais controlada. A resistência elétrica por sua vez é fixada pela parte inferior através de um flange padronizado.

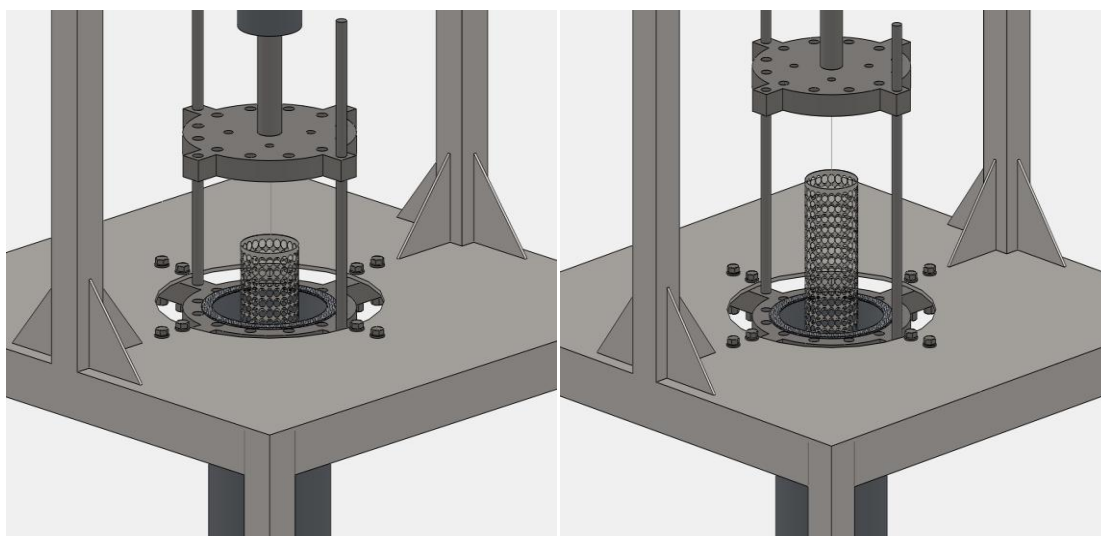


Figura A5 – Detalhe mostrando a abertura do reator através do sistema de içamento. Notar o funcionamento das guias e a fixação do reator na base

Para manter a temperatura o mais estável possível e permitir altas taxas de aquecimento o reator é isolado termicamente. O isolamento térmico foi feito com lã de vidro e folha de alumínio, tanto internamente quanto externamente ao reator.

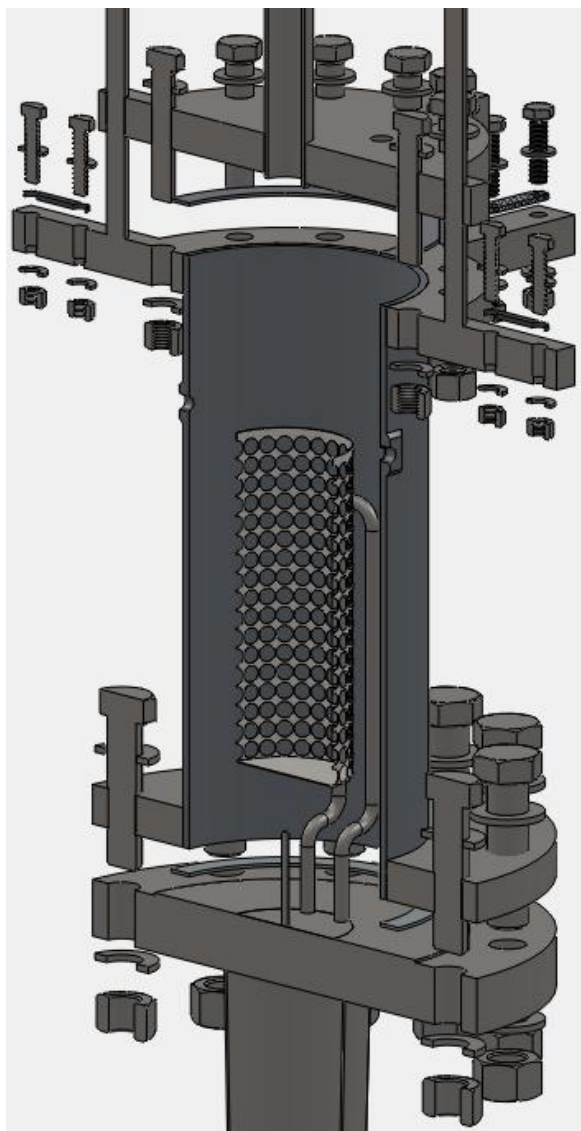


Figura A6 - Corte explodido mostrando o posicionamento dos componentes na parte inferior da balança. De cima para baixo: tampo superior do reator; junta RF; corpo do reator; junta RF e resistência elétrica.

A RESISTÊNCIA

A resistência é a responsável pelo início da carbonização através do fornecimento de energia térmica à amostra. Quando as reações se tornarem predominantemente exotérmicas, a resistência diminui sua potência controlando assim de forma ativa a temperatura da reação. Também para diminuir a inércia térmica e para

permitir altas taxas de aquecimento a resistência é interna ao reator, com três elementos de potência nominal de 500 W revestidos com Incoloy 800® por este ter uma alta resistência a corrosão em altas temperaturas.

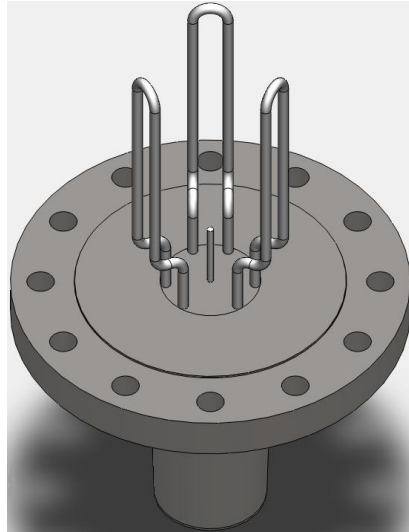


Figura A7 –Resistência soldada em flange 6” ANSI B 16.5 Classe 300 lb. Notar o poço central para termopiar.

A BASE

Sendo o conjunto da balança um pouco pesado e de difícil manejo, uma base foi projetada para facilitar a operação da balança. A base possui uma mesa onde o reator é fixado pelas suas abas, além de uma ponte onde um sistema de içamento manual atua na abertura do reator através do uso de roldanas. Para facilitar seu deslocamento, quatro rodízios também são usados.

Como a base não é um componente crítico em relação ao aspecto estrutural, ela foi projetada com materiais comerciais em aço comum, como tubos quadrados de aço.

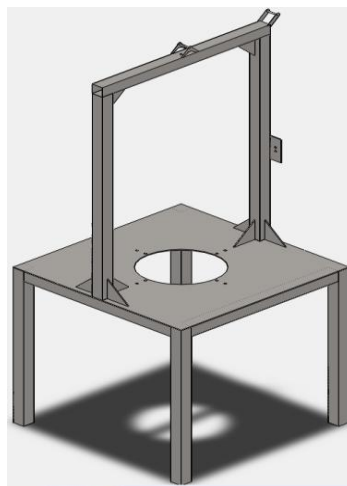


Figura A8 – Detalhe de base. Notar as roldanas na ponte.

LINHAS DE PROJETO

Por se tratar de um primeiro protótipo para fins de pesquisa, as linhas seguidas no projeto foram:

- Grande utilização de materiais padronizados e de fácil acesso no mercado.
- Concepção simples e robusta.
- Segurança na operação.
- Proteção para os subsistemas de aquecimento e medição.
- Facilidade de Limpeza.
- Certa modularidade, flexibilidade e preparação para futuras adaptações.

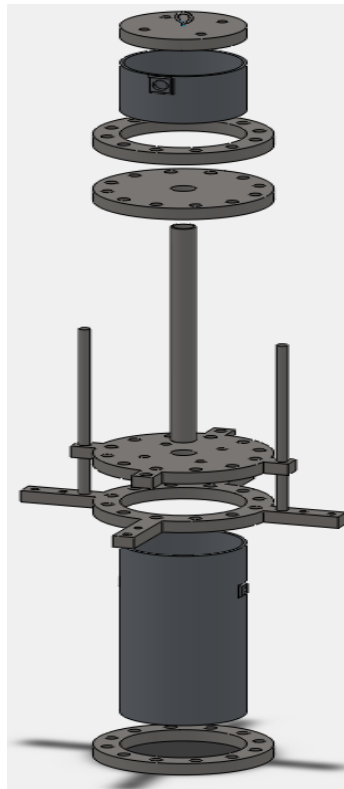


Figura A9 –Vista explodida de alguns elementos construtivos. Notar o uso intensivo de uma chapa de mesma espessura para elementos como flanges, tampos, suportes,etc.

O PROJETO ESTRUTURAL

Por questão de segurança as condições críticas de projeto foram elevadas de 450 C°/8bar para 450 °C/20bar. Todos os cálculos, simulações e especificações realizadas durante o trabalho visaram atender essas condições.

O MATERIAL

Devido à atmosfera agressiva formada no reator, o uso de aços comuns não é recomendado. Optou-se então pela especificação de aço inox devido sua maior resistência química.

Inicialmente o reator seria feito com o aço AISI 304, um dos mais populares e versáteis aços inox devido a sua excelente ductilidade, soldabilidade e ao grande intervalo de temperaturas de trabalho. Entretanto o aço AISI 304 sofre de sensitização a partir de 425 °C, prejudicando assim o uso no reator. Para evitar a sensitização do aço uma opção é a redução do carbono. Assim, o aço especificado foi o AISI 304L que é um aço inoxidável extra baixo carbono (máximo de 0,03%) usado na fabricação de equipamentos onde o meio pode sensibilizar o aço.

O PROJETO MECÂNICO

Dentre as três partes da balança, uma se mostra crítica do ponto de vista estrutural. O reator trabalha com pressão interna maior que a ambiente e a altas temperaturas, além de estar sujeito a ataque corrosivo pelo meio. Nos cálculos estruturais usou-se a teoria para vasos de pressão e formulação de normas.

O CORPO DO REATOR

O corpo do reator é um tubo de 6 pol SCHEDULE 40S (padrão ANSI B-36.19 e B-36.10):

$$\text{Raio}_{\text{Interno}} = 0,0774 \text{ m}$$

$$\text{Espessura} = 0,00711 \text{ m}$$

Para uma pressão interna de 20 bar ($P_{\text{interna}} \cong 2\text{MPa}$) e segundo o código ASME, Seção VIII, Divisão 1 para cascos sem costura:

$$\sigma_{\text{Circuferencial}} \cong 22,87 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\text{Longitudinal}} \cong 10,43 \text{ MPa}$$

Considerando $\sigma_{\text{Permitida}} = 61,80 \text{ MPa}$, os fatores de segurança são:

$$\text{Fator de Segurança}_{\text{Circuferencial}} = \frac{\sigma_{\text{Permitida}}}{\sigma_{\text{Circuferencial}}}$$

$$\text{Fator de Segurança}_{\text{Circuferencial}} \cong 2,70$$

e:

$$\text{Fator de Segurança}_{\text{Longitudinal}} = \frac{\sigma_{\text{Permitida}}}{\sigma_{\text{Longitudinal}}}$$

$$\text{Fator de Segurança}_{\text{Longitudinal}} \cong 5,92$$

Segundo o código ASME, Seção VIII, Divisão 1 para cascos cilíndricos sem costura e de pequena espessura ($\text{Espessura} < 0,5 \text{ Raio}_{\text{Interno}}$), a espessura mínima para o esforço devido à pressão interna é igual:

$$\text{Espessura}_{\text{Min}} = \frac{\text{Pressão}_{\text{Interna}} \times \text{Raio}_{\text{Interno}}}{[(\sigma_{\text{Permitida}}) - (0,6 \times \text{Pressão}_{\text{Interna}})]} \cong 0,00254 \text{ m}$$

Uma segunda metodologia do mesmo código nos fornece um resultado próximo ao anterior:

$$\text{Espessura}_{\text{Min}} = \frac{\text{Pressão}_{\text{Interna}} \times \text{Raio}_{\text{Externo}}}{[(\sigma_{\text{Permitida}}) + (0,4 \times \text{Pressão}_{\text{Interna}})]} \cong 0,00268 \text{ m}$$

OS TAMPOS

Os tampos planos foram os escolhidos para o fechamento da câmara de medição e da parte superior do reator já que suas características estão de acordo com as linhas propostas no projeto da termobalança.

Segundo o código ASME, Seção VIII, Divisão 1 a espessura mínima para tampos planos soldados é de:

$$\text{Espessura Tampo}_{\text{Min}} = \text{Diâmetro}_{\text{Furação}} \sqrt{\frac{0,3 \times \text{Pressão}_{\text{Interna}}}{(\sigma_{\text{Permitida}})}}$$

$$\text{Espessura Tampo}_{\text{Min}} \cong 0,0236$$

Apesar de ter sido especificada para os tampos uma espessura mínima de 24 mm, usou-se flanges 6 pol ANSI B 16,5 300# ASTM A 105 com 35mm para garantir uma boa fixação das oito conexões NPT 1/4 (entrada/saída dos gases/sensores).

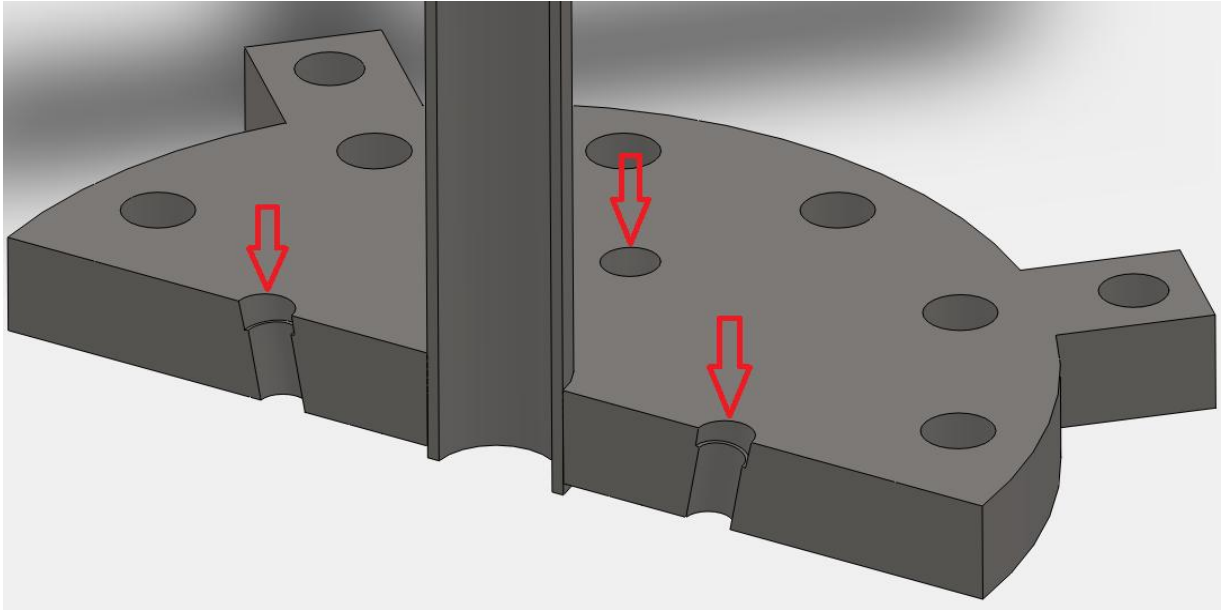


Figura 60 - Detalhe mostrando a inclinação de 80° da furação NPT 1/4, e as “abas guia” do tampo superior do reator.

O TUBO DE LIGAÇÃO

Seria interessante a especificação de um tubo com a menor espessura possível, pois este conduziria menos calor do reator para a câmara de medição e trocaria mais facilmente calor com a água do trocador. Mas ficaria muito difícil soldá-lo nos tampos do reator e da câmara de medição. Por isso foi especificado um tubo de 1 pol SCHEDULE 40S (padrão ANSI B-36.19 e B-36.10):

$$Raio_{Interno} = 0,01332 \text{ m}$$

$$Espessura = 0,00338 \text{ m}$$

Para uma pressão interna de 20 bar ($P_{interna} \cong 2 \text{ MPa}$) e segundo o código ASME, Seção VIII, Divisão 1 para cascos sem costura:

$$\sigma_{Circuferencial} \cong 9,08 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{Longitudinal} \cong 3,54 \text{ MPa}$$

Considerando $\sigma_{Permitida} = 61,80 \text{ MPa}$, os fatores de segurança são:

$$Fator \ de \ Seguran\c{c}a_{Circuferencial} \cong 6,08$$

$$Fator \ de \ Seguran\c{c}a_{Longitudinal} \cong 17,45$$

JUNTAS DE VEDAÇÃO

Para a especificação do material das juntas quatro critérios foram observados: pressão de operação, força de esmagamento, resistência química e temperatura de operação. Sendo os dois últimos decisivos neste projeto. Apesar de suas excelentes propriedades (resiliência, considerável resistência química, baixa permeabilidade etc.), o uso de juntas de elastômeros foi descartado devido ao limite de temperatura de operação aceito por esses materiais. Pelo mesmo motivo, o uso de juntas de papelão hidráulico também foi descartado. Dentre os tipos de juntas compatíveis ao projeto (juntas de metal, juntas mistas, juntas de “carbono flexível”, amianto etc.), as juntas a base de amianto foram as escolhidas devido a sua disponibilidade e custo.

CONTROLE DE PRESSÃO A JUSANTE DA VÁLVULA DE CONTROLE

A alternativa testada é o controle de pressão a jusante. Para a saída dos gases sempre “aberta”, a válvula atua como redutora de pressão (pressure reducing) no fornecimento de nitrogênio, ou seja, somente haverá a liberação de nitrogênio quando a válvula receber um sinal indicando que a pressão a jusante (depois da mesma) está abaixo do limite estabelecido. Esse método evita problemas de entupimento e falha nas válvulas além de permitir a saída dos gases da reação à alta temperatura. Esse controle exige que a pressão de fornecimento do nitrogênio esteja sempre acima da pressão estabelecida para o reator.

VÁLVULAS

Notou-se que para as exigências do projeto, há uma demanda por características de duas classes diferentes de válvulas. A simplicidade, dimensões reduzidas, preço, precisão e baixo tempo de resposta das válvulas solenóides e a robustez, facilidade de limpeza, o controle proporcional e a segurança das válvulas de controle industrial.

A aplicação de válvulas de controle industrial se mostrou inviável, pois elas trabalham com grandes vazões, necessitam de sistemas periféricos, tem grandes dimensões e são muito caras. Optou-se então pelo uso de válvulas solenóides.

SEGURANÇA

Por se tratar de um sistema operando sob pressão e altas temperaturas, a segurança é um fator extremamente importante. A termobalança sistema é controlada por computador, havendo riscos de perda de comunicação entre o computador e os

sensores, falhas de válvulas, erros de software etc. Para diminuir esses riscos foram implementadas as seguintes medidas:

- Uso de uma válvula de segurança no reator. A válvula atua reduzindo a pressão do reator sempre que a pressão subir acima de um limite ajustado.

- Para evitar a entrada de oxigênio no reator e evitar um incêndio da amostra, principalmente quando o reator estiver resfriando, na saída dos gases foi montado um registro que permite o fechamento do reator.

- Durante os ensaios é injetado nitrogênio (gás inerte) no interior da balança.