

INSTRUMENTAÇÃO APLICADA À MEDIÇÃO DO
PODER CALORÍFICO E PROPRIEDADES TÉRMICAS
DO GÁS NATURAL

ISRAEL ANDRADE ESQUEF

Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF

Campos dos Goytacazes, RJ

SETEMBRO, 2009

INSTRUMENTAÇÃO APLICADA À MEDIÇÃO DO
PODER CALORÍFICO E PROPRIEDADES TÉRMICAS
DO GÁS NATURAL

ISRAEL ANDRADE ESQUEF

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e
Tecnologia da Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em
Ciências Naturais”

Orientador: Prof. Helion Vargas

INSTRUMENTAÇÃO APLICADA À MEDIÇÃO DO
PODER CALORÍFICO E PROPRIEDADES TÉRMICAS
DO GÁS NATURAL

ISRAEL ANDRADE ESQUEF

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e
Tecnologia da Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em
Ciências Naturais”

Aprovada em de de

Comissão Examinadora:

Prof. Antônio Carlos Bento, (DSc.) - UEM.

Prof. Marcelo da Silva Sthel (DSc.) - UENF.

Prof. Marcelo Gomes da Silva, (DSc.) - UENF

Prof^a. Maria Priscila Pessanha de Castro, (DSc.) - UENF

Prof. Helion Vargas, (DSc.) - UENF (Orientador)

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Gás Natural	5
2.1.1	Características e Aplicações	6
2.1.2	Breve Histórico da Indústria de Gás Natural no Brasil	7
2.1.3	Panorama Energético Nacional	8
2.1.4	Propriedades e Dados Técnicos	11
2.1.5	Controle de Qualidade do Gás Natural	15
2.2	Transferência de Calor e Ondas Térmicas	17
2.2.1	Mecanismos de Transferência de Calor	18
2.2.2	Condução Unidimensional em Regime Estacionário	23
2.2.3	Geração e Propagação de Ondas Térmicas	27
2.3	Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas	30
2.3.1	Técnicas Fototérmicas	30
2.3.2	Modelo da Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas	31
3	Materiais e Métodos	38
3.1	O Calorímetro de Condução	38
3.1.1	Modelo Cilíndrico	40
3.1.2	Modelo Cônico	44
3.1.3	O Fator de Correção de Fluxo	47
3.1.4	Descrição da Instrumentação do Calorímetro	48
3.1.5	Procedimento Experimental de Medida	55

3.2	O Analisador Fototérmico de Gases	57
3.2.1	Determinação de Propriedades Térmicas de Gases	61
4	Resultados e Discussão	64
4.1	Propriedades Térmicas de Gases	65
4.1.1	Medidas de Difusividade Térmica do Gás Natural	71
4.1.2	Medidas de Diluição em Nitrogênio	73
4.2	Resultados com o Calorímetro de Condução	81
4.2.1	Poder Calorífico dos Gases Puros	85
4.2.2	Medidas de Calibração em Amostras de Gás Natural	93
4.2.3	Aplicação em Gás Natural Veicular	97
5	Conclusão e Perspectivas Futuras	100
	Referências	104
	Apêndice	108

Lista de Figuras

2.1	<i>Evolução histórica das reservas de GN no Brasil, 1974-2007 [BRASIL, 2008]</i>	9
2.2	<i>Evolução histórica comparativa entre produção, importação e consumo total de GN entre 1970 e 2007 [BRASIL, 2008].</i>	10
2.3	<i>Gráfico comparativo da evolução histórica do consumo de GN comparado a Gasolina, Alcool e GLP, entre 1970 e 2007 [BRASIL, 2008]</i>	11
2.4	<i>Especificação do GN no Brasil, definida pela Agencia Nacional do Petróleo - ANP</i>	12
2.5	<i>Volume elementar para a análise da condução de calor unidimensional</i>	19
2.6	<i>Volume elementar para a análise da condução de calor em três dimensões.</i>	21
2.7	<i>Representação da transferência unidimensional de calor e distribuição de temperatura em uma parede plana</i>	24
2.8	<i>Sistema cônico de área $A(x)$, com paredes adiabáticas e apresentando taxa de transferência de calor por condução constante.</i>	26
2.9	<i>Modelo da Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas</i>	31
2.10	<i>Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas</i>	33
2.11	<i>Curvas teóricas para os sinais em fase e em quadratura para a cavidade preenchida com ar.</i>	36
3.1	<i>Ilustração do fluxo de calor unidimensional no sólido que representa o modelo ideal de condução.</i>	39
3.2	<i>Simulação em Matlab do modelo cilíndrico bidimensional com aquecimento distribuído. (A) Condições de contorno. (B) Gráfico de distribuição de temperatura (isotermas) e fluxo de calor (setas).</i>	41

3.3	<i>Simulação em Matlab do modelo cilíndrico bidimensional com aquecimento concentrado. (A) Condições de contorno. (B) Gráfico de distribuição de temperatura (isotermas) e fluxo de calor (setas).</i>	42
3.4	<i>Vista em corte da peça cilíndrica. No detalhe, são mostrados os furos para inserção dos termopares ao longo do eixo da peça.</i>	43
3.5	<i>Vista em corte da peça cônica, com os furos para inserção dos termopares posicionados ao longo do eixo da peça.</i>	45
3.6	<i>Diagrama esquemático do sistema sensor térmico dos controladores de fluxo do tipo mássico.</i>	47
3.7	<i>Diagrama esquemático do arranjo experimental do Calorímetro.</i>	49
3.8	<i>(A) Cilindros concêntricos de aço inox montados. (B) Blocos de medição em inox 316L e trocador de calor em cobre eletrolítico. (Detalhe da fresagem interna ao bloco de cobre, para circulação de fluido refrigerante.)</i>	50
3.9	<i>(A) Detalhe do núcleo do calorímetro durante a montagem: reservatório de fluido (à esquerda), lã mineral para isolamento térmico (à direita), núcleo do calorímetro e paredes cilíndricas internas montadas no disco de acrílico (ao centro). (B) Montagem da lã mineral. (C) Montagem e fixação do conjunto no cilindro externo de suporte. (D) Sistema em funcionamento na bancada, em caráter experimental.)</i>	51
3.10	<i>Imagem do programa de aquisição de dados e controle do experimento com o calorímetro, desenvolvido em linguagem Labview</i>	54
3.11	<i>Curva experimental de aquecimento do calorímetro e definição do limiar entre os regimes transitório e estacionário do sistema térmico.</i>	56
3.12	<i>Ilustração da vista em corte da câmara cilíndrica do Analisador Fototérmico de Gases.</i>	57
3.13	<i>Diagrama esquemático do Analisador Fototérmico de Gases.</i>	58
3.14	<i>Esquema de detecção síncrona de um amplificador Lock-in</i>	60
3.15	<i>Comportamento do sinal fototérmico na cavidade ressonante preenchida com N_2. Comparativo entre uma curva teórica, obtida por simulação, e uma curva obtida experimentalmente no PTGA.</i>	61

4.1	<i>Gráfico da medida de nitrogênio, ilustrando o limite entre os regimes termicamente fino e termicamente grosso.</i>	66
4.2	<i>Medida de Nitrogênio apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.</i>	67
4.3	<i>Medida de Metano apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.</i>	68
4.4	<i>Medida de Etano apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.</i>	69
4.5	<i>Medida de Propano apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.</i>	69
4.6	<i>Medida de Butano apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.</i>	70
4.7	<i>Medida de GN Certificado apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.</i>	72
4.8	<i>Medida de GN Formulado apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.</i>	72
4.9	<i>Curvas experimentais obtidas com a técnica da cavidade ressonante para três níveis de diluição de metano em N_2</i>	74
4.10	<i>Medida de diluição de metano em N_2. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.</i>	75
4.11	<i>Medida de diluição de etano em N_2. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.</i>	75
4.12	<i>Medida de diluição de propano em N_2. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.</i>	76
4.13	<i>Medida de diluição de butano em N_2. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.</i>	76
4.14	<i>Medida de diluição de GN_{cert} em N_2. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.</i>	78
4.15	<i>Medida de diluição de GN_{form} em N_2. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.</i>	79

4.16	<i>Medida de otimização do procedimento de medida no calorímetro. PC do metano em função da temperatura da água.</i>	82
4.17	<i>Comportamento do PC em função do fluxo de gás - Metano.</i>	83
4.18	<i>Detalhe do comportamento da temperatura em três diferentes níveis de fluxo</i>	84
4.19	<i>Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para o metano.</i>	87
4.20	<i>Gráficos das medidas de PC do metano e histograma com ajuste gaussiano.</i>	87
4.21	<i>Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para o etano.</i>	88
4.22	<i>Gráficos das medidas de PC do etano e histograma com ajuste gaussiano.</i>	89
4.23	<i>Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para o propano.</i>	89
4.24	<i>Gráficos das medidas de PC do propano e histograma com ajuste gaussiano.</i>	90
4.25	<i>Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para o butano.</i>	90
4.26	<i>Gráficos das medidas de PC do butano e histograma com ajuste gaussiano.</i>	91
4.27	<i>Gráfico com pontos experimentais e valores teóricos para o PCI do metano, etano, propano e butano.</i>	92
4.28	<i>Gráfico dos valores de PC medidos para a diluição de Etano em Metano.</i>	93
4.29	<i>Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para GN_{cert}.</i>	94
4.30	<i>Gráficos das medidas de PC do GN_{cert} e histograma com ajuste gaussiano.</i>	94
4.31	<i>Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para GN_{form}</i>	95
4.32	<i>Gráficos das medidas de PC do GN_{form} e histograma com ajuste gaussiano.</i>	95
4.33	<i>Gráfico com pontos experimentais e valores teóricos para o PCI das amostras de gás natural.</i>	96
4.34	<i>Gráfico dos valores de PCI e PCS medidos para as três amostras de GNV.</i>	98

Lista de Tabelas

4.1	<i>Tabela com valores dos comprimentos de difusão térmica e difusividade térmica teóricos.</i>	67
4.2	<i>Tabela resultados experimentais e teóricos da difusividade térmica dos gases puros.</i>	71
4.3	<i>Tabela resultados experimentais da difusividade térmica das amostras de GN.</i>	73
4.4	<i>Tabela de resultados experimentais e valores teóricos da condutividade térmica dos gases puros.</i>	77
4.5	<i>Tabela de resultados experimentais e valores teóricos da ρc dos gases puros.</i>	78
4.6	<i>Tabela de resultados experimentais e valores teóricos da condutividade térmica das amostras de gás natural.</i>	80
4.7	<i>Tabela de resultados experimentais do ρc das amostras de GN e metano</i>	80
4.8	<i>Tabela de resultados experimentais e teóricos dos fatores de correção de fluxo (K) das amostras de gases puros e de GN.</i>	85
4.9	<i>Tabela de resultados experimentais e teóricos do PCI das amostras de gases puros.</i>	91
4.10	<i>Resultados experimentais do PC e valores teóricos do PCI, para amostras de gás natural.</i>	96
4.11	<i>Resultados experimentais comparados aos valores teóricos do PCS das amostras de gás natural.</i>	97
4.12	<i>Resultados experimentais do PCI e PCS, para amostras de gás natural veicular (GNV).</i>	98

Nomenclaturas

- α → Difusividade Térmica [cm^2/s]
 k → Condutividade Térmica [$W/cm.K$]
 e → Efusividade Térmica [$W.s^{\frac{1}{2}}/m^2.K$]
 c_p → Calor específico a pressão constante [$J/mol.K$]
 ρ → Densidade [mol/L]
 ρc → Capacidade Térmica Volumétrica [$mJ/cm^3.K$]
 φ → Fluxo de gás [m^3/s]
 ω → Frequência Angular [rad/s]
 L → Distância [m]
 h → Coeficiente de convecção térmica
 τ → Constante de tempo [s]
 ϑ → Constante de Stefan-Boltzmann
 ϵ → Coeficiente de emissividade térmica
 ς → Desvio padrão
 σ → Número de onda complexo de difusão térmica
 γ → Relação entre coeficientes de reflexão em interfaces de meios.
 b → Coeficiente de acoplamento térmico e_1/e_2
 λ → Razão entre condutividades térmicas
 χ → Razão entre difusividades térmicas
 GN → Gás Natural
 GNV → Gás Natural Veicular
 $PTGA$ → Analisador Fototérmico de Gases [Photo-Thermal Gas Analyser]
 PC → Poder Calorífico

Agradecimentos

Ao Prof. Helion Vargas pela orientação, confiança e pelo constante estímulo, durante esses anos de convivência. Sou grato pelo apoio irrestrito, pelas cobranças, pelos desafios apresentados, por todo o conhecimento compartilhado e, principalmente, pelo exemplo de dedicação à vida acadêmica.

À minha Ana, pela parceria na vida, na pesquisa e em tudo mais...

Aos meus pais Paulo e Rosa Esquef, meus irmãos Gisele e Paulo, sempre comigo.

Aos meus primos, tios e todos os agregados da família Esquef.

Ao João Gomes, Cláudia, Amandinha e todos da família Siqueira.

Ao Prof. Luiz Carlos M. Miranda, pelas contribuições teórico-experimentais.

Aos Professores do LCFIS/PGCN pelo apoio e compreensão pela minha dupla jornada no laboratório.

Em especial, ao Prof. Marcelo Gomes, Prof. José Augusto Lima, Prof. Marcelo Sthel e Prof. Edson Corrêa, que deram contribuições ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico Luiz Antônio Miranda, pelo suporte técnico de alto nível e pelas sugestões na parte experimental.

Aos técnicos Aldeci e Carlos, pelo auxílio no desenvolvimento das partes mecânicas.

A todo corpo técnico do LCFIS, Rosane Toledo, Luiz Telmo Auler, Ronaldo Lerner e Sérgio Dutra.

À Isabel Barreto, secretária do LCFIS, e ao Edson Terra, da Secretaria Acadêmica do CCT, pelo suporte administrativo.

A todos os alunos e ex-alunos do grupo de pesquisa do LCFIS, com quem tive o privilégio de conviver nestes anos.

Aos meus amigos em geral, sempre na torcida.

Resumo

O presente trabalho apresenta uma nova metodologia para a medição do poder calorífico de gases combustíveis, com ênfase no gás natural. Um instrumento analítico denominado Calorímetro de Condução, implementa a metodologia proposta, fundamentada na lei de Fourier para a condução de calor.

De forma complementar, a técnica da cavidade ressonante de ondas térmicas é utilizada para a medição de propriedades térmicas das amostras dos gases investigados. Com a aplicação da técnica fototérmica determina-se os valores da difusividade térmica. Também são obtidos os valores de condutividade térmica e capacidade térmica volumétrica, utilizando o modelo da geométrico para misturas binárias de gases.

A utilização do analisador fototérmico na caracterização das propriedades térmicas dos gases se apresenta como um importante mecanismo de correção do fluxo de gás utilizado no calorímetro, especialmente para as amostras de gás natural.

A metodologia experimental implementada no calorímetro é aplicada na medição do poder calorífico de gases combustíveis puros: metano, etano, propano e butano, que são os principais constituintes do gás natural. São apresentadas medições de amostras de gás natural de referência e as séries de observações obtidas sob condições de repetitividade, para calibração do instrumento e determinação do nível de incerteza.

Como exemplo de aplicação, o Calorímetro de Condução é utilizado para a medição de diferentes amostras de gás natural veicular, coletado em diferentes postos de abastecimento da região.

Abstract

This work presents a new methodology for measuring the calorific power of gas fuel, with focus in natural gas. An analytical instrument (Conduction Calorimeter) was developed based on the Fourier law for heat conduction, as a measuring principle.

In a complementary way, the well established thermal wave resonant cavity technique was applied aiming the experimental determination of the gas thermal properties. By using this technique, combined with a geometrical model for binary gas mixtures, we determine the gas thermal diffusivity, thermal conductivity and volumetric heat capacity. The photothermal gas analyser was also important to determine the correcting factors for adjusting the mass flow for each natural gas sample.

The new methodology was applied for measuring the calorific power of the main flammables components of the natural gas: methane, ethane, propane and butane.

As results, experimental measurements of natural gas reference samples are presented. For an accurate analysis of each specific gas sample, a set of replicated measurements was taken in order to investigate repeatability and find the correct measurand value and the associated uncertainty.

As an example of a practical application, a few measurements of vehicular natural gas, sampled at distinct local gas fuel stations are presented.

Capítulo 1

Introdução

Os setores de petróleo e gás sempre tiveram com desafio principal o desenvolvimento de tecnologia para produção, exploração, refino e distribuição do petróleo e seus derivados.

Atualmente, estes setores têm se defrontado com novos desafios e novas tendências, ditadas por questões geopolíticas, crises energéticas mundiais, mudanças climáticas no planeta, etc. A análise desta conjuntura atual e a perspectiva de sobrevivência num cenário futuro vêm direcionando empresas, originalmente exploradoras e produtoras de petróleo, a adotar estratégias que as permitam transformar-se efetivamente em empresas de energia.

Neste contexto estão inseridas questões como o desenvolvimento sustentável, energias renováveis, combustíveis limpos, crescimento do gás natural na matriz energética e um controle de qualidade mais restritiva para os combustíveis. O desenvolvimento deste novo cenário envolve investimentos em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para o setor de combustíveis.

Estas mudanças já têm modificado as estratégias do setor, como as exigências governamentais com programas de melhoria de qualidade de combustíveis e restrições ambientais mais rígidas. Além disso, o impacto ambiental de produtos e processos assumiu importante papel na sustentabilidade de longo prazo das empresas e em sua valorização no mercado de capitais. Investir em tecnologia de combustíveis tem sido fator primordial para o desenvolvimento de equipamentos e veículos ambientalmente corretos, ou seja, menos poluentes. Tais investimentos têm viabilizado o avanço tecnológico necessário para a produção de combustíveis limpos de alta qualidade.

O maior aproveitamento do gás natural dos poços brasileiros, aliados a recentes descobertas

de grandes reservas deste gás, resultou em crescentes incentivos governamentais para o uso do gás natural (GN). Como exemplo, pode-se citar a adaptação de turbinas, geradores e motores a combustão, originalmente projetados para utilizar o diesel e gasolina, para operar com o GN. Tais incentivos desencadearam um forte crescimento da conversão de automóveis para o GN, assim como a sua utilização em usinas termoelétricas e em processos industriais, em substituição ao gás liquefeito de petróleo (GLP).

O desenvolvimento de instrumentos analíticos que sejam capazes de medir propriedades físicas, como a condutividade térmica e difusividade térmica, constituem uma etapa importante na caracterização deste combustível. A determinação precisa das propriedades térmicas e as correlações com a composição do GN é um passo importante para o desenvolvimento de novos instrumentos analíticos. Conseqüentemente, este avanço tecnológico poderá contribuir para a viabilidade técnica do controle intensivo da qualidade e conformidade do gás, segundo as normas em vigor.

A caracterização do GN por suas propriedades térmicas pode ser útil na identificação de adulterações na sua composição, ocorridas na distribuição ou comercialização. A utilização de um GN fora das especificações pode trazer prejuízos tanto financeiros quanto ambientais, visto que os equipamentos e máquinas são projetados e adaptados para operar com o GN dentro de um padrão pré-estabelecido. As conseqüências são a menor eficiência energética, evasão fiscal e principalmente aumento de emissão de gases e substâncias poluentes na atmosfera.

Um grande desafio que se apresenta a partir do aumento do consumo e conseqüente popularização do uso do GN é a efetiva medição da quantidade de energia fornecida por unidade de volume. Atualmente, o GN é comercializado por volume consumido e, considerando que é um gás de origem natural, possui significativas variações em sua composição. Existem limites máximos e mínimos, definidos nas normas nacionais e internacionais, que determinam a conformidade do GN para a comercialização. Entretanto, estas variações na composição podem ser significativas, principalmente para os grandes consumidores, tais como indústrias e usinas geradoras de energia. O que se paga pelo volume de gás consumido reflete, na verdade, à média de energia fornecida no período.

Este trabalho de tese apresenta uma nova metodologia analítica para a medição do poder calorífico de gases combustíveis, com ênfase no Gás Natural. Esta metodologia está implementada em um instrumento analítico desenvolvido durante o período de duração do doutorado,

denominado Calorímetro de Condução. Este novo instrumento é capaz de medir a energia térmica fornecida pelos gases combustíveis de forma direta. Ele realiza a combustão atmosférica do gás, de forma controlada, utilizando uma célula de medição baseada na lei de Fourier para a condução de calor.

A técnica fototérmica conhecida como Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas também é utilizada para a caracterização de propriedades térmicas dos gases combustíveis e do GN.

Os resultados anteriores obtidos com a técnica da cavidade ressonante de ondas térmicas, tanto na determinação de propriedades térmicas de gases quanto na detecção de adulterantes em gasolina, serviram como motivação para o aprimoramento da instrumentação e sua aplicação para o caso do GN.

O instrumento que implementa esta técnica fototérmica, anteriormente chamado de Interferômetro de Ondas Térmicas (IOT), passa a ter uma célula de medida mais sensível e adaptada para gases. Neste trabalho é chamado de Analisador Fototérmico de Gases (PTGA)¹. A utilização do PTGA permite a medição da difusividade térmica dos gases, assim como a obtenção de outras propriedades térmicas, com a utilização de modelos empíricos para misturas binárias.

A utilização de modelos empíricos para misturas binárias torna possível estimar com boa precisão, a condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica. A determinação da capacidade térmica volumétrica permite o ajuste preciso do fator de correção de medidores de fluxo do tipo mássico (amplamente utilizados na indústria). Estes medidores utilizam fatores de correção predeterminados, utilizando os valores padrão para a densidade e o calor específico dos gases puros que diferem do gás para qual o instrumento fora calibrado.

Sendo um gás de origem natural, com composição variável, mudanças nestas propriedades físicas introduzem uma incerteza em relação ao fluxo real de GN medido. A utilização do PTGA em conjunto com o calorímetro permite diminuir esta incerteza, ajustando o medidor de fluxo para cada amostra de GN, sem a necessidade de determinação prévia de sua composição.

Adicionalmente, o analisador fototérmico permite a avaliação da composição geral do gás natural, em comparação com amostras padrão, não discriminando cada elemento que o compõe, mas classificando cada amostra em função das grandezas físicas medidas. Isto pode significar uma nova forma de avaliação qualitativa do gás natural, podendo indicar a ocorrência de adulterações propositais ou acidentais.

¹ Abreviação do termo "Photothermal Gas Analyser"

O desenvolvimento de novas metodologias para a medição do poder calorífico do GN contribui para o controle de qualidade deste combustível e para que se possa, em um futuro próximo, normalizar a comercialização deste combustível em função efetivamente da energia fornecida, e não mais apenas por volume consumido.

O **Capítulo 2** apresenta a revisão bibliográfica realizada para este trabalho. Nele são apresentados os fundamentos da transferência de calor, com ênfase no mecanismo de condução, e os modelos teóricos para a condução unidimensional de calor que foram aplicados no desenvolvimento do calorímetro. Ainda neste capítulo são apresentados o conceito e formalismo matemático das ondas térmicas, assim como os fundamentos da técnica de cavidade ressonante de ondas térmicas.

No **Capítulo 3** são apresentadas as metodologias e a descrição detalhada da instrumentação presente tanto no Calorímetro de Condução quanto no Analisador Fototérmico de Gases. São descritos todos os procedimentos experimentais que foram adotados, com destaque para os detalhes da câmara e das células que foram construídas para ambos os instrumentos.

O **Capítulo 4** apresenta os resultados experimentais obtidos com o PTGA e com o Calorímetro de Condução, para os gases puros (metano, etano, propano e butano) e para as amostras de GN.

As medidas preliminares, realizadas durante os processos de ajuste e calibração dos instrumentos, visam à normalização dos procedimentos de medida e a determinação de valores fixos para os parâmetros presentes nos modelos teóricos.

São apresentados os resultados dos valores de difusividade térmica das amostras, obtidas com a técnica de cavidade ressonante, assim como os valores de condutividade térmica e de capacidade térmica volumétrica, obtidas com a aplicação de modelo para misturas binárias.

As medidas de poder calorífico dos gases, obtidos com o Calorímetro de Condução, são apresentados em gráficos individuais, que ilustram o comportamento de sistema térmico.

A etapa de calibração do instrumento envolve a realização de vinte e cinco repetições da medição no Calorímetro de Condução, para cada tipo de gás, com a consequente análise estatística da incerteza, obtida através do cálculo do desvio padrão.

Ao final são apresentados resultados obtidos em amostras de gás natural veicular (GNV), como exemplo de uma aplicação do Calorímetro de Condução.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Gás Natural

O Gás Natural (GN) é uma mistura de hidrocarbonetos que, a temperatura e pressão atmosféricas ambientes, permanece no estado gasoso. De modo similar aos demais combustíveis fósseis é originado da decomposição de matéria orgânica fossilizada ao longo de milhões de anos. É originalmente encontrado na natureza em acumulações de rochas porosas no subsolo (terrestre ou marinho), freqüentemente associado ao petróleo.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) define como Gás Natural Associado aquele produzido de jazida onde ele é encontrado dissolvido no petróleo ou em contato com petróleo subjacente saturado de gás e como Gás Natural Não-Associado aquele produzido de jazida de gás seco ou de jazida de gás e condensado [ANP, 2002]. Os maiores teores de carbono são encontrados no gás natural não-associado.

Em seu estado bruto, o gás natural é composto principalmente por metano, com proporções variadas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados, em menor proporção. Possui também CO_2 , N_2 , H_2S , água, ácido clorídrico, metanol e outras impurezas. Portanto, pode-se denominar Gás Natural às misturas de hidrocarbonetos gasosos com predominância de moléculas de metano (CH_4).

Os hidrocarbonetos gasosos também podem ser extraídos do petróleo bruto, a partir dos processos de refino. Em particular, o butano e o propano, extraídos na refinaria ou nas unidades de processamento de GN, são utilizados na constituição do gás liquefeito do petróleo (GLP).

Considerando o aspecto de composição química, o GLP pode ser classificado também como

um gás de origem natural. Entretanto, na cadeia de produção, distribuição e consumo são considerados produtos de classes distintas. As suas características normalmente os direcionam predominantemente para aplicações específicas, sendo que em alguns casos há um grau de competição e substituição. Como exemplo podemos citar o uso doméstico para aquecimento direto e calor de processo.

Os gases chamados de manufaturados ou sintéticos são aqueles produzidos a partir do carvão mineral. Estes gases constituíram o nascimento da indústria do gás em diversas partes mundo, incluindo o Brasil, a partir do século XVIII. Apenas no final do século XX foi que os gases de origem natural superaram os manufaturados em produção, distribuição e comercialização em todo o planeta [DOS SANTOS, 2007].

2.1.1 Características e Aplicações

As principais propriedades do GN são a sua densidade em relação ao ar, o poder calorífico, os teores de carbono, CO_2 , hidrogênio, oxigênio e compostos sulfurosos. Outras características intrínsecas importantes são os baixos índices de emissão de poluentes, em comparação a outros combustíveis fósseis, rápida dispersão em caso de vazamentos e os baixos índices de odor e de contaminantes. Ainda, em relação a outros combustíveis fósseis, o GN apresenta maior flexibilidade, tanto em termos de transporte como de aproveitamento.

Devido a vantagens econômicas, ecológicas e qualidades relativas a aspectos de segurança, o GN tem se tornado uma fonte atrativa de energia em todo o mundo. É considerado como fonte nobre de energia, pois possui elevado poder calorífico por unidade de massa, além da menor necessidade de processamento para distribuição e consumo, em relação aos demais combustíveis de origem fóssil.

O seu transporte exige elevados investimentos iniciais na construção de redes de dutos, mas se caracteriza por ser um dos meios mais seguros e confiáveis. Adicionalmente, a sua utilização permite a redução da frequência de manutenção dos equipamentos e não exige a formação de estoque por parte do distribuidor ou consumidor final. A capacidade de fornecimento contínuo e a não necessidade de formação de estoque é um aspecto importante de segurança. Aliado a isso, o reduzido poder de inflamabilidade do GN e a característica de rápida dispersão em vazamentos (por ter densidade menor que a do ar) torna o GN um dos combustíveis mais seguros da atualidade. Possui capacidade ampla de utilização, inclusive em substituição à

maioria dos combustíveis em aplicações gerais.

Além de insumo básico da indústria gasoquímica, o gás natural tem-se mostrado cada vez mais competitivo em relação a vários outros combustíveis, tanto no setor industrial como no de transporte e na geração de energia elétrica. Nesse último caso, a inclusão do gás natural na matriz energética nacional, conjugada com a necessidade de expansão do parque gerador de energia elétrica e com o esgotamento dos melhores potenciais hidráulicos do país, tem despertado o interesse de analistas e empreendedores em ampliar o seu uso na geração termelétrica [ANEEL, 2005].

Entretanto, a sua utilização na geração de energia termoelétrica no Brasil tem sido alvo de questionamentos e reflexões. De acordo com Dos Santos [2007, p. 76], a amplitude de aplicações do GN o torna um competidor em potencial de quase todas as demais fontes de energia, inclusive a eletricidade. Além de competir com a eletricidade, o GN pode substituí-la diretamente, apresentando grandes vantagens, na maioria dos processos em que essa é utilizada para fins térmicos. A proposta apresentada pelo autor é a expansão da utilização do GN como um aliado na redução do uso da eletrotermia (uso da eletricidade para geração de calor), tanto em ambiente industrial como residencial. A utilização do GN nestas aplicações apresenta maior eficiência energética, o que contribuiria para um melhor aproveitamento de recursos hídricos nacionais e redução de impactos, principalmente ambientais.

2.1.2 Breve Histórico da Indústria de Gás Natural no Brasil

Em 1821 um poço aberto por Willian Hart em Fredonia, Pensilvania, Estados Unidos, produziu gás natural que foi canalizado para as cidades em torno do mesmo com a finalidade de iluminar casas e ruas [PETROLEUM ECONOMIST, 1998]. Pode-se dizer que nesta data foi fundada a moderna indústria do gás natural.

No Brasil, a distribuição de Gás manufacturado iniciou-se no final do século passado com as redes urbanas no Rio de Janeiro e São Paulo. O Gás Natural somente passou a ser produzido no Brasil a partir de 1960 com as descobertas de Petróleo na Bahia e ficou restrita a área próxima a sua produção.

Na década de 80, com o aumento da produção nacional de Petróleo e com a construção da rede de gasodutos que liga a Bacia de Campos ao Rio de Janeiro e São Paulo, o GN foi finalmente disponibilizado para consumo residencial e industrial na região Sudeste. Da mesma

forma, no Nordeste do país, a conclusão do gasoduto ligando Guimarães a Cabo possibilitou a distribuição de GN nos estados de Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte [NEIVA, 1988].

Apesar do esforço em se construir vias de escoamento e transporte da produção de gás, as reservas e produção brasileira sempre foram pequenas perante o consumo total de energia primária do país. Na década de 90, com a assinatura do acordo Bolívia-Brasil, iniciou-se, primeiramente a construção do gasoduto para Belo Horizonte e em seguida a construção do Gasoduto ligando Rio Grande na Bolívia a Campinas no Brasil (concluído em 1999), e posteriormente a Porto Alegre. No Nordeste a rede de gasodutos foi ampliada e atualmente atravessa os estados da Bahia, Sergipe, Alagoas, Pernambuco, Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará [CARVALHO, 2006]..

Este recente cenário de expansão e crescimento está relacionado com a decisão governamental, tomada em 1992 pela Comissão de Energia e Gás do Ministério de Minas e Energia (MME). A diretriz principal foi o aumento da participação do GN na matriz energética brasileira, até então em 2.5% para 12% em 2010. Este passou a ser o objetivo institucional do MME, sendo apoiado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), no ano de 2000, com a regulamentação e planejamento de estratégias para o setor [FERNANDES et al, 2008].

2.1.3 Panorama Energético Nacional

Nesta seção são apresentados alguns dados estatísticos que representam a evolução histórica do GN no Brasil. A fonte única de consulta destes dados foi o Portal do Ministério de Minas e Energia [BRASIL, 2008], órgão que tem como empresas vinculadas a Eletrobrás e a Petrobras (empresas de economia mista), as agências nacionais de Energia Elétrica (ANEEL), do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), além do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Diversos dados estatísticos do panorama energético nacional são anualmente disponibilizados em planilhas com dados consolidados e diversificados para diversas as áreas: produção, exploração, setores industriais, consumo, etc.

O objetivo principal da apresentação destes dados estatísticos é demonstrar o crescimento da participação do GN tanto na produção quanto nos setores industriais e de consumo. A figura 2.1 apresenta a evolução das reservas provadas de GN no Brasil, de 1974 até o ano de 2007.

Nota-se o aumento de reservas a partir do início dos anos 90, reflexo das descobertas de campos de produção na bacia de Campos. A partir de 2004 [BRASIL, 2008], ocorre um salto no volume das reservas provadas, fato relacionado principalmente com a descoberta do campo de Santos e do campo de Tupi, parte no litoral do Estado do Rio de Janeiro e parte no Estado de São Paulo. É válido ressaltar que as recentes descobertas de petróleo e gás na chamada região do Pré-Sal ainda não estão incluídas nestes dados. Portanto, é bastante provável que com a comprovação dos volumes recuperáveis de GN destes novos campos, as reservas nacionais tendam a aumentar significativamente nos próximos anos.

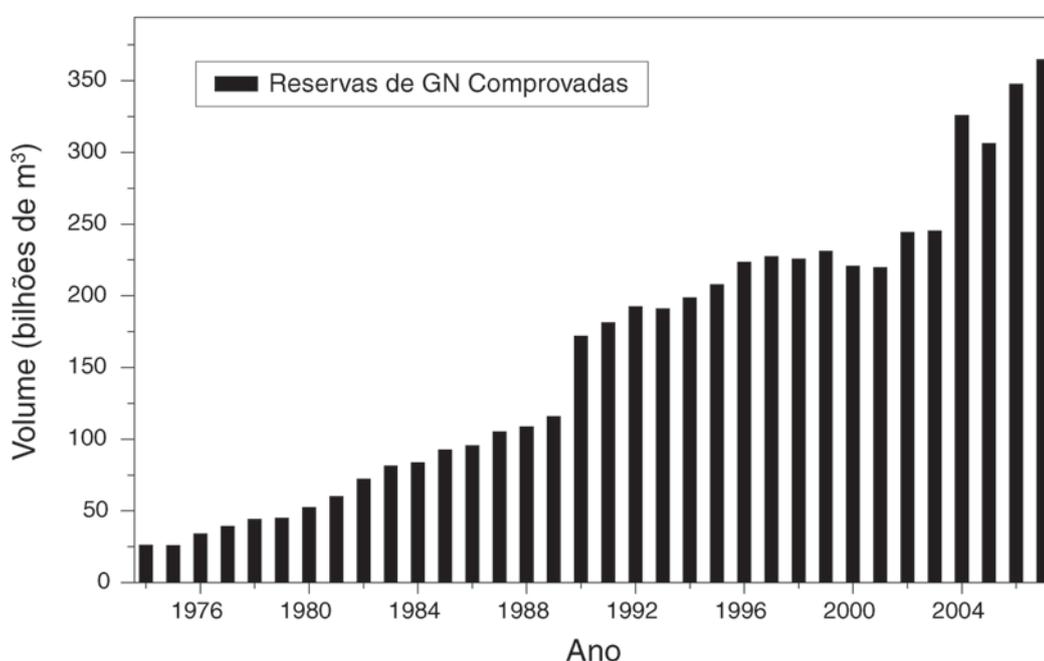


Figura 2.1: *Evolução histórica das reservas de GN no Brasil, 1974-2007 [BRASIL, 2008]*

A figura 2.2 apresenta a evolução histórica da produção, importação e consumo de GN no Brasil, de 1970 até o ano de 2007. Nota-se o aumento de produção e consumo, equilibrados, a partir dos anos 80, coincidente com o início da operação dos primeiros gasodutos. O salto na produção e consumo a partir dos anos 90 já é decorrente da política de expansão do gás na matriz energética nacional. Merecem destaque na análise do gráfico, o início da importação de GN em grande escala, a partir de 2000 e a produção interna sendo superada pelo consumo em 2003. Como consequência, observa-se um aumento significativo na importação de GN a partir de 2004, o que já demonstra a dependência brasileira do GN importado, principalmente da Bolívia, e o risco de desabastecimento, no caso de uma suspensão de fornecimento.

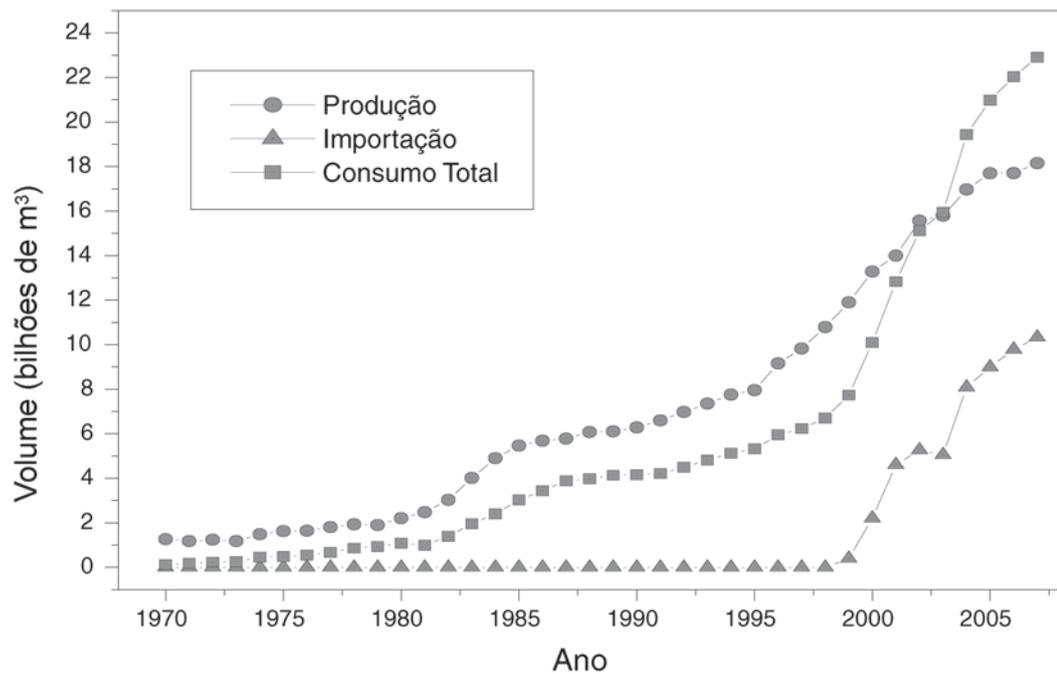


Figura 2.2: *Evolução histórica comparativa entre produção, importação e consumo total de GN entre 1970 e 2007 [BRASIL, 2008].*

Este cenário de crescimento (produção, importação e consumo) do GN deve ser analisado de modo comparativo em relação a outras fontes de energia. É natural imaginar que com o aumento do uso do GN em diversos setores da economia, outras fontes de energia tenham sido substituídas pelo GN.

No setor industrial, como por exemplo, no setor siderúrgico, muitos equipamentos foram adaptados para permitir o funcionamento com o GN. Nas capitais e grandes cidades, o uso do GN encanado já é uma realidade, em substituição ao GLP. No setor de transporte, diversas frotas de coletivos urbanos e táxi foram convertidas para o Gás Natural Veicular (GNV). Particularmente no Estado do Rio de Janeiro, as concessões de incentivos fiscais motivaram a conversão em massa de veículos automotores de particulares para o uso com o GNV.

Na figura 2.3 pode-se observar a evolução histórica do consumo de GN em comparação com o Álcool, a Gasolina e o GLP. A partir da década de 80, observa-se o aumento do consumo do Álcool em detrimento a gasolina, no período do programa governamental Pro-Álcool. Analisando-se os dados mais recentes, do meio dos anos 90 até o ano de 2007, nota-se o aumento significativo do consumo do GN.

Ao mesmo tempo, pode-se observar um declínio no consumo do GLP, álcool e gasolina. O

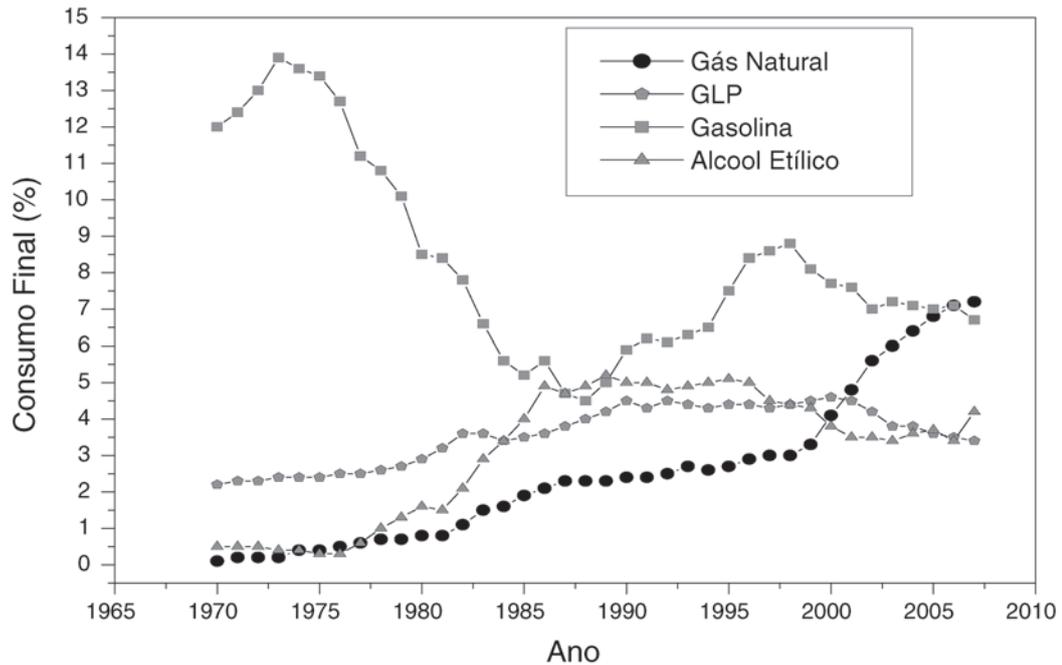


Figura 2.3: Gráfico comparativo da evolução histórica do consumo de GN comparado a Gasolina, Alcool e GLP, entre 1970 e 2007 [BRASIL, 2008]

consumo de gasolina foi inclusive superado pelo GN em 2007, em termos globais. Particularmente neste ano, 2007, observa-se o declínio acentuado do consumo da gasolina coincidente com um aumento proporcional do consumo de álcool, motivado principalmente pela popularização dos veículos bi-combustível (popularmente chamados de carros "flex").

Este resumido panorama energético nacional, com foco no GN, confirma o que já foi dito anteriormente sobre a ampliação da presença do GN nos diversos setores da economia do País. A participação do GN na matriz energética já supera os 7 % no ano de 2007, com meta de 12 % até 2010. A ampliação e interligação da rede de gasodutos já tornam este combustível uma realidade para os grandes e pequenos consumidores em vários estados do Brasil. Este crescimento da presença do GN deve ser seguido por medidas regulatórias e de fiscalização. Do ponto de vista tecnológico, é possível prever uma demanda na área de pesquisa e desenvolvimento direcionado para o setor, como consequência deste crescimento.

2.1.4 Propriedades e Dados Técnicos

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão regulador das atividades que integram a indústria do petróleo e gás natural e a dos biocombustíveis

no Brasil. É a autarquia federal responsável pela execução da política nacional para o setor energético do petróleo, gás natural e biocombustíveis.

A ANP estabelece regras, por meio de portarias, instruções normativas e resoluções que definem os padrões e normas técnicas a serem adotadas pelo o setor. É responsável ainda pela fiscalização das atividades de indústrias reguladas.

É a ANP que define a especificação do Gás Natural no Brasil, ou seja, define os limites máximos e mínimos dos seus componentes, assim como os limites de propriedades físicas como o poder calorífico.

CARACTERÍSTICA	Unidade	Limites*	
		Mínimo	Máximo
Poder Calorífico Superior (PCS)	MJ/m ³	35,00	42,00
Metano (CH ₄)	% volume	86,0	100,0
Etano (C ₂ H ₆)	% volume	0	10,0
Propano (C ₃ H ₈)	% volume	0	3,0
Butano (C ₄ H ₁₀) e mais pesados.	% volume	0	1,5
Oxigênio (O ₂)	% volume	0	0,5
Inertes (N ₂ + CO ₂)	% volume	0	4,0
Gás Sunfidrico (H ₂ S)	mg/m ³	0	10,0
Índice de Wobbe (PCS/ρ)	MJ/m ³	46,50	52,50

Fonte: Portaria ANP nº 104 de 8 de Julho de 2002.

* Limites especificados são valores referidos a 273,15 K (0 °C) e 101,325 kPa (1 atm), para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste

Figura 2.4: *Especificação do GN no Brasil, definida pela Agência Nacional do Petróleo - ANP*

A Portaria ANP nº 104 de Julho de 2002 [ANP, 2002] aprova e estabelece a especificação do gás natural, de origem nacional ou importada, a ser comercializado no País. No referido documento, define-se o gás natural como um gás combustível processado que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente metano, etano, propano e hidrocarbonetos mais pesados em quantidades menores. Apresenta normalmente gases inertes, tais como nitrogênio e dióxido de carbono, bem como traços de outros constituintes.

A etapa de processamento do gás permite reduzir concentrações de componentes potencialmente corrosivos como o sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, além de outros componentes como a água e hidrocarbonetos mais pesados, condensáveis quando do transporte e da distribuição do gás.

Em resumo, a Portaria nº 104 da ANP define uma série de normas técnicas, tipo de ensaios e propriedades de desempenho que, em sua maioria, seguem normas internacionais (ISO¹ e ASTM²). Em uma portaria conjunta com o INMETRO³, [ANP/INMETRO, 2000], fica estabelecido o regulamento técnico de medição, com as condições e requisitos mínimos para os sistemas de medição de petróleo e gás natural. A maioria das definições é específica para os fins de fiscalização e regulação, portanto fogem do objetivo deste trabalho.

Entretanto, existem definições básicas que são fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Na tabela 2.4 são apresentados, de forma resumida, a especificação técnica para o GN, incluindo limites máximos e mínimos de seus constituintes, assim como propriedades como o Poder Calorífico (PC) e índice Wobbe.

São definidos ainda:

- Poder Calorífico Superior

“Quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão completa de uma quantidade definida de gás com o ar, à pressão constante e com todos os produtos de combustão retornando à temperatura inicial dos reagentes, sendo que a água formada na combustão está no estado líquido.” [ANP, 2002]

- Poder Calorífico Inferior

“Quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão completa de uma quantidade definida de gás com o ar, à pressão constante e com todos os produtos de combustão retornando à temperatura inicial dos reagentes, sendo que todos os produtos inclusive a água formada na combustão estão no estado gasoso.” [ANP, 2002]

O poder calorífico do GN está relacionado com o calor de combustão da molécula do gás combustível e, portanto, com a energia liberada pela reação de combustão completa com um oxidante. Pode também ser calculada a partir das energias de formação das moléculas, considerando que os compostos em condições elementares possuem entalpia de formação igual a zero [VENÂNCIO, 2003].

¹ISO - International Organization for Standardization

²ASTM - American Society for Testing and Materials

³Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

Portanto, pode se determinar o poder calorífico de um gás combustível pela análise da reação de combustão, através dos calores de combustão dos compostos, determinando a diferença entre os calores de formação dos reagentes e produtos da combustão. A adição do calor latente de condensação das moléculas de vapor d'água resultantes da combustão é que define se o PC será do tipo Superior (PCS).

Os métodos de medição indireta do PC utilizam detectores para determinar a composição do gás ou dos produtos resultantes de uma combustão catalítica. A cromatografia gasosa (GC) e espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) são exemplos de metodologias utilizadas para medição indireta do poder calorífico. Estas metodologias são aplicadas para determinar a composição química do GN, fornecendo o percentual de volume molar de cada componente do gás, permitindo o cálculo do PC através de expressões definidas em normas específicas. O cálculo do PC do GN ou dos demais gases combustíveis é definido nas normas *NBR 15213* [NBR, 2008] e *ISO 6976* [ISO, 1995].

Para o caso do GN, a metodologia padrão adotada pela ANP para a análise da composição do GN é a cromatografia gasosa, com procedimentos definidos pela norma *ISO 6974*. Através da cromatografia em fase gasosa pode-se determinar a composição química do GN, obtendo-se o percentual de volume molar de cada componente presente na amostra. O cálculo do PC é realizado de forma indireta, ou seja, através de expressões matemáticas definidas nas normas *NBR 15213* e *ISO 6976*, utilizando valores tabelados de poder calorífico de cada componente.

Um outro parâmetro importante para a caracterização de gases combustíveis é o Índice de Wobbe (ou Número de Wobbe). Este índice é definido como sendo a relação entre o PC e a raiz quadrada da densidade relativa (ρ_R) sob as mesmas condições de temperatura e pressão.

$$W = \frac{PC}{\sqrt{\rho_R}} \quad (2.1)$$

O índice ou número de Wobbe é uma medida da quantidade de energia disponibilizada em um sistema de combustão através de um orifício injetor. A quantidade de energia disponibilizada é uma função linear do índice de Wobbe. Assim, no caso em que dois gases apresentem composições distintas, mas com o mesmo índice de Wobbe, estes disponibilizarão à mesma quantidade de energia através de um orifício injetor à mesma pressão.

As unidades dos Números de Wobbe são as mesmas unidades que expressam o poder

calorífico, já que a densidade relativa ao ar é adimensional. Porém, apesar de possuírem as mesmas unidades, as conceituações físicas do Número de Wobbe e do Poder Calorífico são diferentes. O número de Wobbe é utilizado no cálculo de injetores de gases combustíveis para queimadores e como um parâmetro de referência para orientar a intercambiabilidade dos gases em equipamentos combustores, tal como no cálculo de misturas de ar propanado para substituição de gás natural.

2.1.5 Controle de Qualidade do Gás Natural

O crescimento significativo da participação do GN na matriz energética nacional, com reflexos nos setores industriais, foi demonstrado nas seções anteriores através de dados estatísticos governamentais. Isto é um indicativo de que há uma demanda para desenvolvimento de novas metodologias e instrumentos analíticos, específicos para processamento e controle da qualidade do GN distribuído e consumido no País.

O GN é um gás multicomponente (apesar da predominância do metano) e de origem natural, o que possibilita variações em sua composição. A variação da composição do GN provoca incertezas tanto na energia fornecida pelo combustível aos variados processos de transformação, como também em questões ambientais importantes.

A queima do gás natural, em processos industriais (caldeiras, fornos, boilers, etc.), ambiente residencial (aquecimento) ou em veículos automotores, produz na prática a emissão de diversos compostos nocivos. Dentre eles podemos citar o metano (CH_4), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), óxido nítrico (N_2O), material particulado e compostos sulfurados, como o dióxido de enxofre (SO_2) e gás sulfídrico (H_2S).

A presença destes gases na atmosfera contribui para a formação de oxidantes fotoquímicos e chuva ácida, bem como para a intensificação das mudanças climáticas globais, dado que o dióxido de carbono e o metano estão entre os principais gases estufa.

Na situação em que o GN está dentro das especificações de qualidade e é utilizado em processos de transformação via combustão completa, a quase totalidade (> 99%) dos carbonos são convertidos em CO_2 durante a reação de combustão. Os carbonos não convertidos em CO_2 resultam em metano CH_4 , (CO) e compostos orgânicos voláteis, sendo estes últimos em menor quantidade.

O GN, apesar de ser um combustível fóssil e conseqüentemente de natureza não renovável,

pode ser considerado uma forma limpa de energia, por apresentar baixos índices de emissão de poluentes na atmosfera, dentre os combustíveis fósseis.

Entretanto, esta classificação tem caráter comparativo com os demais combustíveis fósseis e está condicionada a condições próximas às ideais para o seu consumo, tal como a combustão completa de seus hidrocarbonetos. Nestas condições, quando o GN é constituído por elevados índices de metano, ele passa a ser o mais limpo combustível em termos de emissão de monóxido de carbono *CO* [LOURENÇO, 2003].

No aspecto econômico, o controle de qualidade do GN torna-se necessário quando relacionamos as variações de composição com a energia efetiva fornecida por unidade de volume. Estão incluídas ainda neste aspecto, as questões da eficiência energética e de evasão fiscal, visto que atualmente já tem sido noticiada a adulteração proposital do GN na etapa de distribuição a consumidores finais.

Em uma análise mais ampla destes aspectos, pode-se concluir que existe a necessidade de uma caracterização mais precisa deste combustível. É importante não apenas identificar e quantificar a sua composição química, mas também determinar as suas propriedades físicas e os produtos resultantes de sua utilização e processamento, como por exemplo, as emissões atmosféricas resultantes da combustão.

A melhor compreensão e utilização deste combustível tornam necessário o desenvolvimento de novas metodologias e instrumentos para a sua caracterização propriedades físicas, tais como: calor específico, condutividade térmica, densidade e difusividade térmica, poder calorífico, etc.

2.2 Transferência de Calor e Ondas Térmicas

A transferência de calor é uma ciência que procura definir a energia transferida em um meio, como resultado de uma diferença de temperatura. A termodinâmica define esta energia em trânsito como calor e trata de sistemas em equilíbrio, com estado inicial e final. Deste modo, apenas quantifica a energia térmica necessária para mudar de um estado de equilíbrio para o outro [HOLMAN, 2002].

O processo de transferência de calor envolve não apenas os mecanismos e formas pela qual a energia térmica é transferida, mas também procura definir e quantificar a quais taxas esta energia é transferida sob circunstâncias específicas.

A transferência de calor pode ocorrer por uma combinação de processos, identificados como condução, convecção e irradiação. Esses processos de transferência de calor podem ser regidos por equações específicas, que permitem calcular a taxa de transferência de energia térmica.

Quando existe um gradiente de temperatura em um meio estacionário, sólido ou fluido, o mecanismo de condução é utilizado para referir-se à transferência de calor que ocorrerá no meio. Já o mecanismo da convecção se refere à transferência de calor que irá ocorrer entre uma superfície e um fluido em movimento, quando eles se encontram em temperaturas diferentes. O terceiro mecanismo, radiação térmica, refere-se à emissão de energia, sob a forma de ondas eletromagnéticas, por uma superfície de temperatura não nula. Deste modo, na ausência de um meio que as interponha, ocorrerá uma transferência de calor por radiação entre duas superfícies que se encontram a diferentes temperaturas [HOLMAN, 2002].

Nas subseções a seguir são apresentados os fundamentos teóricos dos mecanismos de transferência de calor, com ênfase para o mecanismo de condução. O detalhamento das equações para a condução e análise dos modelos de condução em sólidos serve como base para a metodologia experimental proposta para o Calorímetro.

São apresentadas duas abordagens para a obtenção das expressões do fluxo de calor e da distribuição de temperatura em um sólido uniforme. O modelo unidimensional da parede plana é analisado através da resolução da equação de difusão de calor em uma direção. Posteriormente, a análise pela aplicação direta da Lei de Fourier é apresentada para um modelo unidimensional de geometria cônica.

Por fim, são apresentados os fundamentos teóricos da geração e propagação das ondas térmicas e o desenvolvimento do formalismo da técnica da cavidade ressonante de ondas térmicas.

2.2.1 Mecanismos de Transferência de Calor

Condução

Em um sistema unidimensional, a energia transferida por condução e a taxa de transferência de calor por unidade de área é proporcional ao gradiente de temperatura na direção x :

$$\frac{q}{A} \propto \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.2)$$

Quando a constante de proporcionalidade é inserida, temos:

$$q_{cd} = -kA \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.3)$$

Em que q é a taxa de transferência de calor e $\partial T/\partial x$ é o gradiente de temperatura na direção do fluxo de calor. A constante positiva k é chamada condutividade térmica do material e o sinal negativo é inserido para satisfazer o segundo princípio da termodinâmica, ou seja, o calor deve fluir da superfície de maior temperatura para a de menor temperatura.

A equação 2.3 é chamada de Lei de Fourier para a condução de calor. Num meio isotrópico, temos:

$$q_x = -kA \frac{\partial T}{\partial x}; q_y = -kA \frac{\partial T}{\partial y}; q_z = -kA \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.4)$$

Ou na forma diferencial:

$$\vec{q} = -kA \nabla T \quad (2.5)$$

Para se determinar as equações básicas que governam a transferência de calor num sólido, o ponto de partida é a equação 2.3. A seguir é apresentada a dedução da equação para a condução de calor para um sistema unidimensional, como o mostrado na figura 2.5. Considera-se o caso mais geral, em que a temperatura pode estar variando com o tempo e fontes de calor podem estar presentes no corpo. Para o elemento da largura dx , o balanço de energia pode ser definido, tomando como base o princípio da conservação da energia:

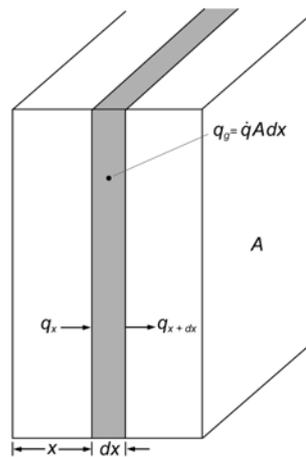


Figura 2.5: *Volume elementar para a análise da condução de calor unidimensional*

$$\dot{E}_e + \dot{E}_g = \dot{E}_{ac} + \dot{E}_s \quad (2.6)$$

em que \dot{E}_e é a energia de entrada, \dot{E}_s é a energia de saída, \dot{E}_g é a energia gerada e \dot{E}_{ac} é a energia acumulada que representa a variação da energia interna do meio, definida como:

$$\dot{E}_{ac} = q_{ac} = \rho c A \frac{\partial T}{\partial t} dx \quad (2.7)$$

Logo a equação 2.6 representada pelas taxas de energia de entrada, saída, gerada e acumulada fica:

$$q_x + q_g - q_{x+dx} = \rho c A \frac{\partial T}{\partial t} dx \quad (2.8)$$

Aplicando a lei de Fourier, podemos definir estas quantidades como:

$$q_x = -kA \frac{\partial T}{\partial dx} \quad (2.9)$$

$$q_g = \dot{q}Adx \quad (2.10)$$

$$q_{x+dx} = -kA \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x+dx} = -A \left[k \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \right] \quad (2.11)$$

sendo:

\dot{q} = energia gerada por unidade de volume, W/m^3

c = calor específico do meio, $J/kg.K$

ρ = densidade, kg/m^3

Substituindo 2.9, 2.10, 2.11 em 2.8:

$$-kA \frac{\partial T}{\partial dx} + \dot{q}Adx = \rho c A \frac{\partial T}{\partial t} dx - A \left[k \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \right] \quad (2.12)$$

ou, de modo simplificado:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \dot{q} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.13)$$

que é a equação unidimensional para a condução de calor.

Para sistemas que apresentem fluxo de calor em três dimensões, num meio isotrópico, considera-se apenas o calor propagado por condução na entrada e saída de um diferencial de volume, mostrado na figura 2.6. O balanço de energia é dado por:

$$q_x + q_y + q_z + q_g = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz} + \rho c dx dy dz \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (2.14)$$

Substituindo a Lei de Fourier definida em 2.4 na equação acima temos:

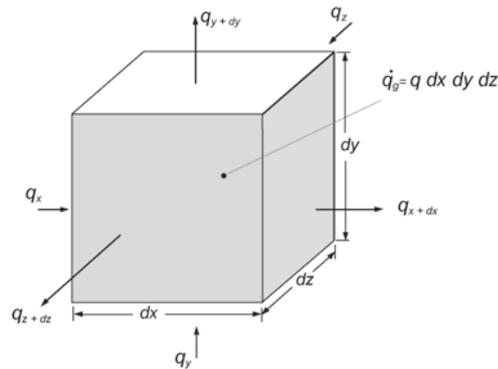


Figura 2.6: Volume elementar para a análise da condução de calor em três dimensões.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = \rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (2.15)$$

Em sistemas que apresentem condutividade térmica constante, a equação anterior fica:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (2.16)$$

em que a quantidade $\alpha = k/\rho c$ é chamada de difusividade térmica do material. Quanto maior o valor de α , mais rápida será a difusão do calor no meio. Um elevado valor de α pode indicar tanto um alto valor de condutividade térmica, significando uma veloz taxa de transferência de energia, quanto um baixo valor de capacidade térmica ρc . Um baixo valor de ρc pode significar que uma menor quantidade de energia em transito no meio poderá ser absorvida e provocar aumento de temperatura. Portanto, mais energia estará disponível para ser transferida.

A equação 2.16 é conhecida como a *equação de difusão de calor* em um meio isotrópico em coordenadas cartesianas.

Convecção

A transferência de calor por convecção ocorre quando existe uma superfície e um fluido em movimento, estando estes em temperaturas diferentes. Intuitivamente considera-se que uma superfície aquecida irá resfriar-se mais rapidamente quando submetida a um fluxo de ar, do que permanecendo em um ambiente sem fluxo de ar na superfície.

A convecção abrange dois mecanismos, um relacionado com o movimento molecular aleatório (difusão) e outro relacionado com o movimento global, ou macroscópico, do fluido. Quando existe um gradiente de temperatura entre uma superfície e um meio fluido, a transferência de calor é composta pela superposição do transporte de energia devido ao movimento aleatório das moléculas com o transporte de energia devido ao movimento global do fluido.

É descrita, portanto, como sendo a transferência de energia no interior de um fluido, devido a estes dois efeitos combinados.

Existem também processos de convecção, que envolvem a troca de calor latente. Essa troca de calor latente está geralmente relacionada com a mudança de fase entre o estado líquido e de vapor do fluido.

Independentemente da característica o processo de convecção, a equação apropriada para expressar esta taxa de transferência de calor é a chamada lei de resfriamento de Newton [INCROPERA, 1998]:

$$q_{cv} = hA(T_w - T_\infty) \quad (2.17)$$

em que q é o fluxo de calor por convecção, T_w e T_∞ são as temperaturas na superfície e fluido, respectivamente. A constante de proporcionalidade h é chamada de coeficiente de transferência de calor por convecção.

A constante h depende de uma série de fatores, tais como a geometria da superfície, tipo de escoamento do fluido, propriedades termodinâmicas e de transporte do fluido. Na prática, na maioria dos casos, o estudo do processo de convecção se resume ao cálculo ou estimação do parâmetro h do sistema.

Radiação

Em contraste com os mecanismos de condução e convecção, que envolvem a transferência de energia através do material, pode também haver transferência de calor através do vácuo. O mecanismo, neste caso, é o da radiação eletromagnética. A energia transferida através deste mecanismo, devido a um gradiente de temperatura é classificada como *radiação térmica*.

Na radiação térmica, um radiador ideal (corpo negro) emite energia a uma taxa proporcional a quarta potência da temperatura absoluta do corpo (T) e diretamente proporcional a área de

sua superfície (A), como definido na lei de Stefan-Boltzmann:

$$q_{rd-ideal} = \vartheta AT^4 \quad (2.18)$$

em que ϑ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} W/m^2 K^4$).

É importante ressaltar que esta lei é válida para corpos irradiadores ideais. Para uma superfície real, temos:

$$q_{rd} = \epsilon \vartheta AT^4 \quad (2.19)$$

em que ϵ é o coeficiente de emissividade térmica, que relaciona as propriedades radiativas da superfície. Para o corpo negro $\epsilon = 1$.

A transferência de calor por radiação é característica de toda matéria que se encontre a uma temperatura maior que o zero absoluto, irradiando energia através de ondas eletromagnéticas (fótons). Este efeito é minimizado quando os valores absolutos da temperatura são baixos e a diferença de temperatura entre os meios é pequena.

2.2.2 Condução Unidimensional em Regime Estacionário

Em um sistema unidimensional os gradientes de temperatura existem ao longo de uma única direção e conseqüentemente a condução de calor ocorre apenas nesta direção. O sistema é caracterizado por condições de regime estacionário, ou regime permanente, se a temperatura em cada ponto nesta direção é independente do tempo.

Vários sistemas físicos se enquadram na categoria de unidimensionais ou podem ser aproximados para unidimensionais. Por exemplo, sistemas cilíndricos e esféricos podem ser considerados unidimensionais quando a temperatura do corpo é função apenas da distância radial, independentemente da distância axial ou ângulo de azimute.

De modo análogo, sistemas que apresentem a condução de calor é predominante em uma direção podem ser aproximados para unidimensionais, o que resulta em modelagem matemática mais simples. Apesar de sua simplicidade, os modelos unidimensionais podem ser utilizados para representar, com precisão, diversos sistemas da engenharia.

Modelo de condução para a parede plana

Para o caso da condução de calor unidimensional em uma parede plana, como mostrado na figura 2.7, a temperatura é função somente da coordenada espacial x , sendo o calor transferido apenas nesta direção.

Este modelo pode ser utilizado tanto para uma parede que separa dois fluidos a diferentes temperaturas, quanto para uma parede sobre a qual incide uma fonte de calor externa (uma chama, por exemplo) na face quente (T_1) e um trocador de calor (fluxo de água, por exemplo) na face fria (T_2).

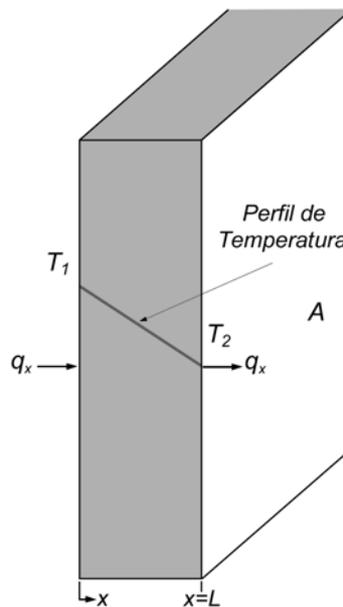


Figura 2.7: *Representação da transferência unidimensional de calor e distribuição de temperatura em uma parede plana*

Resolvendo-se a equação de difusão de calor, pode-se definir a distribuição de temperatura dentro da parede. Aplicando a equação de difusão 2.13 para o caso da condução em regime estacionário sem geração ou fonte de energia interna, temos:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0 \quad (2.20)$$

Para este caso em particular, o fluxo térmico é uma constante e independente de x . Considerando a condutividade térmica constante, a integração da eq. 2.20 por duas vezes

fornece a solução geral $T(x) = C_1x + C_2$. Adotando as condições de contorno triviais, $x = 0$ e $x = L$, que resulta em $T(0) = T_1$ e $T(L) = T_2$, temos que $C_1 = (T_2 - T_1)/L$ e $C_2 = T_1$. Portanto definimos a distribuição de temperatura no interior da parede como:

$$T(x) = (T_2 - T_1)\frac{x}{L} + T_1 \quad (2.21)$$

Aplicando a eq. 2.21 na Lei de Fourier, :

$$q_x = -kA\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{kA}{L}(T_2 - T_1) \quad (2.22)$$

Para o caso em que a condutividade térmica varie com a temperatura, seguindo uma relação linear do tipo $k = k_o(1 - \beta T)$, podemos re-escrever a eq. 2.22 como:

$$q_x = -\frac{k_oA}{L} \left[(T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right] \quad (2.23)$$

Modelo de condução para a geometria cônica

Para sistemas em regime estacionário sem geração interna de calor e sem perdas pelas superfícies laterais, a taxa de transferência de calor q_x é constante, independente de x . Ou seja, é constante para qualquer elemento diferencial dx e é válida mesmo nos casos em que a área varia com a posição, $A(x)$, e que a condutividade térmica é função da temperatura $k(T)$. Mesmo que a distribuição de temperatura possa ser bidimensional, variando em função de x e y , é razoável se desprezar a variação na direção do eixo y , tratando o sistema como unidimensional [INCROPERA; DEWITT. 1998]

A figura 2.8, apresenta um exemplo de sistema cônico de área $A(x)$, com taxa de transferência de calor por condução constante. A superfície lateral é considerada adiabática, com isolamento térmico. Neste caso, embora não conhecendo o valor de q_x ou a forma de $T(x)$, como o valor de q_x é constante, podemos aplicar a Lei de Fourier na sua forma integral:

$$q_x \int_{x_1}^x \frac{dx}{A(x)} = - \int_{T_1}^T k(T)dT \quad (2.24)$$

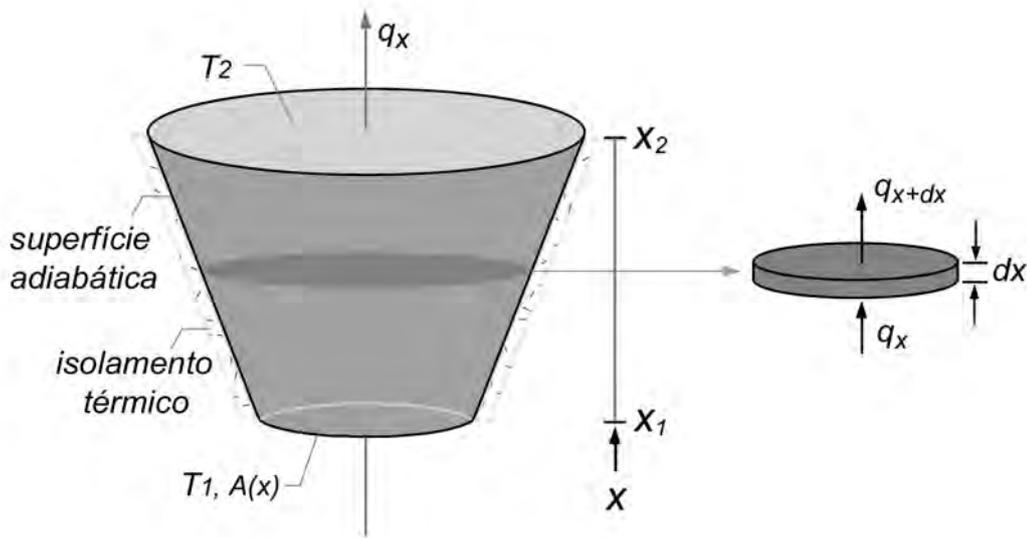


Figura 2.8: Sistema cônico de área $A(x)$, com paredes adiabáticas e apresentando taxa de transferência de calor por condução constante.

A área da seção reta $A(x)$ deve ser uma função conhecida de x , assim como a condutividade térmica, em relação a T . Se a integral for resolvida a partir de um ponto x_1 , sendo T_1 disponível, obtém-se a forma funcional de T_x . Sabendo-se ainda a temperatura T_2 em um ponto x_2 , a integração entre x_1 e x_2 fornece uma expressão que permite o cálculo de q_x .

Se a área A for constante e k independente da temperatura, a equação 2.24 reduz para:

$$\frac{q_x \Delta x}{A} = -k \Delta T \quad (2.25)$$

em que $\Delta x = x_2 - x_1$ e $\Delta T = T_2 - T_1$.

Retornando ao sistema mostrado na figura 2.8, se definirmos uma relação linear entre o diâmetro da seção circular (D) e o comprimento x como sendo $D = ax$, podemos determinar as expressões para $T(x)$ e q_x , pelo método proposto anteriormente. Neste caso, a área da seção circular do tronco de cone é dada por $A = \pi D^2/4 = \pi a^2 x^2/4$ e k é independente da temperatura. A aplicação direta da forma integral da Lei de Fourier, eq.2.24, integrando de x_1 até um valor qualquer de x no interior do cone, tem-se:

$$\frac{4q_x}{\pi a^2} \int_{x_1}^x \frac{dx}{x^2} = -k \int_{T_1}^T dT \quad (2.26)$$

Com a resolução da integral para T , temos:

$$T(x) = T_1 - \frac{4q_x}{\pi a^2 k} \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x} \right) \quad (2.27)$$

Substituindo $x = x_2$, para o caso em que $T(x_2) = T_2$ obtém-se a expressão para q_x :

$$q_x = \frac{\pi a^2 k (T_1 - T_2)}{4[(1/x_1) - (1/x_2)]} \quad (2.28)$$

Por fim, substituindo a eq. 2.28 na eq. 2.27, obtém-se a expressão final para a distribuição de temperatura ao longo de x :

$$T(x) = T_1 + (T_1 - T_2) \left[\frac{(1/x) - (1/x_1)}{(1/x_1) - (1/x_2)} \right] \quad (2.29)$$

Para o caso em que a condutividade térmica varie com a temperatura, seguindo uma relação linear do tipo $k = k_o(1 - \beta T)$, podemos re-escrever a eq. 2.28 como:

$$q_x = \frac{\pi a^2 \left[(T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right]}{4[(1/x_1) - (1/x_2)]} \quad (2.30)$$

Portanto, é possível analisar processos de condução de calor utilizando exclusivamente a Lei de Fourier. Contudo, existem condições limitantes que permitem a utilização deste procedimento: transferência unidimensional, em regime estacionário e sem geração interna de calor. Para o sistema cônico apresentado, a condição de unidimensionalidade se torna menos apropriada à medida que o parâmetro de linearidade a aumenta.

2.2.3 Geração e Propagação de Ondas Térmicas

O conceito de onda é extensivo a um grande número de fenômenos que correspondem a situações físicas, descritas por um campo variante no tempo, que se propaga tanto no tempo quanto no espaço. [ALMOND, 1996] Se um meio sólido ou fluido é excitado por uma fonte

periódica de calor, a oscilação de temperatura interna à amostra se apresenta de forma análoga a ondas planas fortemente atenuadas.

Para definir a equação que descreve as ondas térmicas temos que considerar um meio semi-infinito, homogêneo e isotrópico, sujeito a um aquecimento harmônico plano da forma $(Q_0/2)[1 + \cos(\omega t)]$, em que Q_0 é a intensidade da fonte, ω é a frequência angular de modulação da fonte de calor e t é o tempo. Se a camada superficial aquecida ocupa o plano y-z em $x = 0$, a distribuição de temperatura no sólido pode ser obtida pela equação de difusão de calor unidimensional em x e no tempo t : [ALMOND e PATEL, 1996]

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad x < 0, t > 0 \quad (2.31)$$

Uma condição de contorno que deve ser considerada está no fato de que a energia térmica periódica aplicada na superfície de um material (por exemplo, um metal) é dissipada por condução para seu interior, logo:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} [1 + \cos(\omega t)] \quad x = 0, t > 0 \quad (2.32)$$

De um modo geral, a equação anterior pode ser considerada como a parte real da seguinte expressão:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{Q_0}{2} [1 + e^{j\omega t}] \quad x = 0, t > 0 \quad (2.33)$$

onde $j = \sqrt{-1}$.

Então, o aquecimento se divide em duas partes $Q_0/2$ e $(Q_0/2)\exp(j\omega t)$, produzindo um aumento contínuo de temperatura e uma variação periódica, respectivamente. Para a técnica fototérmica o interessante é a componente periódica, assim a componente contínua será omitida da solução a seguir. Para resolver a equação 2.31, assumimos que a componente periódica tem uma solução da forma:

$$T(x, t) = T(x)e^{j\omega t} \quad (2.34)$$

E substituindo a equação 2.34 na equação 2.31:

$$e^{j\omega t} \left(\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha} T(x) \right) = 0 \quad (2.35)$$

Descartando o fator temporal, a solução geral para a dependência espacial da temperatura pode ser escrita da forma:

$$T(x) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x}, \quad (2.36)$$

onde σ é o número de onda complexo de difusão e é dado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{j\omega}{\alpha}} = \sqrt{j} \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} \quad (2.37)$$

Como $\sqrt{j} = \frac{1+j}{\sqrt{2}}$, a equação para o número de onda fica:

$$\sigma = (1+j) \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{1/2} \quad (2.38)$$

A e B são constantes arbitrárias. Para encontrar estas constantes devemos notar que quando x tende para o infinito (devido à parte real do número complexo σ), $T(x)$ deve ser finito e conseqüentemente a constante B é zero. A expressão para A é encontrada aplicando a condição de contorno de continuidade de fluxo na superfície do material, onde $x = 0$:

$$\frac{Q_0}{2} = -k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = (-k)(-\sigma) A e^{-\sigma x} \quad (2.39)$$

Do qual se obtém $A = Q_0/2k\sigma$, então a solução passa a ser:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2k\sigma} e^{-\sigma x + j\omega t} \quad (2.40)$$

Substituindo o $-\sigma x$ por $(-x\sqrt{\omega/2\alpha} - jx\sqrt{\omega/2\alpha})$ e considerando que:

$$(1+j) = \sqrt{2} e^{j\pi/4} \quad (2.41)$$

equação da solução fica:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho c k \omega}} e^{(-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}})} e^{j(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4})} \quad (2.42)$$

Esta expressão é similar à obtida para a amplitude de uma onda eletromagnética que se propaga em um meio condutor elétrico, como por exemplo, num metal [GUREVICH, 2003].

2.3 Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas

2.3.1 Técnicas Fototérmicas

As técnicas fototérmicas formam um conjunto técnicas experimentais que usam processos térmicos, com excitação óptica, para análise e determinação de parâmetros térmicos e óticos em materiais sólidos, líquidos ou gasosos [ALMOND, 1996]. Nos últimos anos, o interesse neste tipo de técnica tem crescido significativamente.

Este crescimento é motivado pela possibilidade de caracterização de forma não destrutiva de amostras sólidas, em forma de pó, ou gel [VARGAS; MIRANDA, 1988][VARGAS; MIRANDA, 2003], na investigação de propriedades de gases e misturas de gases [LIMA, 2001] [SIQUEIRA, 2005] [ESQUEF et al, 2006], assim como de líquidos e vapores [LIMA et al, 2000] [MARÍN et al, 2001] [LIMA et al, 2002].

Os efeitos fototérmicos são gerados pela transferência de energia térmica para uma amostra, seguido de um processo de desexcitação, produzindo calor diretamente na amostra. A deposição de calor na amostra se dá através da absorção de um feixe concentrado de luz, geralmente produzido por um laser.

A onda eletromagnética incidente sobre a amostra, interage com os átomos ou moléculas, excitando estados eletrônicos ou vibracionais. A desexcitação, ou retorno ao estado fundamental, envolve uma série de decaimentos radiativos e não-radiativos. O processo de desexcitação térmico é provocado por decaimentos não radiativos, produzindo calor diretamente na amostra. Dentre os processos de desexcitação que produzem decaimentos radiativos, podemos citar a fluorescência, luminescência e reações fotoquímicas. Nestes casos pode haver aquecimento indireto da amostra.

Em geral, a excitação do material é produzida pela incidência de luz modulada, produzindo uma variedade de efeitos, como a geração direta e indireta de ondas acústicas, geração de gradientes do índice de refração, deformações na superfície e aumento de temperatura da amostra. Estes efeitos, individualmente, constituem a base para diversas técnicas experimentais.

As variações de temperatura no material, provocadas pela absorção de luz modulada geram o sinal fototérmico. A forma de detecção deste sinal é que diferencia o conjunto de técnicas. Dentre elas, podemos citar: a técnica fotoacústica, que utiliza microfones para detecção de variações de pressão em uma câmara fechada, e a técnica fotopiroelétrica, que utiliza um sensor com propriedades piroelétricas.

2.3.2 Modelo da Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas

A técnica de Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas é uma das técnicas fototérmicas, proposta por J. Shen e A. Mandelis [SHEN; MANDELIS, 1995] [SHEN; MANDELIS, 1998], tendo como base as propriedades básicas das ondas térmicas e suas interações nas interfaces, propostas inicialmente por C. Benett e R. Patty [BENNETT; PATTY, 1982]. Consiste em uma cavidade delimitada por superfície na qual incide um feixe de luz modulada. Esta superfície se comporta como uma fonte de ondas térmicas. A superfície oposta da cavidade deve ser um detector de ondas térmicas, tal como um transdutor de temperatura para sinal elétrico.

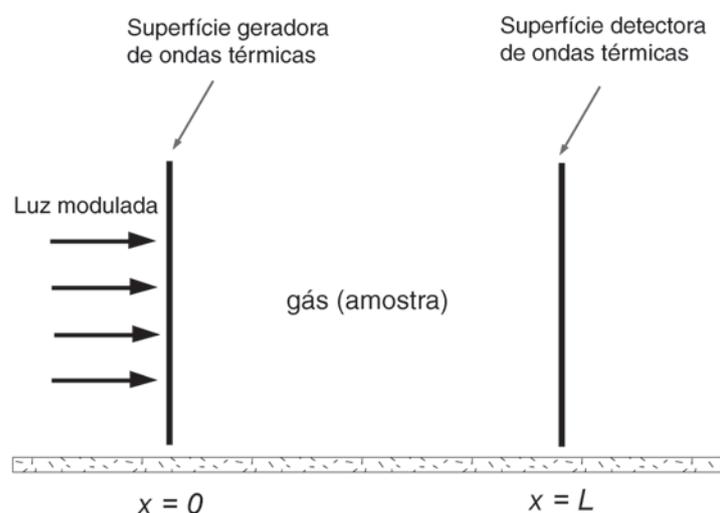


Figura 2.9: *Modelo da Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas*

Nesta configuração, mostrada na Figura 2.9, o feixe de luz modulado incide sobre a su-

perfície opaca, de espessura mínima e com alta difusividade térmica, de forma que a luz seja rapidamente convertida em calor. Com estas características, esta superfície age como uma fonte de onda térmicas na frequência de modulação da luz, que se propaga na cavidade de comprimento L .

A superfície oposta, posicionada de modo paralelo à fonte de ondas térmicas, atua como um detector, percebendo um sinal alternado, proporcional à amplitude das ondas térmicas incidentes e refletidas nas interfaces, que se acumulam como ondas estacionárias. Ainda há a informação da fase do sinal, considerando o atraso da oscilação térmica na posição do sensor, se comparado com a superfície de geração das ondas.

Em [SHEN; MANDELIS, 1995], é postulado que as ondas térmicas, ao contrário das ondas convencionais (sonoras ou eletromagnéticas), não poderiam sustentar reflexões nas interfaces onde ocorrem mudanças abruptas nas propriedades térmicas. Isto se justifica pela natureza difusiva da propagação de calor, sendo a transferência por condução unidirecional e provocada por gradientes de temperatura. Entretanto, a existência de uma descontinuidade nas propriedades térmicas na interface (em especial a efusividade térmica) provoca uma mudança na taxa de condução direta (no sentido de propagação). Este efeito pode ser descrito matematicamente como uma adição de ondas térmicas geradas em sentido contrário, na região próxima a interface. Apesar deste efeito não ocorrer fisicamente, a presença de uma obstrução térmica na interface resulta num acréscimo ou acúmulo de energia térmica na região imediatamente anterior a interface. Portanto, é considerada a utilização de uma descrição matemática para a cavidade como se as reflexões da onda térmica fossem realmente possíveis, assim como as ondas estacionárias propostas em [BENNETT; PATTY, 1982]. O acúmulo de energia térmica modulada na região anterior à interface forma padrões de nós e anti-nós, que podem ser descritos matematicamente como padrões de ondas estacionárias criadas por reflexões de múltiplas de frentes de ondas térmicas nas proximidades da região considerada.

A cavidade ressonante de ondas térmicas (TWRC)⁴ foi aplicada com sucesso na determinação da difusividade térmica do ar e de outros gases puros, tais como o metano, oxigênio e o hélio [SHEN; MANDELIS, 1998].

Fisicamente, a cavidade proposta em [SHEN; MANDELIS, 1995] está ilustrada na figura 2.10. A parede anterior é formada por uma fina folha de alumínio, na qual incide um feixe de laser

⁴Abreviação do termo em inglês: Thermal Wave Resonant Cavity

modulado, se comportando como uma fonte de ondas térmicas. A parede posterior é composta por um filme piroelétrico de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno), um transdutor de temperatura para sinal elétrico.

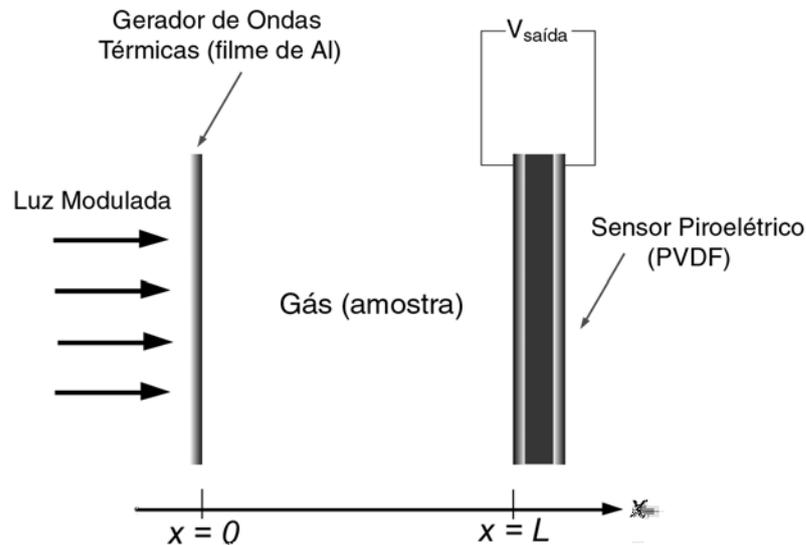


Figura 2.10: *Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas*

O sensor piroelétrico, posicionado de modo paralelo à fonte de ondas térmicas, gera um sinal elétrico alternado que é proporcional à amplitude das ondas térmicas incidentes e "refletidas" nas interfaces, que se acumulam como ondas estacionárias. Ainda há a informação da fase do sinal, considerando o atraso da oscilação térmica na posição do sensor, se comparado com a superfície de geração das ondas.

O sinal elétrico gerado em ($x = L$), pode ser descrito pela solução da equação de condução térmica unidimensional em x . Para tal, deve-se considerar a radiação e convecção térmica desprezíveis (o que é razoável para pequenos gradientes de temperatura: caso das ondas térmicas de baixa intensidade.) e que o sensor piroelétrico seja termicamente grosso (meio semi-infinito). Nestas condições, as equações são definidas:

$$\frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \sigma_g^2 T_g = 0, \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} - \sigma_p^2 T_p = 0, \quad x \geq L \quad (2.44)$$

em que $\sigma_i = (1 + j)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$ é o coeficiente complexo de difusão térmica e T_i é a temperatura complexa no material i com difusividade térmica α_i ($i = g$ e p , índices que se referem ao gás e piroelétrico, respectivamente). L é a distância entre o gerador de ondas térmicas e o detector piroelétrico (PVDF). As soluções das equações 2.43 e 2.44 são:

$$T_g = C_1 e^{-\sigma_g x} + C_2 e^{\sigma_g x}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.45)$$

$$T_p = C_3 e^{-\sigma_p(x-L)} \quad x \geq L \quad (2.46)$$

Os coeficientes C_1, C_2 e C_3 podem ser determinados através das condições de contorno (continuidade da temperatura e do fluxo térmico em $x = L$). Considerando que em $x = 0$ temos $T = T_0$, em que T_0 é a amplitude de temperatura da fonte de ondas térmicas, após alguma manipulação matemática chega-se a:

$$C_3 = \frac{2T_0 b_{gp} e^{-\sigma_g L}}{(1 + b_{gp}) - (1 - b_{gp})e^{-2\sigma_g L}} \quad (2.47)$$

Para um filme PVDF termicamente grosso e semi-infinito ($\sigma_p L_p \gg 1$, onde L_p é a espessura do filme PVDF), o sinal elétrico V do piroelétrico é dada por:

$$V(f) = S(f) \frac{C_3}{\sigma_p} \quad (2.48)$$

onde $S(f)$ é um fator do instrumento, sendo constante para uma frequência particular. Assim, a equação para o sinal fototérmico no piroelétrico é dada por:

$$V(f, L) = \frac{2T_0 S(f) b_{gp} \sigma_p^{-1} e^{-\sigma_g L}}{(1 + b_{gp}) - (1 - b_{gp})e^{-2\sigma_g L}} \quad (2.49)$$

Presente nas equações 2.47 e 2.49, o termo b_{gp} é definido a seguir:

$$b_{gp} = \frac{k_g \sqrt{\alpha_p}}{k_p \sqrt{\alpha_g}} \quad (2.50)$$

sendo o coeficiente de acoplamento térmico na interface entre o Gás e o sensor PVDF. k_g e k_p são as condutividades térmicas do Gás e PVDF, respectivamente.

A parte real da equação 2.49, $Re[V(f, L)]$, se refere ao sinal em fase com o sinal de referência no detector síncrono (Amplificador Lock-in), enquanto que a parte imaginária, $Im[V(f, L)]$, se refere ao sinal em quadratura.

Quando o comprimento da cavidade L é grande o suficiente, $e^{-2\sigma_g L} \ll 1$ e a equação para o sinal PE pode ser simplificada para:

$$V_{aprox}(f) = 2T_0 S(f) b_{gp} \sigma_p^{-1} e^{-\sigma_g L} \quad (2.51)$$

E com a frequência f fixa, a parte real (em fase IP) e imaginária (em quadratura IQ) da eq. 2.51 podem ser aproximadas para:

$$V_{IP} = \frac{e^{-a_g L}}{a_p} [\cos(a_g L) - \text{sen}(a_g L)] \quad (2.52)$$

$$V_{IQ} = -\frac{\exp(-a_g L)}{a_p} [\cos(a_g L) + \text{sen}(a_g L)] \quad (2.53)$$

sendo $a_i = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$.

Na figura 2.11 apresenta as curvas teóricas dos sinais em fase e em quadratura em função do comprimento da cavidade para o ar. Nestes cálculos a frequência foi fixada em $10Hz$ e as difusividades térmicas do ar e do piroelétrico foram: $\alpha_{ar} = 0,22cm^2/s$ e $\alpha_p = 5,4 \times 10^{-4}cm^2/s$, valores obtidos em [SHEN;MANDELIS, 1998].

Os sinais em fase e em quadratura permitem o cálculo da difusividade térmica do gás de duas maneiras. A primeira é realizando o ajuste das equações 2.52 e 2.53 aos dados experimentais obtidos. A segunda maneira é identificando as posições dos picos dos nós e anti-nós, ou seja, os valores de x para o máximo e mínimo das ressonâncias presentes. Esta segunda forma é considerada de maior complexidade devido à dificuldade de se determinar as posições exatas dos picos, principalmente nos casos em que os perfis de ressonância são muito largos.

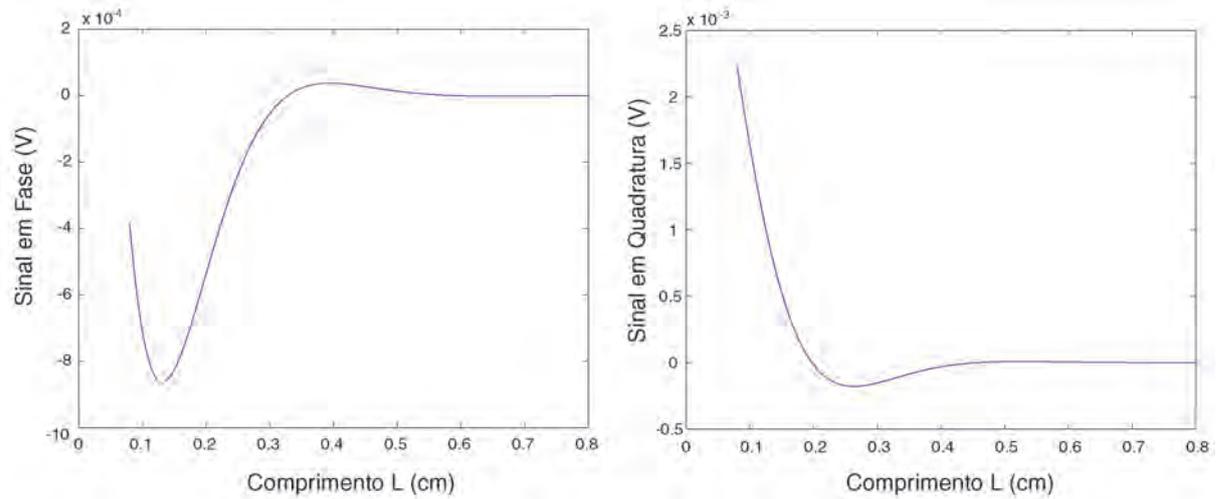


Figura 2.11: *Curvas teóricas para os sinais em fase e em quadratura para a cavidade preenchida com ar.*

A equação 2.49 permite que medidas experimentais possam ser realizadas variando-se a cavidade ou variando-se a frequência. Entretanto, do ponto de vista experimental, a variação da frequência apresenta maior incerteza e é mais susceptível a ruído. Em geral é implementada por meio de dispositivos eletrônicos ou *chopper* mecânico. Portanto, devido a maior relação sinal/ruído, em geral opta-se pela medida em função da variação do comprimento da cavidade.

Uma forma alternativa de obtenção da difusividade térmica é utilizando a magnitude do sinal, definido na eq. 2.49. Se considerarmos a frequência fixa e o valor da magnitude do sinal (desprezando a fase), temos:

$$V(L) = \frac{V_0 e^{-\sigma_g L}}{1 - \gamma e^{-2\sigma_g L}} \quad (2.54)$$

Os parâmetros γ , V_0 e σ são definidos como:

$$\gamma = \frac{(1 - b_{gp})}{(1 + b_{gp})} \quad (2.55)$$

$$V_0 = \frac{2T_0 S(f) b_{gp}}{\sigma_p (1 + b_{gp})} \quad (2.56)$$

$$\sigma = (1 + j) (\omega / 2\alpha_g)^{1/2} \quad (2.57)$$

O ajuste deste modelo aos dados experimentais (magnitude do sinal em função do comprimento da cavidade) permite o cálculo de um valor único de difusividade térmica. Este método de determinação da difusividade térmica foi utilizado com sucesso na caracterização de propriedades de gases, em [LIMA et al, 2001a] e de líquidos, em [LIMA et al, 2001b]

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A principal proposta experimental deste trabalho de tese consiste no desenvolvimento de um instrumento capaz de medir o poder calorífico (PC) do Gás Natural. Uma nova metodologia para a medição do PC de gases combustíveis é apresentada, utilizando um conceito básico da termodinâmica: a Lei de Fourier para a condução de calor. O mecanismo de condução de calor em um sólido é utilizado para medir a energia térmica liberada pela combustão atmosférica do GN. O instrumento desenvolvido é denominado Calorímetro de Condução.

De forma complementar, a técnica da cavidade ressonante de ondas térmicas é utilizada para a caracterização das propriedades térmicas do GN. A aplicação desta técnica fototérmica permite medir a difusividade térmica e determinar a condutividade térmica e capacidade térmica volumétrica do gás, através de aplicação de um modelo teórico para misturas binárias. O instrumento utilizado é denominado Analisador Fototérmico de Gases (PTGA)¹, que teve a sua instrumentação adaptada para ser utilizado em gases combustíveis.

Neste capítulo é feita a descrição dos materiais e dos métodos de medida para o Calorímetro de Condução e para o Analisador Fototérmico de Gases.

3.1 O Calorímetro de Condução

Os métodos indiretos de medição do poder calorífico do gás natural utilizam detectores para determinar a composição química do gás ou dos produtos resultantes de sua combustão

¹Desenvolvido no LCFIS/UENF, pelos pesquisadores José Augusto P. Lima e Helion Vargas, com aplicação na detecção de adulteração em gasolina, chamado de Interferômetro de Ondas Térmicas (IOT)

catalítica. O PC é calculado a partir dos percentuais de volume molar de cada componente presente no GN, relacionados aos respectivos valores teóricos dos calores de combustão.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e a cromatografia gasosa (GC) são exemplos de metodologias utilizadas para medição indireta do poder calorífico de gases combustíveis, por da análise de composição química.

A cromatografia gasosa é atualmente o método padrão de medida, sendo bem estabelecido e eficaz na determinação indireta do PC. Entretanto, o processo de medida é relativamente complexo, exigindo sistemas de amostragem de GN com condicionamento entre amostras (expurgar a amostra anterior com gás inerte - hélio), válvulas de injeção precisas e etapas de cálculo posteriores à detecção. Em geral não permitem a medição em tempo real ou o monitoramento contínuo do PC e são instrumentos de custo elevado.

Um método alternativo de medição do PC é proposto neste trabalho. Consiste em efetuar a combustão completa do GN, posicionando a região de maior temperatura da chama em contato com uma superfície plana de um sólido condutor de calor. A superfície oposta ao aquecimento deve ser mantida a uma temperatura constante e menor que a da face aquecida, produzindo um gradiente de temperatura predominante em uma direção.

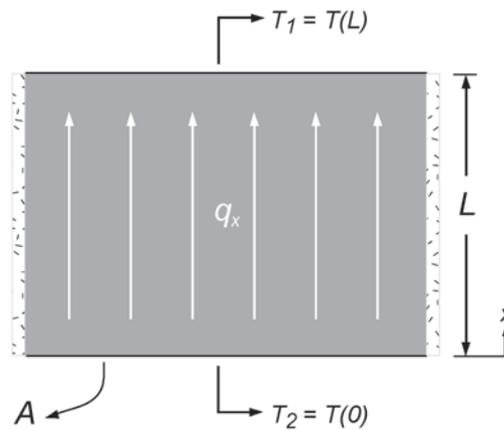


Figura 3.1: *Ilustração do fluxo de calor unidimensional no sólido que representa o modelo ideal de condução.*

Este sistema térmico apresenta uma fase transitória, em que o fluxo de calor aumenta com o tempo e até atingir o regime estacionário, quando o fluxo de calor se torna constante na direção principal de propagação. No modelo de condução ideal, não há condução de calor em outras direções do sólido (superfícies laterais adiabáticas), conforme ilustrado na figura 3.1.

As perdas de calor por convecção e radiação são consideradas desprezíveis.

Aplicando a lei de Fourier para a condução unidimensional de calor, equação 2.25, pode-se determinar a energia térmica que a chama fornece ao bloco se o gradiente de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ é conhecido e o sistema está em regime estacionário. Os parâmetros adicionais são o comprimento L , a área da base A e condutividade térmica k do material aquecido.

$$q_x = -kA \frac{\partial T}{\partial x} = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.1)$$

Dois modelos de sólidos condutores de calor são utilizados para a validação da metodologia proposta para o calorímetro: um de geometria cilíndrica e outro com geometria cônica. Em ambos os casos, o sistema é considerado unidimensional, com condução de calor na direção axial.

3.1.1 Modelo Cilíndrico

O formalismo matemático para o modelo cilíndrico será baseado no modelo de condução da parede plana, previamente apresentado na seção 2.2.2. A análise do fluxo unidimensional de calor em regime permanente se dá pela solução da equação de difusão, que resulta em:

$$q_{cil} = \frac{-kA}{L}(T_2 - T_1) \quad (3.2)$$

sendo k a condutividade térmica do material, L o comprimento do cilindro e a área $A = \pi r^2$. T_1 e T_2 são as temperaturas das bases do cilindro, sendo $T_2 > T_1$.

Para o modelo teórico, a temperatura T_2 é a da face aquecida, enquanto T_1 é a temperatura da face mantida fria (temperatura ambiente).

Considerando que os parâmetros geométricos e a condutividade térmica do material do bloco cilíndrico são conhecidos, pode-se determinar o fluxo de calor resultante da combustão do GN através da medição do gradiente de temperatura entre as faces da peça.

Entretanto, do ponto de vista experimental, a medição de temperatura é um processo localizado, obtido através de posicionamento de sensores de modo pontual, como no caso dos termopares. Para o modelo proposto, a medição pontual de temperatura só se justifica se as

temperaturas nas faces são uniformes ao longo de toda a área, o que não acontece na prática. O sistema térmico real possui comportamento bidimensional, visto que as superfícies laterais não são perfeitamente adiabáticas e o aquecimento da face não é uniforme, utilizando uma chama concentrada.

Para analisar a aplicabilidade e viabilidade do modelo unidimensional, optou-se por realizar simulações do processo de condução bidimensional de calor no modelo cilíndrico. Para um sistema bidimensional sem geração interna de calor temos:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (3.3)$$

A solução da equação de difusão em duas dimensões foi realizada por métodos numéricos com auxílio do software *Matlab*, através do *Toolbox PDE - Partial Differential Equation*.

A Figura 3.2 apresenta as condições de fronteira adotadas e o resultado da simulação para

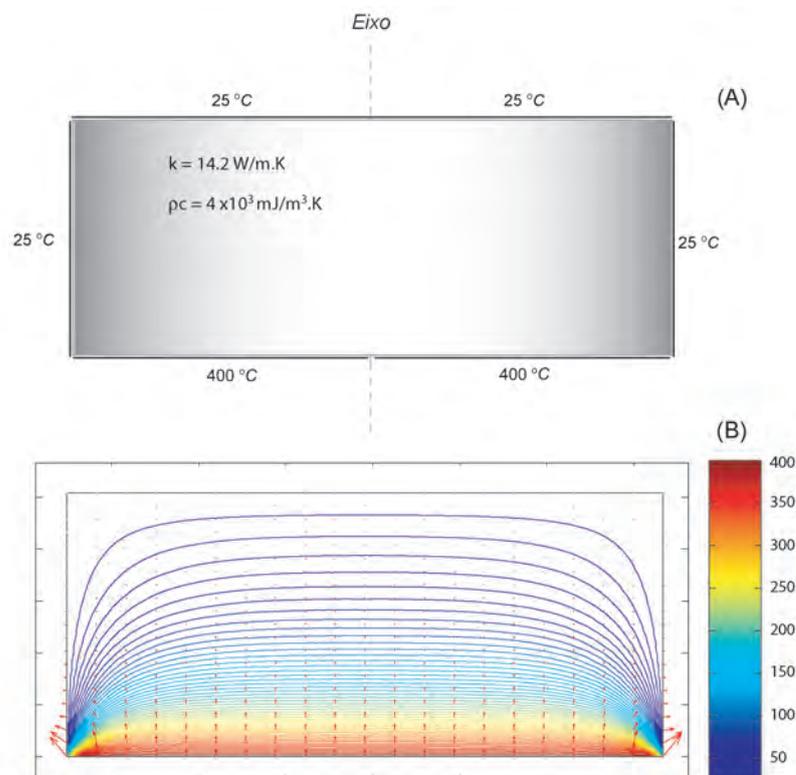


Figura 3.2: Simulação em *Matlab* do modelo cilíndrico bidimensional com aquecimento distribuído. (A) Condições de contorno. (B) Gráfico de distribuição de temperatura (isotermas) e fluxo de calor (setas).

o modelo cilíndrico com a face uniformemente aquecida.

Os valores de temperatura para as condições de contorno foram obtidos experimentalmente. As linhas contínuas (isotermas) representam a distribuição de temperatura no interior do sólido, enquanto que as setas indicam a direção e intensidade do fluxo de calor.

O mesmo procedimento foi adotado para o caso mais próximo do modelo real, com aquecimento concentrado no centro do cilindro. A figura 3.3 apresenta as condições de fronteira adotadas e o resultado da simulação para o modelo cilíndrico com aquecimento concentrado da face.

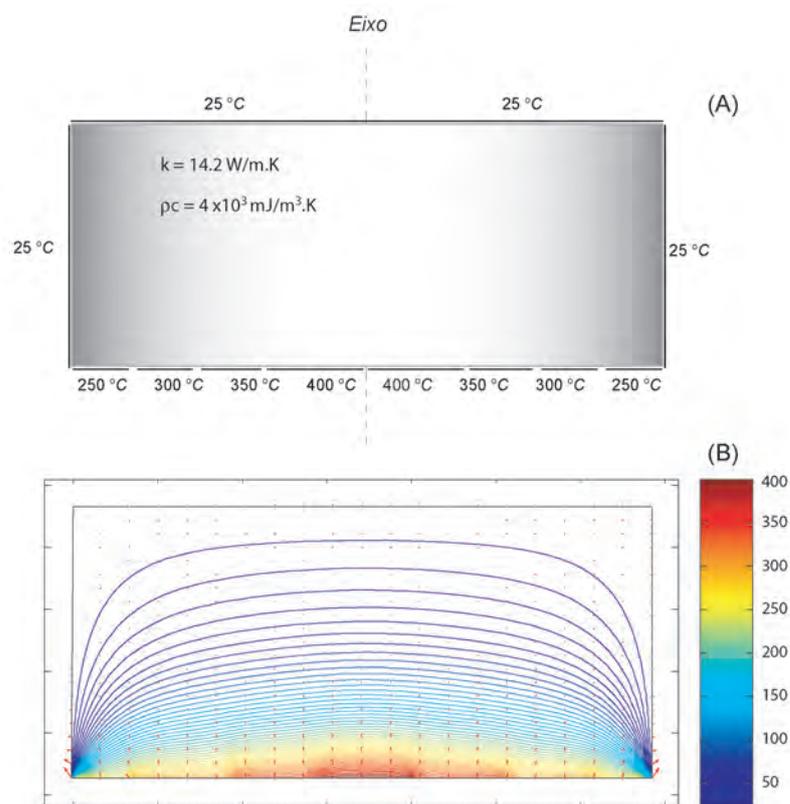


Figura 3.3: Simulação em Matlab do modelo cilíndrico bidimensional com aquecimento concentrado. (A) Condições de contorno. (B) Gráfico de distribuição de temperatura (isotermas) e fluxo de calor (setas).

Nas duas simulações observa-se que a distribuição de temperatura e o fluxo de calor na região circundante ao eixo do cilindro são predominantes em uma direção. Portanto, se a medição de temperatura, T_1 e T_2 , for realizada de forma pontual ao longo do eixo da peça, tem-se uma boa aproximação para um modelo unidimensional.

Com a aplicação deste procedimento, realiza-se uma compensação das perdas radiais, que

podem ser observadas nas simulações por computador para o sistema bidimensional.

Ao efetuar-se a medição pontual de temperatura na região em que a condução de calor na direção radial é mínima, o gradiente de temperatura obtido é utilizado na expressão 3.2 de forma extensiva a todos os pontos da área da base do cilindro.

Portanto, o diâmetro da base do cilindro pode ser grande o suficiente para garantir o pleno contato da chama do GN, sem que isto inviabilize a aplicação do modelo unidimensional proposto para o sistema.

A Figura 3.4 mostra a vista em corte da peça cilíndrica utilizada no calorímetro. A base do cilindro foi projetada com 63,5 mm (2 1/2") de diâmetro e o comprimento longitudinal é de 25,4 mm (1").

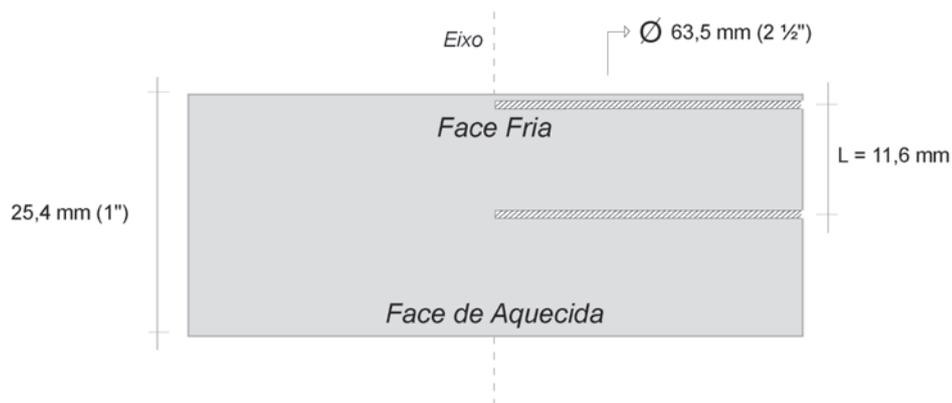


Figura 3.4: Vista em corte da peça cilíndrica. No detalhe, são mostrados os furos para inserção dos termopares ao longo do eixo da peça.

A medição do gradiente de temperatura é feita ao longo do eixo do cilindro, através da inserção de dois termopares com isolamento mineral. Um termopar é posicionado na metade do comprimento da peça, determinando a temperatura T_2 enquanto que o outro termopar é posicionado bem próximo da superfície mantida a temperatura ambiente, T_1 .

Em regime estacionário, o gradiente de temperatura permanece constante para um determinado fluxo de gás destinado à combustão. Considerando a condutividade térmica constante com a temperatura, o poder calorífico pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$PC_{cil} = \frac{-k\pi d^2(T_2 - T_1)}{4L\varphi_g} \quad [MJ/m^3] \quad (3.4)$$

em que φ representa o fluxo de gás em m^3/s , mantido constante através de um controlador/medidor do tipo mássico.

3.1.2 Modelo Cônico

As equações para este modelo serão baseados no formalismo matemático apresentado na seção 2.2.2 para o sólido de geometria cônica. A análise do fluxo unidimensional de calor em regime permanente se dá pela aplicação direta da Lei de Fourier na forma:

$$q_{con} \int_{x_1}^x \frac{dx}{A(x)} = - \int_{T_1}^T k(T) dT \quad (3.5)$$

sendo k a condutividade térmica do material, $A(x)$ a área da base do cone em função do comprimento e T_i a temperatura ao longo de x_i .

Para a aplicação deste modelo no calorímetro, optou-se por um tronco de cone como sólido condutor de calor. A escolha da geometria cônica se justifica pela busca de otimização do processo de condução. A geração de calor através da combustão do gás natural (GN) é um processo localizado, limitado à área de contato da chama com o sólido.

Neste modelo, a face de aquecimento possui uma área de abrangência restrita a vizinhança da chama, de modo a minimizar a condução de calor em outras direções. Em comparação com a peça cilíndrica, houve uma redução da área da face de aquecimento, proporcional a metade do diâmetro nominal da peça. A área da face de resfriamento foi mantida, sendo a mesma do modelo cilíndrico, para fins de acoplamento com o bloco de cobre que realiza a troca de calor.

De modo análogo ao modelo cilíndrico, a medição do gradiente de temperatura é efetuado ao longo do eixo do sólido, como objetivo de aproximação para um sistema de condução unidimensional. A Figura 3.5 apresenta uma vista em corte do troco de cone utilizado no calorímetro para a condução unidimensional de calor.

A base do sólido que ficará em contato com a chama resultante da combustão do GN foi projetada com $31,75 \text{ mm}$ ($1 \frac{1}{4}''$) de diâmetro, enquanto a base oposta, que será mantida a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tem $63,5 \text{ mm}$ ($2 \frac{1}{2}''$) de diâmetro. O comprimento longitudinal do sólido é de $25,4 \text{ mm}$ ($1''$) entre as bases, sendo possível projetar a origem do eixo longitudinal

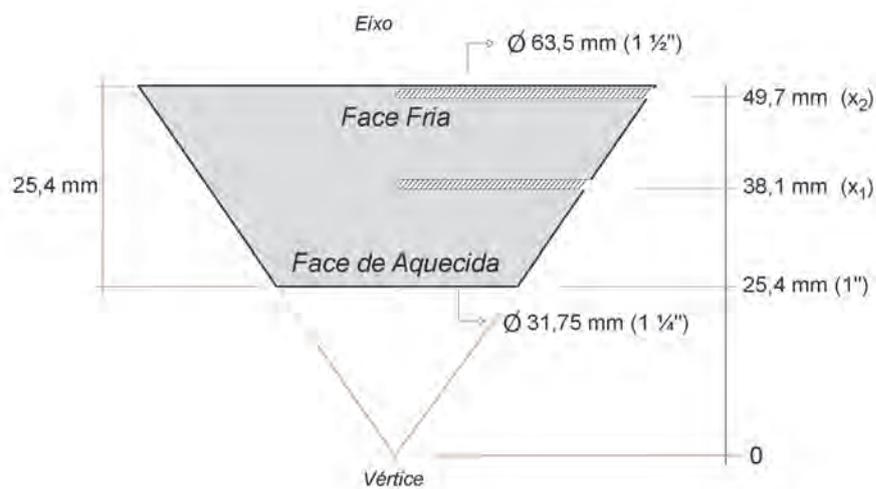


Figura 3.5: Vista em corte da peça cônica, com os furos para inserção dos termopares posicionados ao longo do eixo da peça.

x (vértice do cone) a igual distância, ou seja, a 25,4 mm da base de menor área. Todas as distâncias previstas no modelo são referenciadas à posição de origem do cone.

A figura 3.5 ilustra ainda os furos para inserção dos sensores (termopares), para a medição do gradiente de temperatura no sólido. Os furos são posicionados em $x_1 = 38,1 \text{ mm}$ e $x_2 = 49,7 \text{ mm}$ da origem do cone, o que define a distância $L = 11,6 \text{ mm}$ entre os termopares.

Para sistemas em regime estacionário, sem geração interna de calor e sem perdas pelas superfícies laterais, a taxa de transferência de calor q_x é constante, independente de x , sendo válida nos casos em que a área varia com a posição, $A(x)$. Considerando as dimensões e ângulos escolhidos para o modelo do sólido, cuja área varia linearmente com o comprimento, ou seja, $A(x) = ax$, pode-se calcular a constante $a = 1,25$.

A aplicação direta da forma integral da Lei de Fourier, eq.3.5, integrando de x_1 até x_2 no interior do cone, tem-se:

$$\frac{4q_x}{\pi 1a^2} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x^2} = -k \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (3.6)$$

A solução da integral resulta na expressão para o fluxo de calor no modelo cônico:

$$q_{con} = \frac{\pi a^2 k (T_1 - T_2)}{4[(1/x_1) - (1/x_2)]} \quad (3.7)$$

em que $x_1 = 38,1 \text{ mm}$, $x_2 = 49,7 \text{ mm}$, $a = 1,25$ e k é a condutividade térmica do material do sólido condutor.

Em regime estacionário e considerando a condutividade térmica constante com a temperatura, o poder calorífico pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$PC_{con} = \frac{\pi a^2 k (T_1 - T_2)}{4\varphi_g [(1/x_1) - (1/x_2)]} \quad [MJ/m^3] \quad (3.8)$$

em que φ representa o fluxo de gás em m^3/s , mantido constante através de um controlador/medidor do tipo mássico.

Os dois modelos unidimensionais apresentados são utilizados como representação de um sistema térmico real. Todos os sistemas térmicos na prática estão sujeitos a perdas de calor, seja por convecção e radiação, assim como as perdas por condução em outras direções. Mesmo que sejam obtidas boas representações para o sistema na etapa de modelagem matemática, no projeto e construção do instrumento deve-se buscar a minimização as perdas de calor e, principalmente, torná-las constantes durante o processo de medida.

Em sistemas térmicos com perdas calor, mas que apresentem medidas precisas e com pouca flutuação estatística, uma calibração por comparação pode ser aplicada, independentemente da acurácia da medida.

O principal objetivo da calibração é estabelecer a relação entre um dado dispositivo de medição e o valor teórico ou valor padronizado para a grandeza física, definido pelo Sistema Internacional de Unidades (SI) ou norma específica.

No caso da medição do poder calorífico, a calibração por comparação pode ser realizada utilizando valores obtidos para gases combustíveis puros, visto que os valores teóricos ou de referência para estes gases são bem estabelecidos na literatura técnica.

Uma curva de calibração para a faixa do poder calorífico do GN pode ser obtida com medidas de calibração utilizando misturas padrão de GN certificados, assim como diluições de Etano em Metano, até os limites definidos pelo padrão da norma ANP. A utilização de gases puros com maior poder calorífico, tais como o Propano e o Butano, pode ainda estender a faixa de operação do instrumento, permitindo o seu uso para medição de outros gases, tal como o gás liquefeito de petróleo (GLP).

3.1.3 O Fator de Correção de Fluxo

A determinação precisa do fluxo de gás fornecido ao calorímetro é essencial para o processo de medida. O volume de gás por unidade de tempo é um parâmetro fundamental do modelo proposto para o cálculo do poder calorífico do GN.

Conforme citado anteriormente, os medidores/controladores de fluxo utilizados no calorímetro são do tipo mássicos. Estes instrumentos utilizam um processo térmico para a determinação da massa do gás que flui através de um capilar, onde são posicionados os seus sensores. O princípio é termodinâmico, baseado em transferência de calor e na primeira lei da termodinâmica.

Basicamente, o gás frio é direcionado a um capilar aquecido por um *heater* (resistência elétrica), contendo dois sensores de temperatura nas extremidades. O gradiente de temperatura é monitorado à medida que o gás em fluxo conduz o calor. A figura 3.6 ilustra esta configuração experimental.

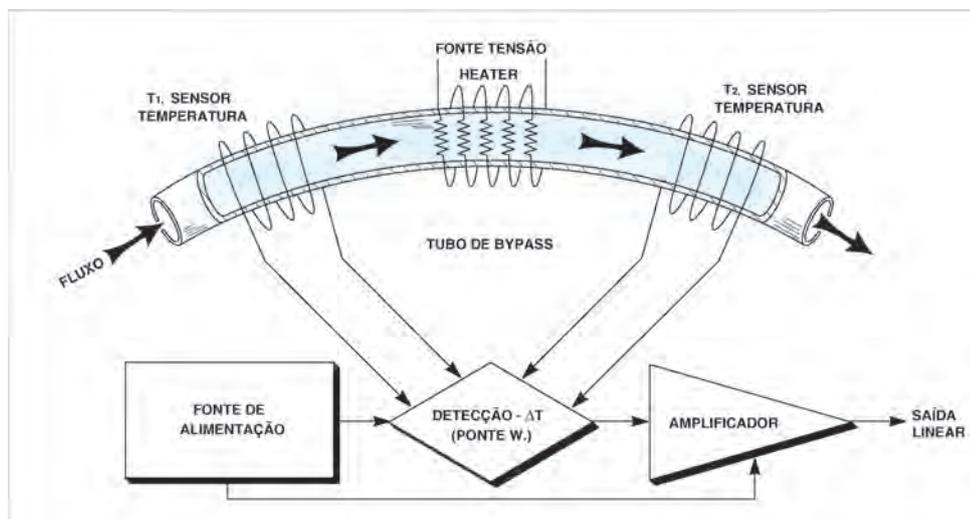


Figura 3.6: Diagrama esquemático do sistema sensor térmico dos controladores de fluxo do tipo mássico.

A quantidade de calor conduzida pelo gás está relacionada ao calor específico a pressão constante c_p , sendo este o parâmetro fundamental para a calibração deste tipo medidor. A quantidade de calor transferida pelo fluxo de gás pode ser facilmente definida, pois $Q = m \cdot c_p \cdot (\Delta T)$, sendo que o gradiente de temperatura é precisamente determinado pelos sensores de temperatura.

Quando se opera em uma região linear do gradiente de temperatura produzido no capilar, a

utilização do parâmetro c_p permite definir a massa de gás que flui, em uma determinada faixa de fluxo. A inclusão de um segundo parâmetro, a densidade ρ , permite determinar o volume de gás que flui pelo capilar. O controle do fluxo é realizado por uma válvula de precisão, que atua restringindo o fluxo global de gás que flui pelo instrumento, de acordo com o valor previamente definido.

Os controladores de fluxo mássicos são calibrados para um tipo de gás específico, tipicamente o nitrogênio. A utilização destes instrumentos para o controle de fluxo de outros tipos de gases fica condicionada à aplicação de um fator de correção de fluxo. Este fator correção é determinado pela relação entre o parâmetros densidade ρ e calor específico a pressão constante c_p , de modo que a relação entre fluxos fica definida como:

$$\frac{\varphi_{gas}}{\varphi_{N_2}} = \frac{\kappa_{gas}}{\kappa_{N_2}} = \frac{(\rho c)_{N_2}}{(\rho c)_{gas}} \quad (3.9)$$

em que $\kappa_{N_2} = 1/(\rho c)_{N_2}$ e $\kappa_{gas} = 1/(\rho c)_{gas}$ são os coeficientes de correção de fluxo.

Na condição em que o nitrogênio é o gás de referência (para qual o medidor foi calibrado), a relação entre os coeficientes, determina o fator de correção de fluxo, ou seja, $\varphi_{gas} = \frac{\kappa_{gas}}{\kappa_{N_2}} \varphi_{gas}$ ou $\varphi_{gas} = K \varphi_{N_2}$.

A correção do fluxo de gás no sistema do calorímetro é particularmente importante, pois o GN é um gás que apresenta variações na sua composição. Por ser um gás composto por uma mistura de gases, a determinação das propriedades térmicas específicas de cada amostra, em particular da capacidade térmica volumétrica (ρc), é essencial para se definir o fator de correção de fluxo utilizado nos controladores do tipo mássico.

A seguir são apresentados os principais aspectos técnicos e de construção do calorímetro.

3.1.4 Descrição da Instrumentação do Calorímetro

O calorímetro desenvolvido é um sistema automatizado de medida composto por um módulo central e dispositivos periféricos, conectados a um microcomputador que controla o experimento. No módulo central, onde é realizada a combustão dos gases, estão posicionados o bloco de medição, o bloco trocador de calor, sensores de temperatura e o sistema de ignição de chama.

Todo estes dispositivos estão inseridos em uma estrutura cilíndrica de aço inox com três camadas concêntricas. O vão entre o cilindro externo e o intermediário é preenchido com lã mineral de alta densidade (96 Kg/m^3), garantindo um bom isolamento térmico com o exterior.

O vão interno, diferentemente do externo, foi projetado fechado, o que possibilita um isolamento térmico a vácuo, com ar ou arrefecimento com líquido em fluxo. A configuração adotada utiliza arrefecimento com líquido, que permite o controle da temperatura da parede interna. Isto tem influência nos efeitos de perdas laterais (radiais) de calor e também facilita a estimação de parâmetros de transferência de calor na etapa de modelagem.

A superfície superior do módulo central é um disco de acrílico onde são fixados o bloco de medição e o trocador de calor, devidamente acoplados. Neste disco também é fixado o eixo que suporta o sistema de ignição de chama, assim como as conexões de entrada e saída de água. Nele também estão presentes os orifícios para a exaustão dos gases/vapores resultantes da combustão. A figura 3.7 apresenta um diagrama representativo das partes que constituem o sistema.

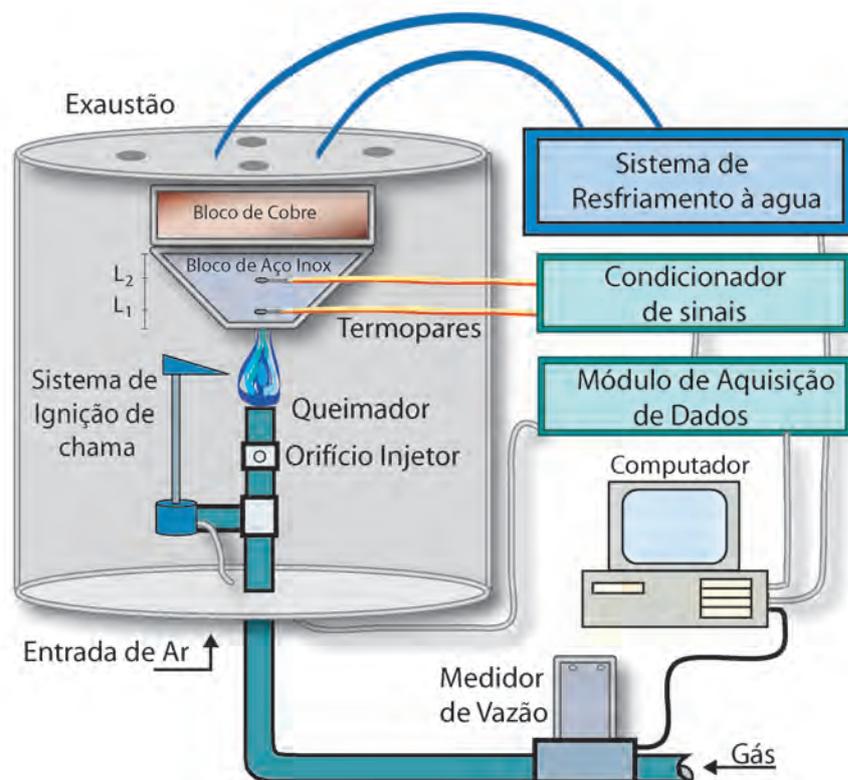


Figura 3.7: Diagrama esquemático do arranjo experimental do Calorímetro.

Os blocos de medida (cilíndrico e cônico) foram usinados em aço inox do tipo 316L, que é uma série especial do aço austenítico tipo 316 com baixo teor de carbono ($\leq 0,03\%$). A série 316 possui de 2 a 3 % de molibidênio em sua composição que associado ao baixo teor de carbono, torna o tipo 316L mais resistente à corrosão e ataques químicos. Possui também resistência à oxidação até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para regime de trabalho contínuo ASTM-A240 in: SANDMEYER, 2007].

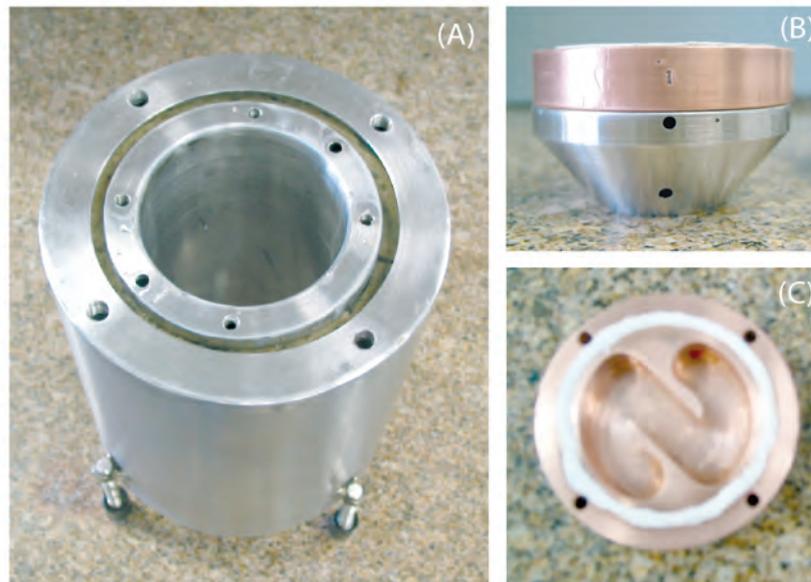


Figura 3.8: (A) Cilindros concêntricos de aço inox montados. (B) Blocos de medição em inox 316L e trocador de calor em cobre eletrolítico. (Detalhe da fresagem interna ao bloco de cobre, para circulação de fluido refrigerante.)

A escolha do aço inox 316L para confecção dos blocos de medição se justifica principalmente pela necessidade de um material que suporte os valores de temperatura alcançados, sem que haja oxidação ou corrosão. A face inferior do bloco ficará em contato direto com a chama do GN, sendo submetido a temperaturas relativamente elevadas, da ordem de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também é possível que a presença de compostos de enxofre no GN associados ao vapor d'água, resultante da combustão, leve à formação de ácidos e, conseqüentemente, produzir um ambiente corrosivo. A escolha do aço inox 316L também foi motivada pela sua ampla utilização em diversos setores da indústria, incluindo a petroquímica. Além disso, o aço 316L possui bom valor de condutividade térmica, $14,2\text{ W/m.K}$ a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo bem estabelecido na literatura [INCROPERA; DEWITT. 1998][STEEL, 2007].

O bloco trocador de calor é um cilindro de cobre eletrolítico (com mais de 99,9 % de pureza) usinado internamente para permitir o fluxo do líquido refrigerante. A parede inferior do bloco possui espessura de 0,3 mm, de modo a garantir um bom acoplamento térmico com o bloco de medição. Portanto, a troca de calor é realizada por uma combinação dos mecanismos de condução (interface Inox-Cobre) e convecção, devido ao fluxo contínuo do fluido refrigerante nesta superfície. Os dois blocos são unidos por suas bases, que após um polimento, recebem pasta de alta condutividade térmica.

A figura 3.9 apresenta algumas etapas da montagem de partes internas do do calorímetro.

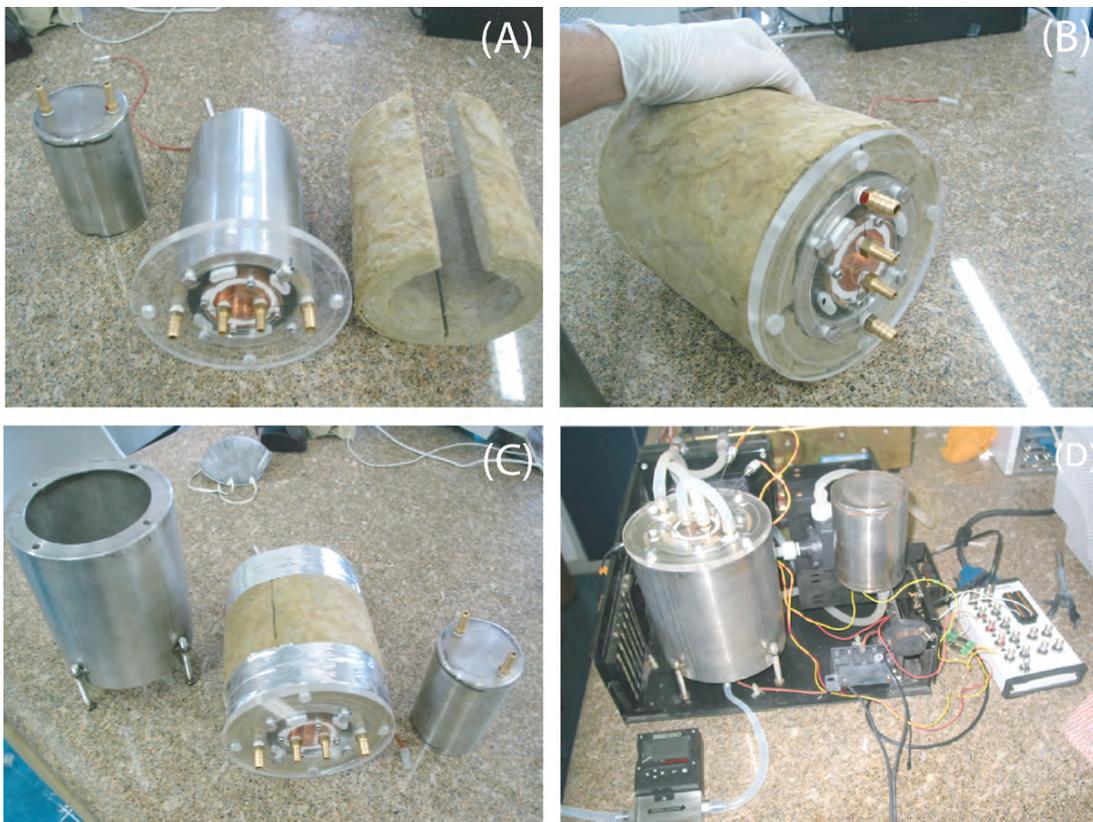


Figura 3.9: (A) Detalhe do núcleo do calorímetro durante a montagem: reservatório de fluido (à esquerda), lã mineral para isolamento térmico (à direita), núcleo do calorímetro e paredes cilíndricas internas montadas no disco de acrílico (ao centro). (B) Montagem da lã mineral. (C) Montagem e fixação do conjunto no cilindro externo de suporte. (D) Sistema em funcionamento na bancada, em caráter experimental.)

Na metodologia proposta para o calorímetro é necessário que a face fria do bloco de medida se mantenha a temperatura constante, num valor próximo à temperatura ambiente. Para isto,

foi necessário desenvolver um sistema de resfriamento com eficácia na dissipação dos níveis de energia térmica gerados pela queima controlada de gás.

O sistema é composto por uma bomba d'água com capacidade para até 2300 litros por hora, produzindo um fluxo contínuo de fluido refrigerante (água com 30 % de aditivo anticorrosão) em circuito fechado. A refrigeração do fluido é realizada por um radiador do tipo colméia, acoplado a duas ventoinhas de 12 *mm*, seguido de resfriamento com elementos peltier.

Um termopar inserido no reservatório do sistema permite monitorar a temperatura do fluido. O erro entre o valor de temperatura medido e o valor estabelecido como referência é continuamente informado a um controlador de temperatura do tipo proporcional-integral (PI), implementado por software. O controlador PI atua nas tensões de alimentação tanto dos elementos peltier quanto das ventoinhas do radiador. Esta ação de controle define a intensidade e a taxa de resfriamento do fluido, mantendo a temperatura próxima ao valor preestabelecido, tipicamente 30 °C.

Um banho térmico comercial a compressor, com maior capacidade de resfriamento, pode também ser adaptado ao sistema. A vantagem da utilização do banho térmico é a alta estabilidade de temperatura ($\pm 0,01$ °C). Estes são dispositivos de alta performance, com elevada potência de resfriamento. As desvantagens são o seu tamanho e peso, além do custo de aquisição.

Para a ignição da chama, foi desenvolvido um sistema de centelhamento com vela, acoplado à saída do queimador. O dispositivo que produz as centelhas é uma bobina de Ruhmkorff. O campo magnético gerado pela passagem de corrente elétrica pelo primário da bobina atrai um obturador elétrico que interrompe o circuito primário, e esta interrupção brusca de corrente no primário induz elevada tensão no secundário.

A elevada relação de espiras com o primário multiplica a tensão de alimentação de entrada, resultando em alta tensão de saída (em torno de 15 *kV*) com baixa corrente (no máximo 150 *mA*). O centelhamento periódico ocorre devido à formação de arco voltaico entre a extremidade da vela e a massa metálica do bico queimador, devidamente aterrada.

Este sistema foi automatizado tornando possível a aproximação da vela junto à saída de gás durante a ignição e o seu posterior afastamento, de modo que a vela não interferisse na chama durante o processo de medida. Para isto, foi acoplado um motor de passo e uma chave do tipo fim de curso ao eixo que suporta a vela de acendimento. Todas as peças de acoplamento

foram construídas em Teflon (Politetrafluoretileno - PTFE), para resistir à temperatura e evitar fugas da alta tensão (arco voltaico).

O processo de ignição automatizado é controlado por software e segue uma sequência pré definida. Inicialmente o motor de passo é acionado deslocando a vela para o ponto de acendimento, ficando a cargo da chave de fim de curso determinar o local exato de seu posicionamento. O acionamento da chave informa ao programa que o motor e sua eletrônica de funcionamento devem ser desligados por acionamento de um relé. A partir daí inicia-se o período de acendimento da chama, definido pelo usuário e que pode ocorrer no modo manual (chave mecânica) ou automático (relé). O desligamento do motor de passo e do seu *driver* de alimentação é necessário para evitar interferências eletromagnéticas das centelhas, produzidas pela bobina, no conjunto elétrico. Ao final do processo, o motor é acionado para retornar a vela de acendimento para o seu local de origem.

O bico queimador utilizado no calorímetro trabalha com pressão direta, não necessitando de nenhum regulador adicional. Fornece uma chama de grande estabilidade, pois utiliza um conjunto agulha-injetor que permite regular a passagem de gás, sem que seja perdida a velocidade de saída. Isto torna possível a obtenção de uma chama pequena, concentrada e intensa.

A área para a passagem do gás pelo injetor é controlada, proporcionando uma alta velocidade de escape de gás. Isto proporciona um grande arraste de ar da câmara misturadora até o bico, onde ocorrerá a combustão. Estas características o tornam indicado para utilização no sistema de combustão atmosférica onde é desejável a queima completa do GN.

Na parte eletrônica, o calorímetro possui de um módulo de condicionamento de sinais, um módulo de aquisição de dados e um programa de automatização e controle do experimento, desenvolvido em linguagem *Labview*.

O módulo de condicionamento de sinais foi desenvolvido especificamente para este sistema. É composto por circuitos eletrônicos que possibilitam a conversão dos sinais provenientes de termopares para sinais de instrumentação padrão, efetuando também a isolação, linearização e compensação de junta fria com precisão.

Foram utilizados os amplificadores de instrumentação *AD595* da *AnalogDevices*, assim como opto-acopladores de isolação em cada canal. O sinal de saída gerado é linearmente proporcional à temperatura medida, eliminando-se assim, por exemplo, a necessidade de cali-

bração periódica e implementação de algoritmos de correção de linearidade.

O módulo conta com quatro canais de condicionamento de sinais para termopares do Tipo K, fornecendo em cada saída $10\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ de forma linear dentro da faixa de operação deste tipo de termopar (-200 a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Para a aquisição de dados e controle dos procedimentos automatizados do experimento é utilizada uma placa DAQ (Data Acquisition Board) da *National Instruments*, modelo *PCI-6013* e um programa desenvolvido em linguagem *Labview*, do mesmo fabricante. A figura 3.10 mostra o painel do programa de automatização desenvolvido, que sincroniza e gerencia a aquisição de dados, assim como controla os procedimentos necessários para o experimento com o calorímetro. A conexão do microcomputador com o sistema de medida é feito através de um bloco de conexões, modelo BNC-2110, também da *National Instruments*.

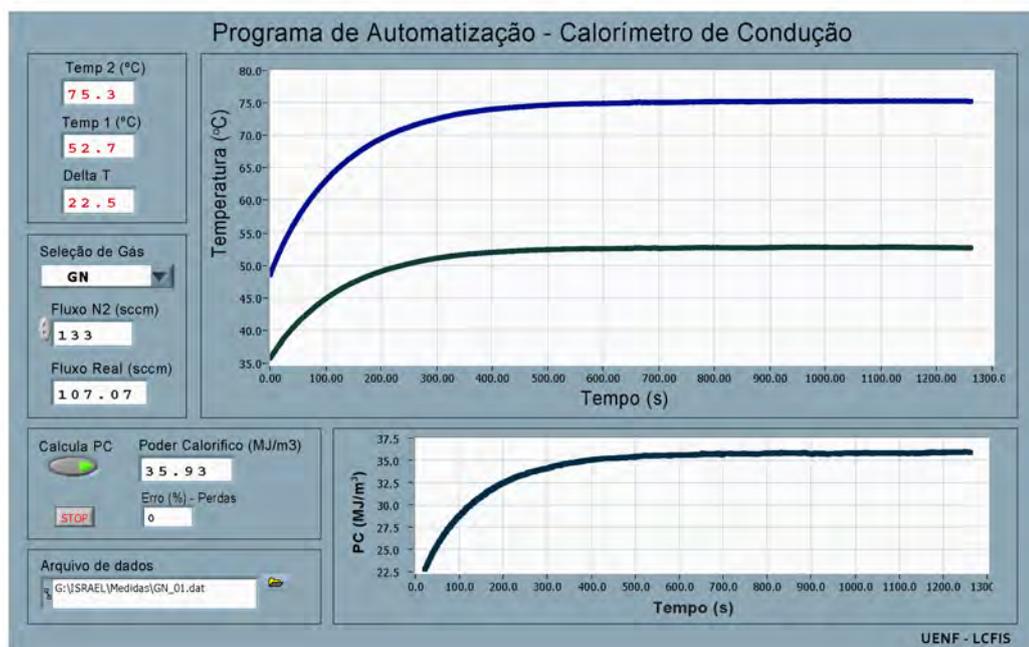


Figura 3.10: Imagem do programa de aquisição de dados e controle do experimento com o calorímetro, desenvolvido em linguagem *Labview*

Na placa de aquisição de dados são usadas quatro entradas analógicas de 16 bits de resolução para realizar a conversão para o meio digital dos sinais analógicos dos termopares presentes no calorímetro. São também utilizadas seis portas de entrada e saída (I/O) de nível lógico TTL (0 a 5V). Duas portas de saída comandam as ações de direção e deslocamento do motor de passo, duas são dedicadas ao acionamento dos circuitos à relé e uma porta de

entrada executa a leitura do estado da chave fim de curso.

O programa de automatização calcula o fluxo de calor por condução a cada leitura dos termopares, durante os regimes transitório e estacionário. O poder calorífico é computado a partir das expressões 3.4 ou 3.8 considerando o valor do fluxo de gás, informado via interface serial (RS-232) pelo medidor/controlador de fluxo.

3.1.5 Procedimento Experimental de Medida

O procedimento de medida na calorímetro tem início com a ignição da chama e aquecimento do bloco condutor de calor. Esta é uma fase inicial da medida, em que a condução de calor ocorre em regime transitório. Para a medição do poder calorífico do gás é necessário que o sistema esteja em regime estacionário, quando o fluxo de calor torna-se constante com o tempo.

Portanto, torna-se necessário estabelecer um procedimento padronizado de medida, de modo que a aquisição dos valores para cálculo do gradiente de temperatura ocorra quando o sistema já estiver estabilizado, em regime estacionário.

Para determinar o limite entre os regimes transitório e estacionário, optou-se por realizar sucessivos procedimentos de inicialização da medição do fluxo de calor, via combustão de metano, e estabelecer um limiar de separação entre os regimes de forma empírica. Considerando V como o volume do sólido aquecido, a curva de inicialização pode ser representada, de modo aproximado, por uma função exponencial do tipo:

$$q_{trans} = \rho c V [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}] \quad (3.10)$$

sendo conveniente definir o limiar entre os regimes transitório e estacionário, em múltiplos da constante de tempo τ do sistema.

A figura 3.11 apresenta uma curva experimental de aquecimento do calorímetro, utilizada como referência. No gráfico, está indicado o limite de 14τ , escolhido por observação experimental, e que equivale a aproximadamente 700 s. Este valor estabelece uma boa margem de segurança devido à presença de processos lentos de aquecimento, que permanecem atuando no sistema mesmo após o início da saturação do gradiente de temperatura.

O valor do gradiente de temperatura para o cálculo do poder calorífico do gás é obtido

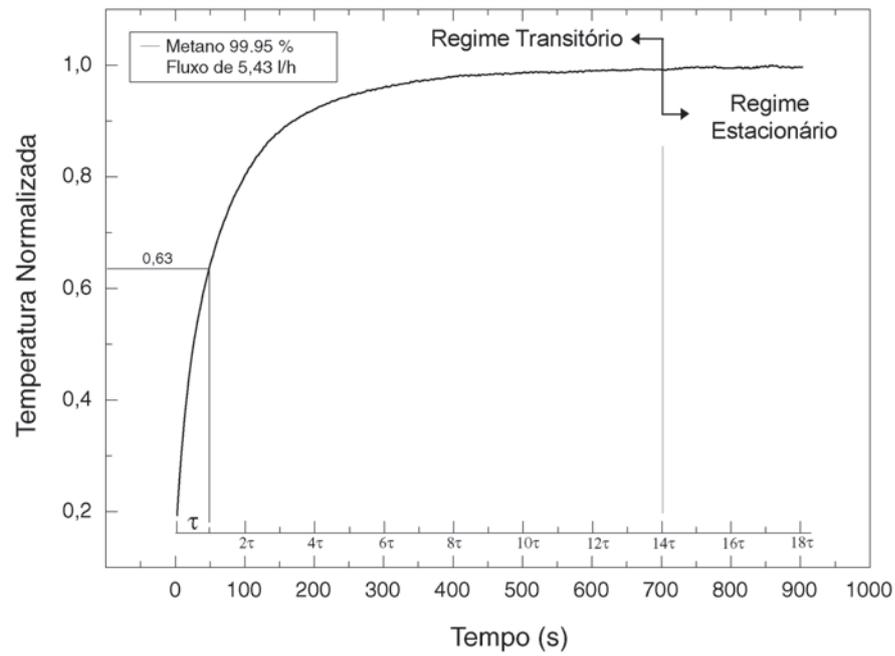


Figura 3.11: Curva experimental de aquecimento do calorímetro e definição do limiar entre os regimes transitório e estacionário do sistema térmico.

calculando-se a média de um determinado número de pontos, em regime estacionário.

3.2 O Analisador Fototérmico de Gases

O instrumento que implementa a técnica da cavidade ressonante de ondas térmicas é composto de uma câmara cilíndrica fechada, com temperatura interna controlada e adaptada para injeção de gás em fluxo contínuo. Ao longo do eixo desta câmara é posicionada uma cavidade de comprimento variável L delimitada entre uma superfície geradora de ondas térmicas e uma superfície detectora de ondas térmicas, conforme ilustrado na figura 3.12.

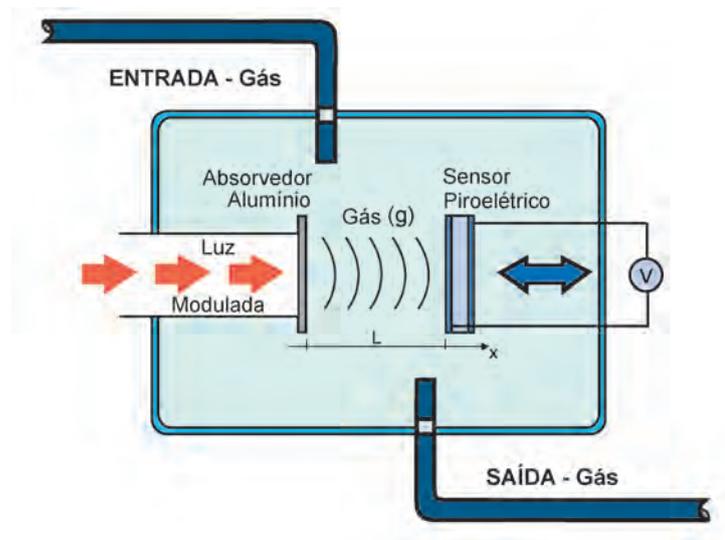


Figura 3.12: Ilustração da vista em corte da câmara cilíndrica do Analisador Fototérmico de Gases.

O estágio de detecção do instrumento é constituído de um sensor de ondas térmicas fixado a um êmbolo, cuja extremidade é acoplada ao eixo de um micrômetro digital (Starrett 762NRL). Esta estrutura permite realizar a leitura do sinal do sensor, variando-se o comprimento da cavidade de modo manual ou automático, com a utilização de um motor de passo.

O sensor de ondas térmicas é um filme de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com $25 \mu m$ de espessura, que possui propriedade piroelétricas.

A superfície que atua como um gerador de ondas térmicas consiste em uma folha de alumínio, na forma de um disco de 10 mm de diâmetro, com $12 \mu m$ de espessura. A geração de calor é obtida através da incidência de um feixe de luz produzido por um diodo laser com 120 mW de potência, e comprimento de onda de 780 nm (Sharp GH078JA). A luz laser é eletronicamente modulada em 10 Hz , por atuação direta no *driver* de alimentação do diodo laser. A frequência de referência é obtida por divisões sucessivas da frequência fundamental

de um circuito oscilador a cristal de quartzo, o que confere grande estabilidade e precisão.

Uma lente é acoplada ao tubo do laser, com o objetivo de uniformizar a iluminação incidente sobre a folha de alumínio. O ajuste do foco permite o correto espalhamento da luz sobre o disco de alumínio, sendo realizado com o auxílio de um disco de cristal líquido, próprio para alinhamento de feixes no infravermelho.

A face anterior da folha de alumínio é enegrecida para maximizar a absorção da luz, fazendo com que a temperatura na folha varie periodicamente na frequência de modulação. Esse processo resulta no lançamento de ondas térmicas dentro cavidade, no interior da célula.

A configuração experimental do Analisador Fototérmico de gases é apresentada na figura 3.13.

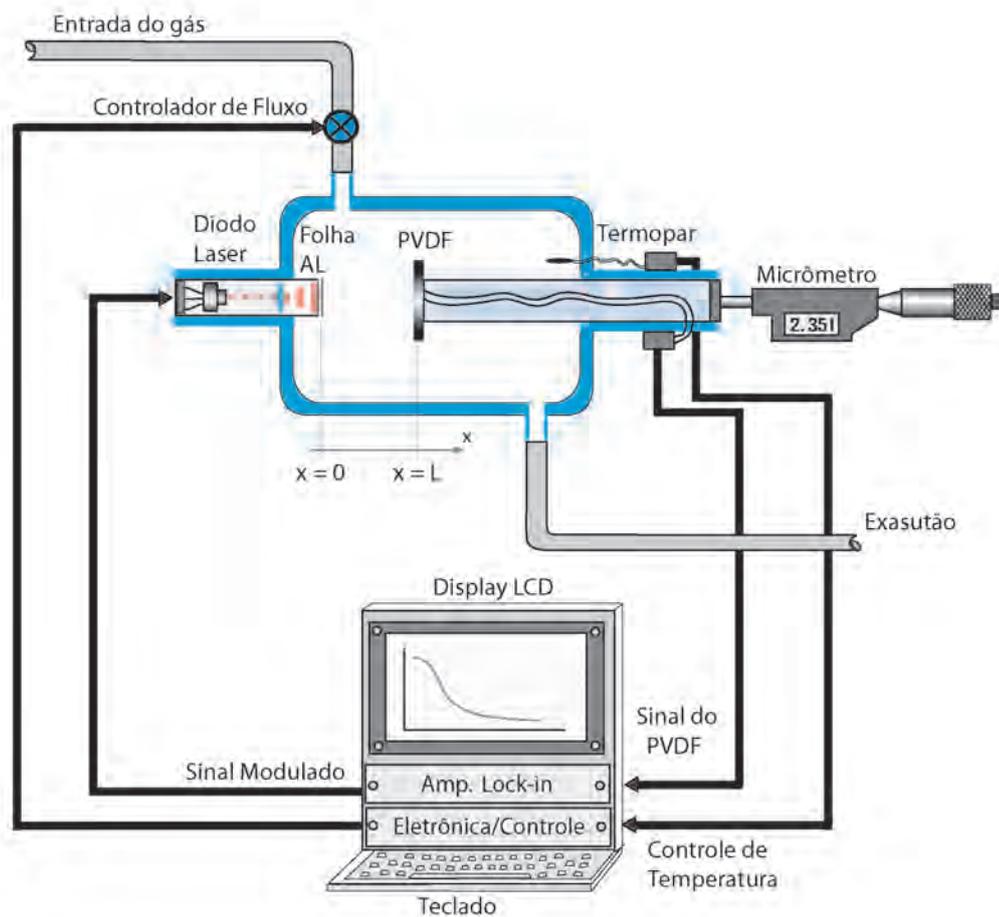


Figura 3.13: Diagrama esquemático do Analisador Fototérmico de Gases.

O aquecimento periódico na face enegrecida da folha alumínio é difundido muito rapidamente para a face em contato com o gás, devido à alta difusividade térmica do alumínio. O

tempo característico de difusão térmica é igual a $l^2/2\alpha$, sendo l é a espessura da folha e α a difusividade térmica do alumínio.

A intensidade do feixe de luz modulado incidente na folha de Al é dada por $I_0[1 + \cos\omega t]$, onde I_0 é a intensidade da fonte de luz, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação do feixe e t é o tempo.

Considera-se que o feixe de luz proveniente do laser ilumine uniformemente a folha de alumínio, de modo a minimizar os efeitos de difusão lateral. Nessas condições, gradientes térmicos na direção radial são desconsiderados e o problema pode ser considerado, adequadamente, um caso unidimensional.

A distribuição de temperatura espacial e temporal, $T(x, t)$, ao longo da cavidade, pode ser obtida resolvendo a equação de difusão de calor. Considera-se neste caso, que o calor gerado pela absorção de luz na superfície do sólido é dissipado para o gás pelo processo de difusão, conforme discutido na seção 2.3.2 do Capítulo 2.

Como o filme PVDF é termicamente grosso e pode ser considerado um meio semi-infinito ($|\sigma_p L_p \gg 1|$, onde L_p é a espessura do filme PVDF), a variação espacial do sinal elétrico V obtido no sensor piroelétrico é dado por:

$$V(L) = \frac{V_0 e^{-\sigma_g L}}{1 - \gamma e^{-2\sigma_g L}} \quad (3.11)$$

em que $\gamma = (1 + b_{gp}) - (1 - b_{gp})$ e $V_0 = 2T_0 S(f) b_{gp} \sigma_p^{-1}$.

Na equação 3.11, σ representa o coeficiente de difusão térmica complexo do meio, definido como:

$$\sigma = (1 + j) \left(\frac{\omega}{2\alpha_g} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

em que α_g é a difusividade térmica do gás ou mistura gasosa, ω é a frequência angular e $j = \sqrt{-1}$.

Para a obtenção do valor da difusividade térmica (α) para uma amostra gás, é necessário conhecer os parâmetros de ajuste do modelo: V_0 , que é a amplitude inicial do sinal; γ , que envolve os coeficientes de reflexão das ondas térmicas nas interfaces, e o parâmetro σ que

permite obter diretamente o valor de α .

O procedimento de medida consiste em realizar a detecção dos sinais em fase e em quadratura (em relação à frequência de modulação do laser) variando-se o comprimento da cavidade. Através de composição fasorial, determina-se o módulo do sinal fototérmico V , para cada valor de L .

O método de detecção síncrona do sinal do sensor piroelétrico é de suma importância para o aumento da sensibilidade e seletividade do analisador fototérmico de gases. O instrumento responsável pela detecção síncrona é o chamado Amplificador Lock-in, que neste caso é integrado ao instrumento sob a forma de uma placa de expansão, para computadores de 16 Bits (placa de barramento ISA).

Esta placa, modelo *OL4000* da *Optronics Laboratories Inc.* é um amplificador lock-in de dupla fase, banda de frequência de 5 Hz a 100 kHz e reserva dinâmica maior que 100 dB .

Pode-se entender o amplificador lock-in como um instrumento de detecção seletivo, capaz de recuperar um sinal elétrico alternado (AC), em uma dada frequência, mesmo que este sinal esteja completamente imerso em ruído. A reserva dinâmica do instrumento indica a capacidade de recuperação do sinal, que no caso do modelo *OL4000* pode detectar um sinal de 1 dB imerso em 100 dB de ruído, por exemplo. A figura 3.14 apresenta um diagrama em blocos das etapas de processamento do sinal em um amplificador lock-in.

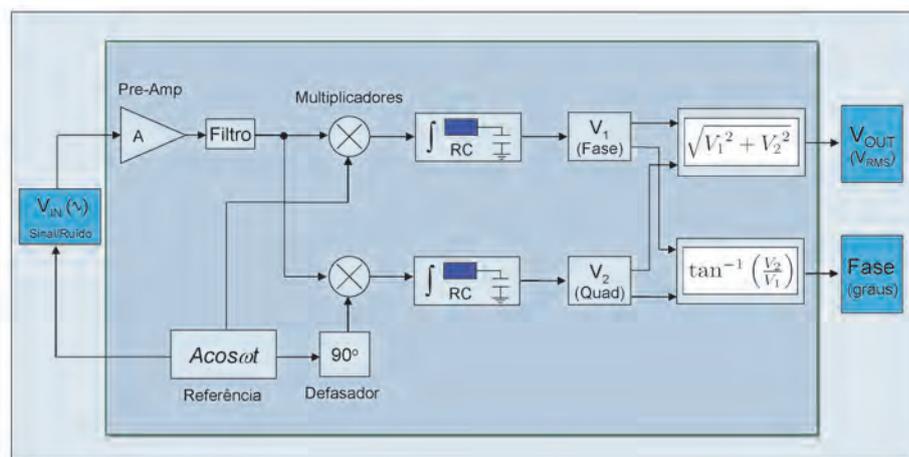


Figura 3.14: *Esquema de detecção síncrona de um amplificador Lock-in*

A amplitude do sinal é obtida através do módulo do fasor $|\hat{V}| = \sqrt{V_1^2 + V_2^2}$, sendo V_1 a componente do sinal em fase e V_2 a componente do sinal em quadratura. A fase do sinal é dada pelo argumento $\arctan(V_2/V_1)$.

Além do processo síncrono de detecção, que seleciona o sinal em fase e em quadratura (em relação à frequência de modulação), a aplicação de filtros seletivos e técnicas de processamento de sinais auxiliam na obtenção de um sinal elétrico DC estável, que representa a grandeza física medida.

A figura 3.15 ilustra o comportamento da magnitude de sinal fototérmico ao longo da cavidade ressonante preenchida com Nitrogênio. O gráfico apresenta a superposição de uma curva teórica obtida por simulação e uma curva experimental.

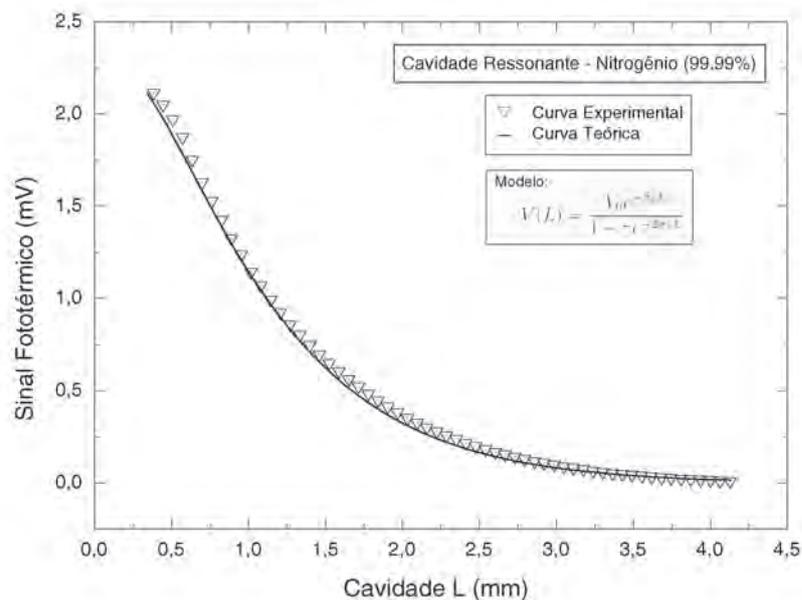


Figura 3.15: *Comportamento do sinal fototérmico na cavidade ressonante preenchida com N_2 . Comparativo entre uma curva teórica, obtida por simulação, e uma curva obtida experimentalmente no PTGA.*

No procedimento de medida, o ajuste da equação 3.11 aos pontos experimentais fornecem os valores para os quais convergem os parâmetros γ , V_0 e σ .

Como $\sigma = (1 + j) (\omega/2\alpha_g)^{1/2}$, o valor da difusividade térmica do gás pode ser facilmente obtido.

3.2.1 Determinação de Propriedades Térmicas de Gases

Para a determinação das demais propriedades térmicas das amostras de GN, tal como a condutividade térmica (k) e capacidade térmica volumétrica (ρc), propõe-se a utilização de modelos matemáticos empíricos, abordagem utilizada com sucesso em [LIMA, 2001], [LIMA,

2001a] e [SIQUEIRA, 2005].

Apesar de ser possível a utilização de expressões da teoria cinética dos gases para determinar a condutividade térmica de misturas gasosas, as complexidades envolvidas nestes procedimentos teóricos os tornam pouco atraentes, do ponto de vista experimental. Conseqüentemente, para a análise de dados experimentais, é usual a utilização de modelos para misturas binárias de gases, como o Modelo Logarítmico (*LogMix*) ou o Modelo de Média Geométrica (*Geometric Mean*).

Conforme estabelecido em [Tye, 1969], o modelo *Geometric Mean* corresponde em geral aos casos de condutividade efetiva máxima de uma mistura, enquanto o modelo *LogMix* se mostra mais adequado para a aplicação em distribuições randômicas em sistemas de duas fases.

Atribuindo-se o índice 1 para as propriedades térmicas do gás natural e o índice 2 para as propriedades térmicas do Nitrogênio (gás de referência), as propriedades térmicas da mistura podem ser escritas como:

$$k = (1 - x)k_1 + xk_2, \quad \rho c = (1 - x)(\rho c)_1 + x(\rho c)_2 \quad (3.13)$$

em que x é a concentração do gás 2 (Nitrogênio) em referência ao gás 1 (gás natural), e varia de 0 a 1.

Utilizando-se as expressões 3.13, a difusividade térmica ($\alpha = k/\rho c$) da mistura binária $GN : N_2$ pode ser escrita como:

$$\frac{\alpha}{\alpha_2} = \chi \frac{1 - (1 - \lambda)x}{1 - (1 - \lambda\chi)x}, \quad \lambda = \frac{k_2}{k_1}, \quad \chi = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (3.14)$$

Em que $\lambda = k_2/k_1$ é a razão entre as condutividades térmicas dos gases. A utilização do modelo geométrico permite extrair o parâmetro λ , através do ajuste desta expressão à curva experimental da difusividade térmica efetiva para misturas binárias. Sendo conhecida a condutividade térmica k de um dos gases (N_2), é possível determinar a condutividade térmica do outro componente (GN).

Como a difusividade térmica, α , e efusividade térmica, e , se relacionam com a condutividade térmica, k , calor específico, c , e densidade de massa, ρ por $\alpha = k/\rho c$ e $e = (k\rho c)^{1/2}$, a aplicação do modelo *Geometric Mean* permite a caracterização completa das propriedades térmicas das amostras de gás natural.

É válido notar que para a aplicação desta metodologia em medidas com gás natural, deve-se considerar o GN como um gás monocomponente. Apesar de o gás natural ser um gás multicomponente, esta é uma aproximação razoável, já que por norma de comercialização e utilização, o gás natural deve ser composto de no mínimo 86 % de Metano.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos com o Analisador Fototérmico de Gases e com o Calorímetro de Condução.

Para ambos os sistemas, inicialmente são apresentadas medidas de validação das metodologias e alguns procedimentos experimentais de otimização dos instrumentos. Esta etapa é particularmente importante para a nova metodologia proposta, de medição do PC de gases combustíveis.

Nesta aplicação, torna-se conveniente a utilização de gases puros e gases formulados, com certificação, que apresentem os valores das propriedades térmicas investigadas bem estabelecidos na literatura técnica.

Os gases utilizados nesta etapa inicial são o Nitrogênio (99,996 % de pureza mínima) como gás não-combustível de referência e os principais gases combustíveis que compõem os Gás Natural: Metano (99,995 %), Etano (99,0 %), Propano (99,5 %), e Butano (99,5 %).

Para a aplicação em gás natural, a amostra principal é uma mistura padrão certificada, sob especificação da *Transpetro*¹, que representa a composição típica do GN extraído da Bacia de Campos, processado e distribuído a partir da Estação Cabiúnas na cidade de Macaé. Este GN certificado foi produzido sob encomenda pela empresa *White Martins/Praxair*.

Amostras complementares de GN foram obtidas através de formulação em laboratório, utilizando os gases puros e fluxômetros do tipo mássico. As amostras de GN foram obtidas a partir da composição de percentuais dos três principais hidrocarbonetos presentes no GN (metano, etano e propano) e percentuais típicos de nitrogênio.

¹Petrobras Transporte S.A. - Empresa subsidiária da Petrobrás

Optou-se por formular como amostra auxiliar, um GN com a composição típica do GN importado da Bolívia, antes de ser processado. Esta mistura gasosa é chamada neste trabalho de GN formulado, apresentando um poder calorífico próximo ao limite máximo permitido pelas normas em vigor no País.

4.1 Propriedades Térmicas de Gases

Nesta seção são apresentados os resultados das medições das propriedades térmicas de gases puros, obtidos com a técnica da cavidade ressonante. Todas as medidas foram realizadas no Analisador Fototérmico de Gases (PTGA) sob as mesmas condições experimentais. A câmara do PTGA foi mantida temperatura controlada de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, em regime de fluxo contínuo de gás (amostra) a 50 sccm^2 (3 l/h), controlado por um fluxômetro do tipo mássico.

Para as medidas da difusividade térmica, cada aquisição do sinal fototérmico ao longo da cavidade foi realizada em intervalos de $0,0635\text{ mm}$ (passo de variação do micrômetro), iniciando em $x = 0,0635\text{ mm}$. O comprimento L máximo para variação da cavidade, foi definido experimentalmente para cada tipo de gás. O critério utilizado foi a comparação entre a amplitude decrescente do sinal fototérmico e o nível de ruído de fundo presente no amplificador lock-in. O L máximo era determinado quando não mais se observava variações significativas na magnitude do sinal, por estar na mesma ordem de grandeza do ruído de fundo dos sistema.

Nesta configuração de medida, os pontos iniciais, adquiridos próximos à origem, ainda representam o comportamento do sistema fototérmico no regime termicamente fino. Como o comprimento de difusão térmica é definido como $\mu = \sqrt{\alpha/\pi f}$, pode-se determinar para cada gás, o valor de x adequado para o início da medida.

Na expressão para o comprimento de difusão, f é a frequência de modulação do laser e α o valor teórico da difusividade térmica do gás de interesse. Desta forma, são considerados no ajuste com o modelo, apenas os pontos adquiridos a partir do início do regime termicamente grosso ($x > \mu$), para o qual a metodologia da cavidade ressonante é válida.

Como dito anteriormente, o nitrogênio é utilizado como gás de referência para o sistema do PTGA. Utilizando o valor de $\alpha_{N_2} = 0,222\text{ cm}^2/\text{s}$ obtidos em Lide [1994, p.271] e frequência

²Centímetros Cúbicos por Minuto (Standard Cubic Centimeters per Minute)

de modulação de 10 Hz , pode-se determinar o comprimento de difusão térmica do nitrogênio, isto é, $\mu_{N_2} \cong 0,84\text{ mm}$. A figura 4.1 apresenta uma medida da magnitude do sinal fototérmico ao longo da cavidade ressonante preenchida com nitrogênio.

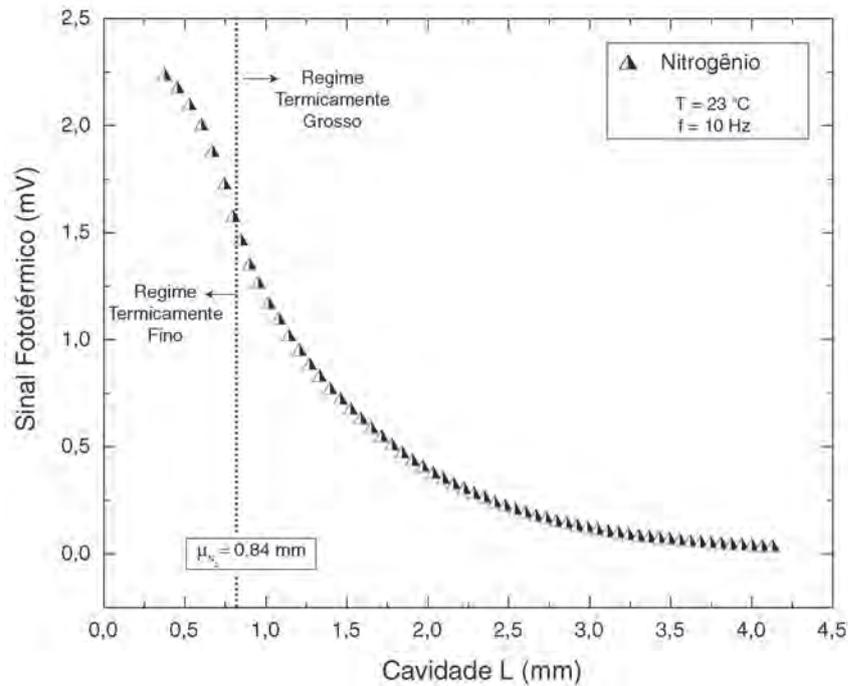


Figura 4.1: Gráfico da medida de nitrogênio, ilustrando o limite entre os regimes termicamente fino e termicamente grosso.

Pode-se observar um ponto de inflexão no início da curva, representando o limite entre os regimes termicamente grosso e termicamente fino. Um procedimento de análise da segunda derivada deste sinal pode ser utilizado como um critério para se estabelecer o limiar entre os regimes térmicos. O ajuste do modelo (equação 3.11) aos dados experimentais, obtidos a partir de $L = 0,84\text{ mm}$, permite determinar o valor da difusividade térmica do nitrogênio.

A tabela 4.1 apresenta os valores do comprimento de difusão térmica e valores da difusividade térmica teóricos, obtidos na literatura [LIDE, 1994].

Os valores apresentados nesta tabela foram utilizados como referência para as medidas de difusividade térmica, realizados no PTGA.

A figura 4.2 apresenta a curva experimental e a curva de ajuste para o N_2 , assim como os parâmetros obtidos. A difusividade térmica medida foi $\alpha_{N_2} = 0,2218 \pm 0,0022\text{ cm}^2/s$, com erro de $0,1\%$ em relação ao valor teórico.

O mesmo procedimento de medida foi realizado para o metano, considerando $\mu_{CH_4} \cong$

Gás	$\mu(mm)$	$\alpha(cm^2/s)$
Nitrogênio	0,84	0,222
Metano	0,87	0,242
Etano	0,56	0,100
Propano	0,44	0,060
Butano	0,36	0,042

Tabela 4.1: Tabela com valores dos comprimentos de difusão térmica e difusividade térmica teóricos.

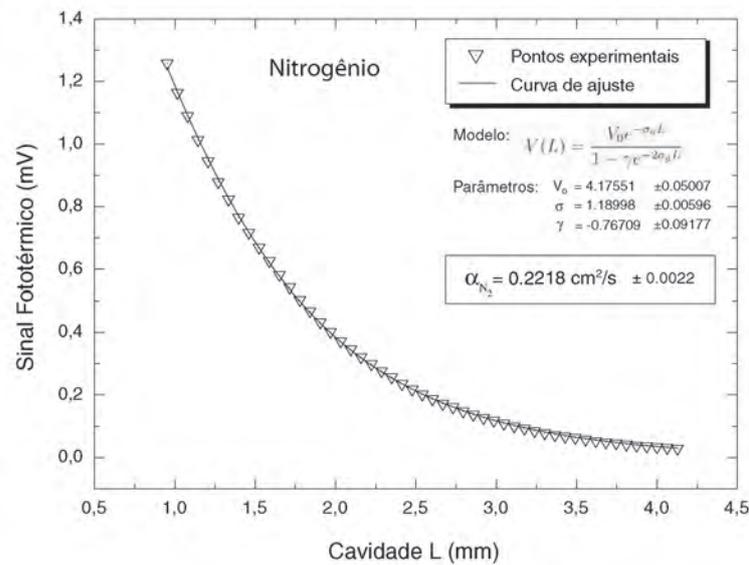


Figura 4.2: Medida de Nitrogênio apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.

0,87 mm para limite de aquisição do sinal fototérmico. A figura 4.3 apresenta os pontos experimentais e a curva de ajuste, em que se obteve o valor de $\alpha_{CH_4} = 0,2409 \pm 0,0055 \text{ cm}^2/s$. Esta medida apresentou um erro de 0,45 % em relação ao valor teórico.

Os gases mais pesados (etano, propano e butano) possuem valores de difusividade térmica bem menor que o metano, significando que o sinal fototérmico tende a ser atenuado com maior intensidade, ao longo da cavidade.

Das alterações implementadas no PTGA para execução deste trabalho, destaca-se a utilização de um laser de maior potência, que permitiu obter uma maior relação sinal/ruído no sistema de medição. Observou-se uma maior estabilidade do sinal, principalmente em hidrocarbonetos pesados como o butano. Este comportamento estável do sinal não era observado em medidas preliminares realizadas antes das modificações, quando o PTGA operava com um

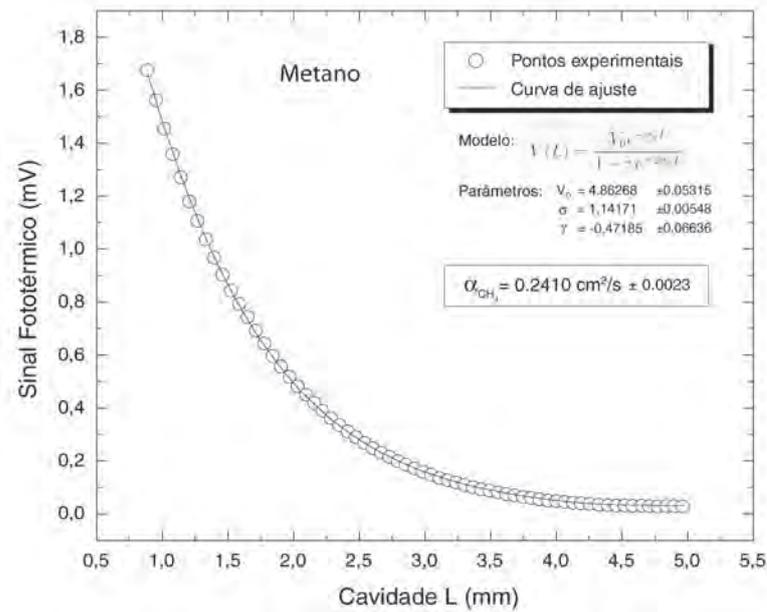


Figura 4.3: Medida de Metano apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.

laser de 35 mW

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam as curvas experimentais e de ajuste, para a obtenção dos valores de difusividade térmica obtidos para os gases Etano, Propano e Butano, respectivamente. Os erros observados para estas medidas individualmente, em relação aos valores teóricos, foram: 2,5 % para o etano, 3,5 % para o propano e 6,3 % para o butano.

Nota-se que o erro cresce para gases com menor valor de difusividade térmica. Quanto maior o peso molecular do gás, menor a velocidade molecular média, e por consequência, mais cedo ocorre a atenuação das ondas térmicas ao longo da cavidade. Comparando-se os gráficos do propano e butano, figuras 4.5 e 4.6, com o gráfico do metano, figura 4.3, observa-se que a atenuação assintótica do sinal fototérmico ocorre em um comprimento de cavidade bem inferior para estes gases mais pesados. Enquanto que para o metano a saturação tem início em torno dos 4 mm, para o propano e butano esta ocorre em 2,5 e 2,0 mm, respectivamente.

O comportamento crescente do erro pode estar relacionado com a utilização de passo fixo em L para a realização das medidas, especialmente para os gases com valores de difusividade térmica muito menores que do metano e nitrogênio.

Na etapa de ajuste do modelo aos dados experimentais, observou-se que os pontos da curvas já em regime de saturação (por exemplo, a partir de 2,5 mm para o propano) pouco

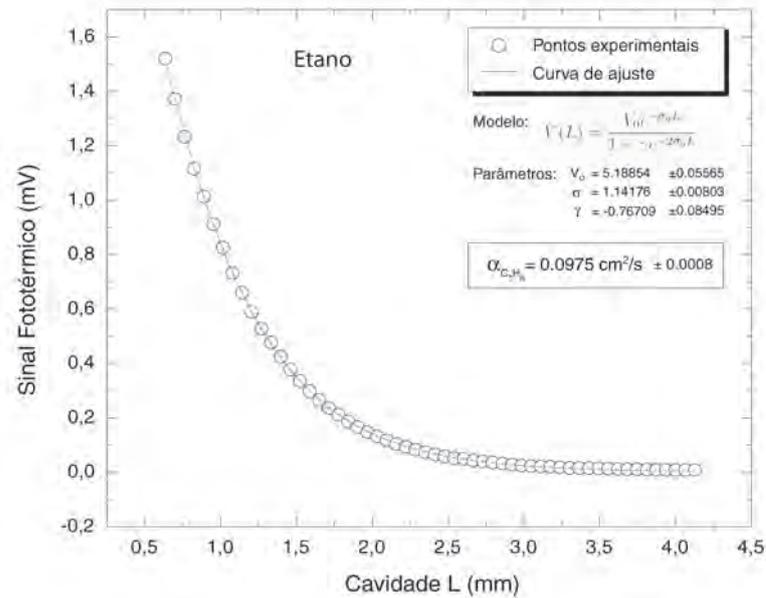


Figura 4.4: Medida de Etano apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.

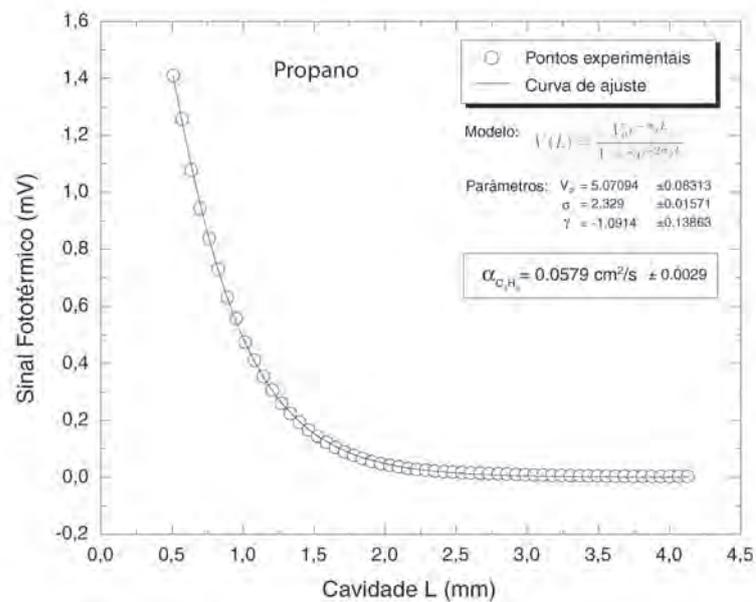


Figura 4.5: Medida de Propano apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.

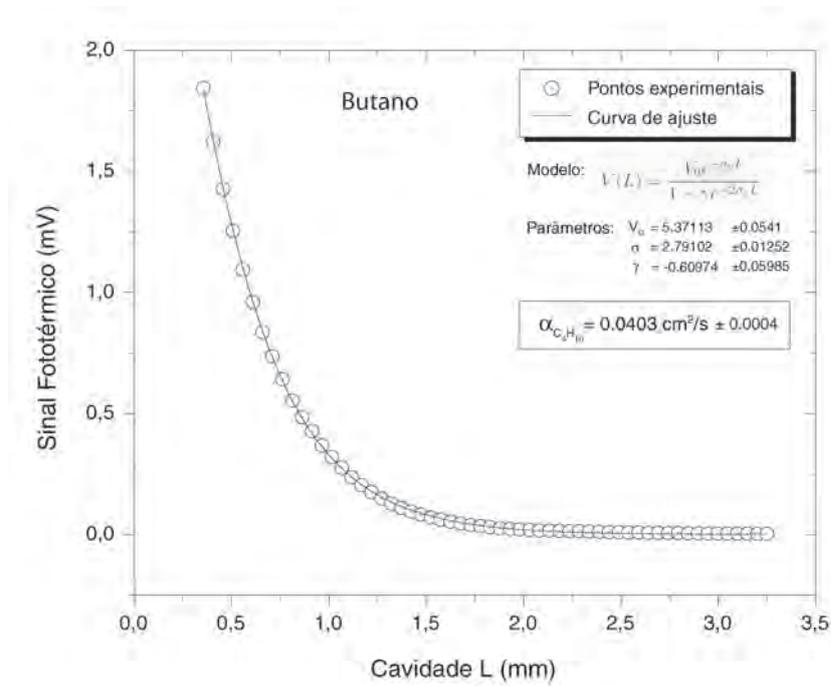


Figura 4.6: Medida de Butano apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.

influenciava nos valores obtidos para os parâmetros.

Entretanto, o número de pontos adquiridos no início da curva, em que o decaimento exponencial é acentuado, influencia de modo significativo na obtenção dos parâmetros do modelo. Com a utilização de passo fixo para variação da cavidade, o número de pontos obtidos na região inicial da curva foi menor para gases de maior peso molecular. A presença de um número menor de pontos pode ter influenciado na etapa de ajuste com o modelo, resultando em valores de difusividade térmica com maior dispersão em relação ao valor esperado.

Uma medida de butano realizada com um maior número de pontos na região de decaimento exponencial resultou em um valor de erro de 2,85 %, o que sugere a confirmação da hipótese apresentada para os valores crescentes do erro. Como os hidrocarbonetos pesados não constituem o objetivo principal deste trabalho, não foram realizadas investigações mais detalhadas sobre este comportamento do erro.

Os resultados analíticos quantitativos para cada gás foram obtidos realizando-se seis (6) repetições do mesmo procedimento de medida no PTGA, sob as mesmas condições experimen-

tais. O resultado consolidado com o valor médio da difusividade térmica, incerteza padrão³ e erro relativo aos valores teóricos são apresentados na tabela 4.2.

Gás	$\alpha(cm^2/s)$	$\varsigma_\alpha(incerteza)$	$\alpha_{teorico}(cm^2/s)$	erro(%)
<i>Nitrogenio</i>	0,2205	$\pm 0,0022$ (1,0 %)	0,222	0,7
<i>Metano</i>	0,2403	$\pm 0,0028$ (1,2 %)	0,242	0,7
<i>Etano</i>	0,0981	$\pm 0,0017$ (1,7 %)	0,100	1,9
<i>Propano</i>	0,0591	$\pm 0,0014$ (2,4 %)	0,060	1,5
<i>Butano</i>	0,0416	$\pm 0,0015$ (3,6 %)	0,042	0,9

Tabela 4.2: Tabela resultados experimentais e teóricos da difusividade térmica dos gases puros.

4.1.1 Medidas de Difusividade Térmica do Gás Natural

A investigação dos valores de difusividade térmica do GN foi realizada para dois tipos de amostras: o Gás Natural Certificado (GN_{cert}), que apresenta a composição típica do GN extraído no Rio de Janeiro e o Gás Natural Formulado (GN_{form}), que apresenta a composição típica do GN importado da Bolívia.

O GN_{form} foi formulado com a composição de 85% de metano, 9% de Etano, 5% de Propano e 1% de nitrogênio. Esta mistura representa, de modo aproximado, o teor energético contido no GN produzido na Bolívia. O GN boliviano original possui maiores teores de hidrocarbonetos pesados, sendo chamado de GN Rico⁴

As concentrações típicas hidrocarbonetos e demais compostos presentes nos GN extraídos da Bacia de Campos e da Bolívia (pré e pós-processamento) são apresentados no Anexo I. Nestas tabelas de composição são também apresentados os valores teóricos do PCS e do PCI calculados através da Norma ISO 6976.

A figura 4.7 e 4.8 apresentam as curvas experimentais e de ajuste, para a obtenção dos valores de difusividade térmica obtidos para ambas amostras de GN. Observa-se que o GN

³Neste trabalho, o termo *Incerteza Padrão*, representado por ς , expressa a utilização do desvio padrão como parâmetro de dispersão dos valores medidos.

⁴O GN Rico é processado no Brasil, onde se extrai os componentes mais pesados e energéticos, que compõem a chamada “Gasolina Natural”, utilizados na indústria petroquímica e em aplicações mais nobres.

Certificado, que possui menores concentrações de hidrocarbonetos pesados, apresenta difusividade térmica de $0,2008 \text{ cm}^2/\text{s}$, superior ao valor medido para o GN Formulado, de $0,1925 \text{ cm}^2/\text{s}$.

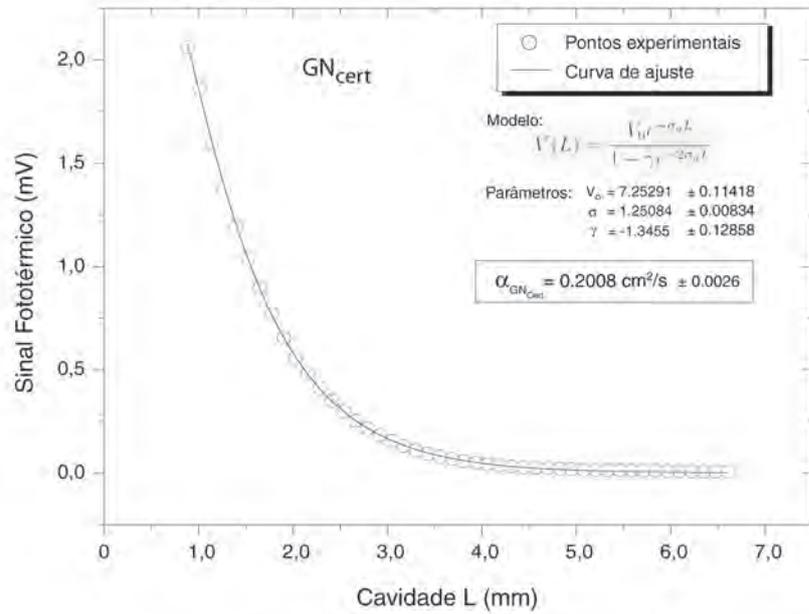


Figura 4.7: Medida de GN Certificado apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.

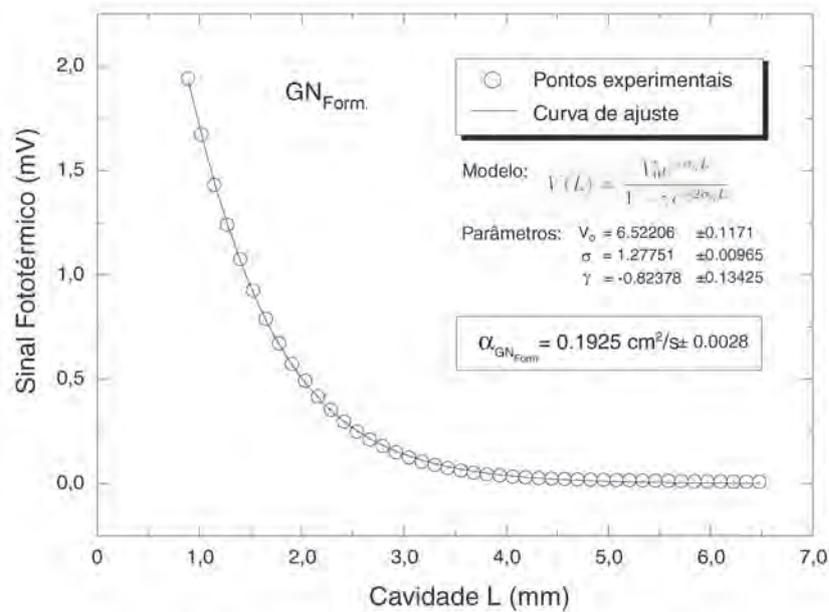


Figura 4.8: Medida de GN Formulado apresentando a curva experimental, curva de ajuste, parâmetros obtidos e valor de α encontrado.

A Tabela 4.3 apresenta o resultado consolidado para as amostras de GN, comparado com o metano puro. São apresentados os valores médios das difusividades térmicas, e as incertezas padrão combinadas. Estes dados foram obtidos através de seis (6) repetições do mesmo procedimento de medida no PTGA, sob as mesmas condições experimentais anteriormente definidas.

Gás	$\alpha(cm^2/s)$	$\varsigma_\alpha(incerteza)$
<i>Metano</i>	0,2403	$\pm 0,0028$ (1,2 %)
GN_{cert}	0,2019	$\pm 0,0032$ (1,6 %)
GN_{form}	0,1921	$\pm 0,0031$ (1,6 %)

Tabela 4.3: Tabela resultados experimentais da difusividade térmica das amostras de GN.

Como não há limite máximo para o metano na composição do GN, o metano puro pode ser considerado um GN que apresenta um valor de PC próximo ao limite inferior estabelecido por norma. Desta forma, a inclusão do metano puro na tabela 4.3 é uma forma de representar um GN pouco calórico, se comparado às amostras do GN_{cert} e GN_{form} .

4.1.2 Medidas de Diluição em Nitrogênio

Para determinação da condutividade térmica (k) e capacidade térmica volumétrica (ρc) dos gases combustíveis e das amostras de GN, foram realizadas no PTGA medições da difusividade térmica de cada um destes gases, diluídos progressivamente em nitrogênio puro.

A partir da obtenção dos pontos experimentais de diluição do gás de interesse em nitrogênio, a aplicação do modelo *GeoMean* (apresentado na secção 3.2.1) no ajuste aos dados experimentais, permite a obtenção da relação entre as condutividades térmicas dos dois gases. O modelo resulta na seguinte equação para ajuste:

$$\frac{\alpha}{\alpha_2} = \chi \frac{1 - (1 - \lambda)x}{1 - (1 - \lambda\chi)x}, \quad \lambda = \frac{k_2}{k_1}, \quad \chi = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (4.1)$$

A aplicação deste modelo empírico permite obter valores para a condutividade térmica (k) e para a capacidade térmica volumétrica (ρc) para o gás de interesse.

O procedimento de diluição da mistura binária foi realizado ao fluxo de 300 *sccm* (18 *l/h*). Foram utilizados controladores do tipo mássico, em passos de 10 % vol/vol, totalizando 11

pontos de diluição ao total. As condições experimentais foram as mesmas adotadas para as medidas de difusividade térmica com o PTGA, em seções anteriores.

Na figura 4.9 são apresentadas três curvas obtidas no PTGA para 10 %, 50 % e 90 % de diluição de metano em N_2 , respectivamente.

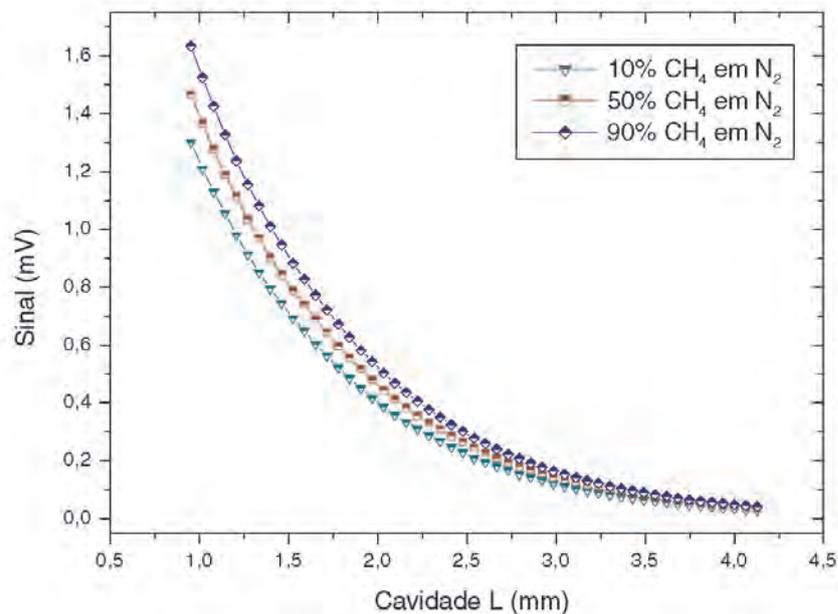


Figura 4.9: Curvas experimentais obtidas com a técnica da cavidade ressonante para três níveis de diluição de metano em N_2

Para cada uma destas curvas foi aplicado o modelo da cavidade ressonante e obtido o valor da difusividade térmica efetiva, sendo que cada um destes valores representará um ponto na curva de diluição. A figura 4.10 apresenta a curva de diluição do metano puro em nitrogênio.

O ajuste da equação aos dados experimentais resultou em um parâmetro $\lambda \cong 0,741 \pm 0,037$. Utilizando o valor teórico⁵ da condutividade térmica do nitrogênio $k = 0,258 \text{ mW/m.K}$ obtém-se o valor de $k_{CH_4} = 0,348 \pm 0,017 \text{ mW/cm.K}$.

A figura 4.11 apresenta a curva de diluição do Etano puro em nitrogênio com a respectiva curva de ajuste pelo modelo *GeoMean*. Obteve-se o parâmetro $\lambda \cong 1,222 \pm 0,017$ e o correspondente valor de $k_{C_2H_6} = 0,211 \pm 0,003 \text{ cmW/m.K}$.

As curvas de diluição do propano em nitrogênio e do butano em nitrogênio são apresentadas nas figuras 4.12 e 4.13, respectivamente. O ajuste do modelo de misturas binárias aos dados experimentais resultou em um parâmetro $\lambda \cong 1,40 \pm 0,02$ e valor de condutividade térmica

⁵Os valores teóricos das propriedades térmicas dos gases puros a 23 °C foram obtidos em LIDE,1994.

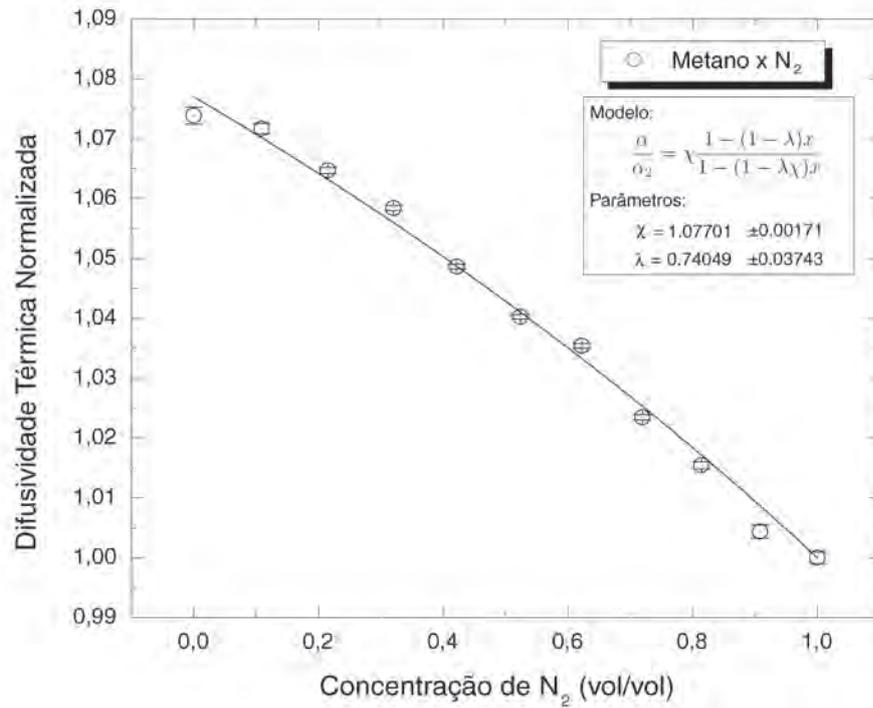


Figura 4.10: Medida de diluição de metano em N₂. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.

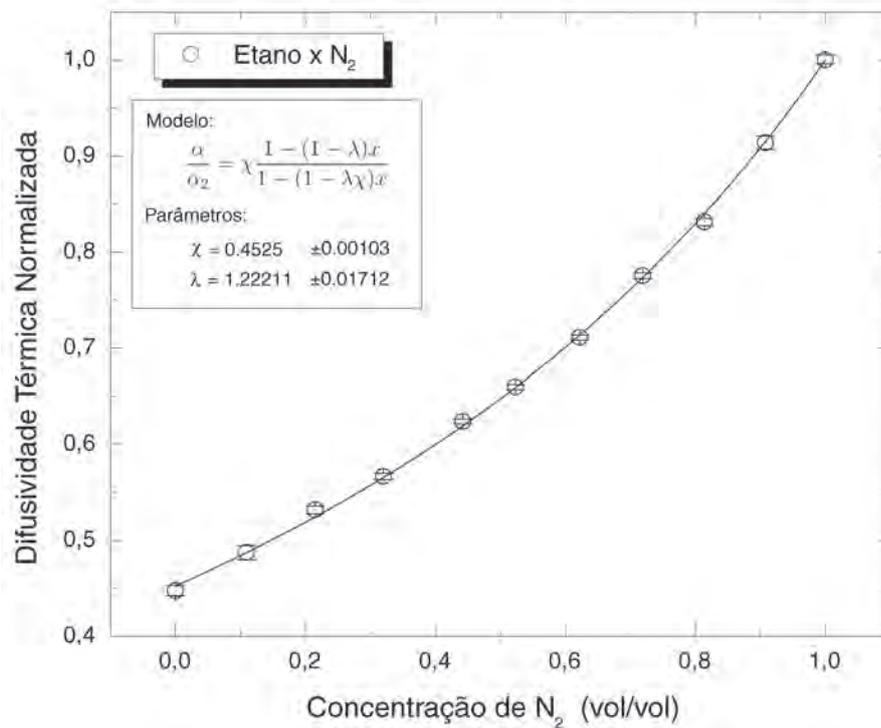


Figura 4.11: Medida de diluição de etano em N₂. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.

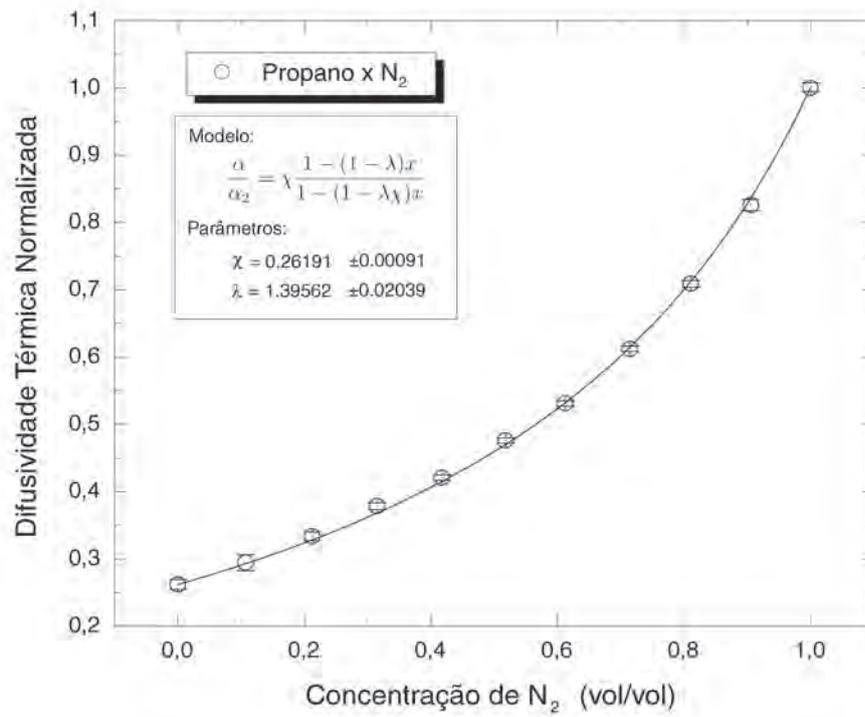


Figura 4.12: Medida de diluição de propano em N₂. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.

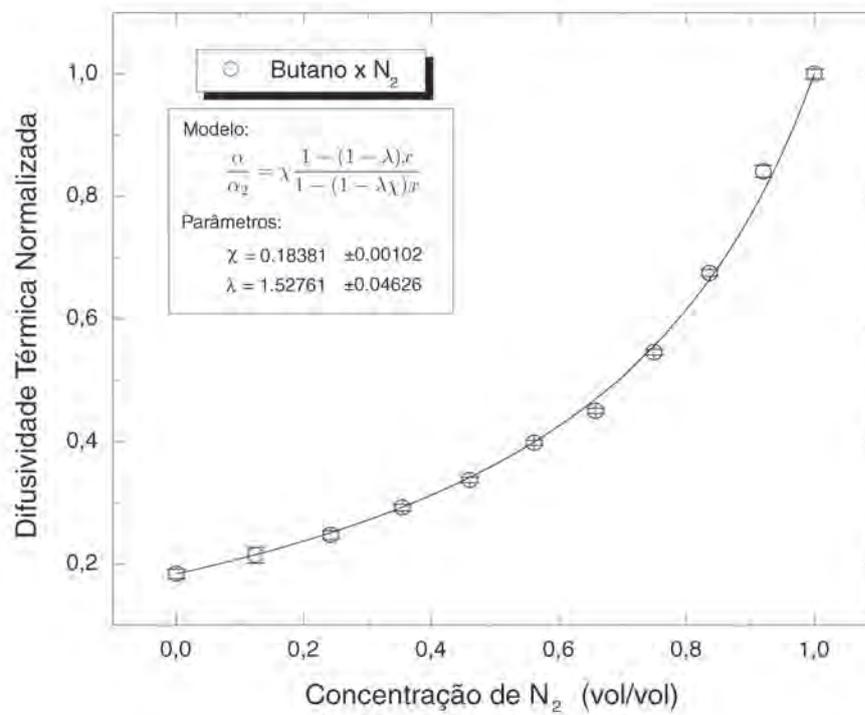


Figura 4.13: Medida de diluição de butano em N₂. Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.

$k_{C_3H_8} = 0,185 \pm 0,003 \text{ mW/cm.K}$ para o propano e em um parâmetro $\lambda \cong 1,53 \pm 0,05$ e valor de condutividade térmica $k_{C_3H_8} = 0,169 \pm 0,005 \text{ mW/cm.K}$, para o butano.

Na tabela 4.4 são apresentados os valores de condutividade térmica dos gases puros, obtidos através da aplicação do modelo *GeoMean* nas medidas de diluição com nitrogênio. Como só foi realizada uma medida de diluição por gás investigado, os valores da incerteza padrão apresentados representam apenas a dispersão obtida no processo de ajuste da curva. Ainda na tabela 4.4 estão os valores teóricos da condutividade térmica dos gases e o erro percentual entre o valor medido.

Gás	$k(\text{mW/cm.K})$	$\varsigma_k(\text{incerteza})$	$k_{teorico}(\text{mW/cm.K})$	erro(%)
Nitrogênio	—	—	0,258	—
Metano	0,348	$\pm 0,017$ (4,8 %)	0,341	2,0
Etano	0,211	$\pm 0,003$ (1,4 %)	0,213	0,9
Propano	0,185	$\pm 0,003$ (1,6 %)	0,180	2,7
Butano	0,169	$\pm 0,005$ (3,0 %)	0,164	3,0

Tabela 4.4: Tabela de resultados experimentais e valores teóricos da condutividade térmica dos gases puros.

Estes resultados indicam uma boa aproximação com os valores teóricos, obtidos na literatura. Para os gases puros investigados, o erro não passou dos 3 %, assim como a incerteza relacionada com o valor obtido no ajuste da curva, a exceção do metano.

No caso do metano, o maior valor de incerteza, 4,8 %, obtido no ajuste da curva, pode ter como justificativa a proximidade dos valores de difusividade térmica do metano e do nitrogênio, $0,242 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $0,222 \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Neste caso, opera-se em uma faixa estreita da dinâmica do PTGA, em que a sensibilidade é reduzida, estando-se mais susceptível a variações nos valores da difusividade térmica para cada nível da diluição. Ainda assim, obteve-se uma boa concordância, 2,0 %, do valor medido com o valor teórico de condutividade térmica.

Através da relação entre a difusividade térmica e a condutividade térmica, $\alpha = k/\rho c$ pode-se determinar também a capacidade térmica por unidade de volume (ρc) dos gases investigados.

A tabela 4.5 apresenta os valores de ρc encontrados para os gases medidos e suas respectivas incertezas combinadas, pois utiliza-se os dados experimentais obtidos para a difusividade térmica e condutividade térmica. São também apresentados os valores teóricos e percentuais

de erros relativos.

Gás	$\rho c(mJ/cm^3.K)$	$\varsigma_{\rho c}(incerteza)$	$\rho c_{teorico}(mJ/cm^3.K)$	erro(%)
Nitrogênio	–	–	1,164	–
Metano	1,45	$\pm 0,09$ (6,2 %)	1,41	2,8
Etano	2,15	$\pm 0,07$ (3,3 %)	2,12	1,4
Propano	3,13	$\pm 0,12$ (3,8 %)	3,00	4,3
Butano	4,06	$\pm 0,26$ (6,4 %)	3,84	5,7

Tabela 4.5: Tabela de resultados experimentais e valores teóricos da ρc dos gases puros.

Medidas de Diluição de GN em Nitrogênio

A mesma metodologia adotada para os gases puros foi aplicada para as amostras de GN. O PTGA foi utilizado para a obtenção da curva de diluição de GN em nitrogênio puro e posterior aplicação do modelo *GeoMean*. Com este procedimento foi possível determinar as propriedades térmicas complementares (condutividade térmica e capacidade térmica por unidade de volume) das amostras de GN.

A figura 4.14 apresenta a curva de diluição do GN_{cert} em nitrogênio.

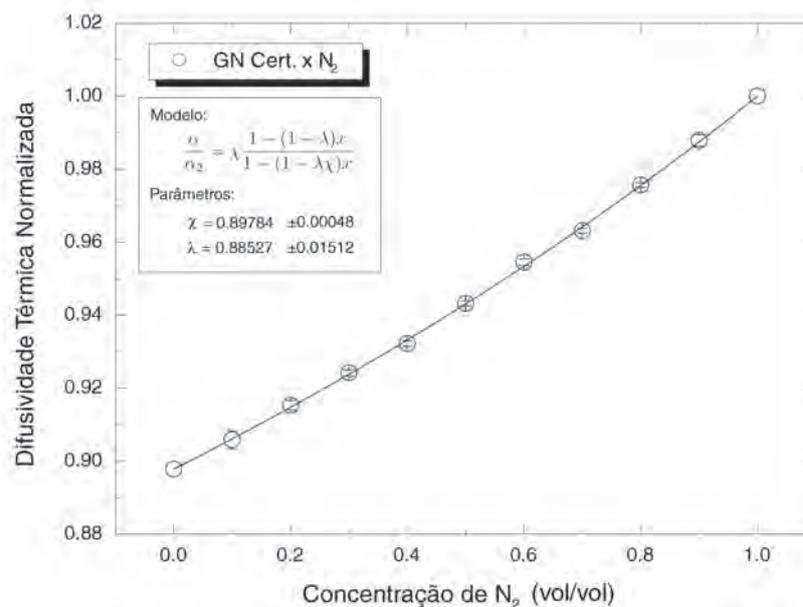


Figura 4.14: Medida de diluição de GN_{cert} em N_2 . Curva experimental, curva de ajuste do modelo *GeoMean* e os parâmetros obtidos.

O ajuste da equação aos dados experimentais resultou em um parâmetro $\lambda \cong 0,885$

$\pm 0,015$. Utilizando o valor teórico da condutividade térmica do nitrogênio $k = 0,258 \text{ mW/m.K}$ obtém-se o valor de $k_{GN_{cert}} = 0,291 \pm 0,005 \text{ mW/cm.K}$.

A curva de diluição e a respectiva curva de ajuste para o GN_{form} em nitrogênio é mostrada na figura 4.15.

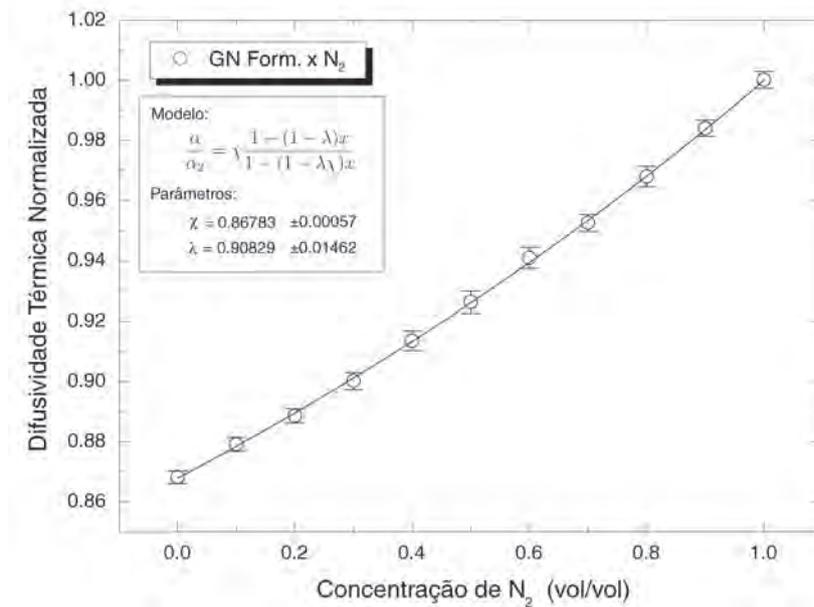


Figura 4.15: Medida de diluição de GN_{form} em N_2 . Curva experimental, curva de ajuste do modelo GeoMean e os parâmetros obtidos.

Obteve-se o parâmetro $\lambda \cong 0,908 \pm 0,015$ e o correspondente valor de $k_{GN_{form}} = 0,284 \pm 0,005 \text{ cmW/m.K}$. Para caso das amostras de GN, o procedimento experimental no PTGA foi ajustado, a fim de aumentar a relação sinal/ruído e reduzir a incerteza em cada ponto da curva de diluição. Os ajustes consistiram em elevar o ganho do pre-amplificador do sensor piroelétrico em 10 % e operar o diodo laser em sua corrente máxima 155 mA.

Além dos ajustes no PTGA, no caso do GN_{cert} utilizou-se níveis de fluxo o mais próximo possível do fundo de escala (fluxo máximo admitido) dos controladores mássicos. Este procedimento diminui a incerteza relacionada com os percentuais das misturas binárias, dado que o erro de calibração (incerteza) destes instrumentos é de 1 % do fundo de escala, independente do fluxo definido pelo operador.

Para o GN_{form} , os níveis de fluxo foram definidos pelos percentuais de sua composição típica. Foram utilizados controladores de maior capacidade para o metano (1000sccm) e controladores de menor capacidade para os gases de menor percentual, como o propano (32sccm).

Apesar dos esforços para a redução das incertezas relacionadas com os controladores mássicos, pode-se observar uma maior dispersão nos pontos da curva de diluição do GN_{form} , representado pelas barras de erro no gráfico da figura 4.15

Na tabela 4.6 são apresentados os resultados para os dois tipos de amostras de GN e novamente os resultados do metano, como amostra de GN de baixo poder calorífico.

Gás	$k(mW/cm.K)$	$\varsigma_k(incerteza)$
<i>Metano</i>	0,348	$\pm 0,017$ (4,8 %)
GN_{cert}	0,291	$\pm 0,005$ (1,7 %)
GN_{form}	0,284	$\pm 0,005$ (1,6 %)

Tabela 4.6: Tabela de resultados experimentais e valores teóricos da condutividade térmica das amostras de gás natural.

Utilizando-se a relação entre a difusividade térmica e a condutividade térmica foi possível determinar os valores da capacidade térmica por unidade de volume (ρc) das amostras de GN, apresentadas na tabela 4.7.

Gás	$\rho c(mJ/cm^3.K)$	$\varsigma_{\rho c}(incerteza)$
<i>Metano</i>	1,45	$\pm 0,10$ (6,9 %)
GN_{cert}	1,44	$\pm 0,05$ (3,5 %)
GN_{form}	1,48	$\pm 0,05$ (3,5 %)

Tabela 4.7: Tabela de resultados experimentais do ρc das amostras de GN e metano

A aplicação da técnica da cavidade ressonante através do PTGA permitiu a caracterização das principais propriedades térmicas dos gases puros e das amostras de GN. A medida de difusividade térmica e a obtenção dos valores da condutividade térmica, através do modelo empírico para misturas binárias, possibilita determinar as demais outras propriedades térmicas relacionadas, isto é, a capacidade térmica por unidade de volume e a efusividade térmica (e).

4.2 Resultados com o Calorímetro de Condução

Esta seção apresenta os resultados experimentais obtidos com o Calorímetro de Condução. As primeiras medidas realizadas no calorímetro foram para testes de validação do modelo e otimização do procedimento de medida. Foi utilizado o gás metano como uma amostra de referência de GN. A utilização do metano nesta etapa de ajustes permitiu um controle mais preciso do fluxo de gás e facilitou a comparação dos valores obtidos com os valores teóricos de poder calorífico, durante o processo de otimização.

As medidas preliminares realizadas com o calorímetro visavam a validação dos modelos de sólido condutor e observar o comportamento das temperaturas $T1$ e $T2$ ao longo do processo de medida. A utilização dos dois modelos retornou valores muito próximos de poder calorífico, ficando ambos em torno de 15 % menor que o valor teórico do poder calorífico inferior do metano.

Estes resultados iniciais mostraram-se coerentes, pois já era esperado um determinado nível de perdas de calor além da energia térmica liberada pelo vapor d'água resultante da combustão. Como não há no projeto do calorímetro a previsão de recuperação do calor latente de condensação do vapor d'água, o instrumento desenvolvido teria como meta a medição do poder calorífico inferior (PCI) do GN.

As medidas de PCI realizadas antes da otimização de parâmetros do calorímetro já indicaram uma vantagem experimental para o modelo cônico do sólido condutor: a menor ocorrência de condensação de vapor d'água no interior do sistema. A utilização do sólido cônico também mostrou uma maior estabilidade da chama no bico queimador, quando comparado ao sólido cilíndrico.

O comportamento da temperatura em ambos os sólidos ao longo do tempo, também refletiu a maior estabilidade apresentada pela utilização do sólido cônico. É provável que esta maior estabilidade observada seja devido à sua geometria, que é favorável à dispersão do vapor d'água resultante da combustão. A base inferior do sólido cônico, com menor área em relação ao sólido cilíndrico, favorece o fluxo ascendente do vapor, em direção aos orifícios exaustores. Em consequência desta melhor performance, o modelo de sólido condutor adotado foi o de geometria cônica.

As próximas etapas experimentais foram de otimização do calorímetro. Os dois parâmetros

do calorímetro que influenciam diretamente no processo de transferência de calor foram variados durante o processo de medição: a temperatura da água e o fluxo de gás para combustão.

A água que circula no bloco de cobre é responsável pela refrigeração do sistema e define, por consequência, a temperatura da face fria do sólido de condução. Quanto menor a temperatura da face fria, maior o gradiente de temperatura entre faces, facilitando o processo de condução de calor. Entretanto, valores de temperatura muito abaixo da temperatura ambiente (25°C) resultariam em maiores níveis de condensação do vapor d'água.

A adaptação de um banho térmico comercial a compressor, com alta estabilidade de temperatura ($\pm 0,01^{\circ}\text{C}$), permitiu a realização de uma medida de poder calorífico do metano em função da temperatura com fluxo constante de 100 sccm . Variou-se a temperatura do fluido refrigerante entre 20°C e 40°C , com intervalo de $2,5^{\circ}\text{C}$. A figura 4.16 apresenta o gráfico obtido, em que fica evidente um ponto de maximização da transferência de calor no sistema quando a temperatura se encontra em torno de 30°C , valor adotado como padrão para este nível de fluxo.

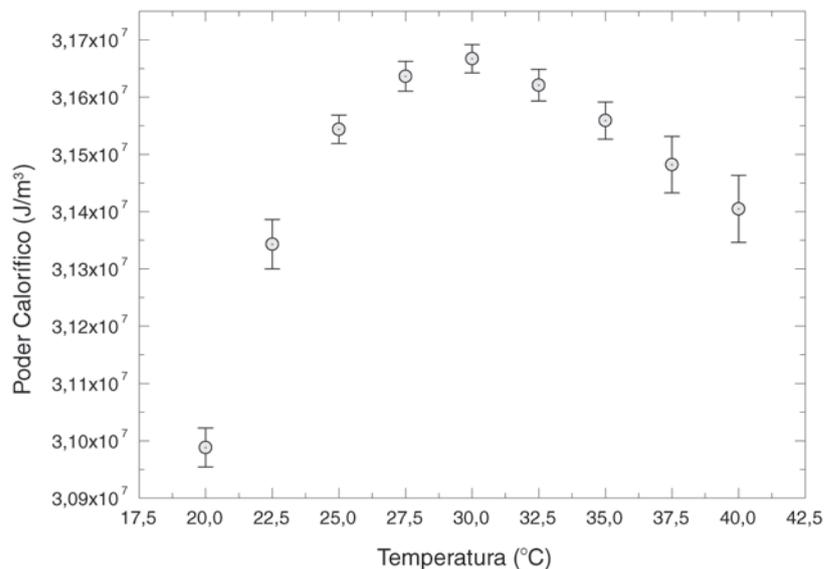


Figura 4.16: Medida de otimização do procedimento de medida no calorímetro. PC do metano em função da temperatura da água.

No gráfico 4.16, a barra de erro representa a oscilação do gradiente de temperatura medido com os termopares inseridos no bloco. Observa-se que esta oscilação é menor para a faixa de temperatura entre 25°C e 30°C , o que resulta em uma menor incerteza em relação ao poder calorífico medido.

O próximo parâmetro experimental investigado foi o fluxo de gás injetado no bico queimador. Durante os primeiros testes com o sistema, observou-se que para determinados níveis de fluxo, o bico queimador exibia uma chama mais estável e concentrada. Valores muito baixos de fluxo de gás (abaixo de 50 *sccm* de N_2 ⁶) resultavam em uma chama de comportamento instável, enquanto que valores elevados (acima de 150 *sccm* de N_2) provavelmente ocasionariam maiores perdas térmicas e sobre-aquecimento das partes internas de sistema.

Para a determinação do fluxo ideal de gás, realizou-se uma medida do poder calorífico em função do fluxo de gás metano injetado no bico queimador. A medida foi iniciada com fluxo mínimo de 50 *sccm* de N_2 , atingindo o valor máximo de 250 *sccm* de N_2 , com passo de 5 *sccm*, totalizando 41 níveis de fluxo ao total.

A figura 4.17 apresenta o gráfico da medição do poder calorífico em função do fluxo de metano⁷. De modo análogo ao gráfico de variação de temperatura, é evidente a região de otimização do sistema, que corresponde ao intervalo entre 100 *sccm* e 120 *sccm* de CH_4 .

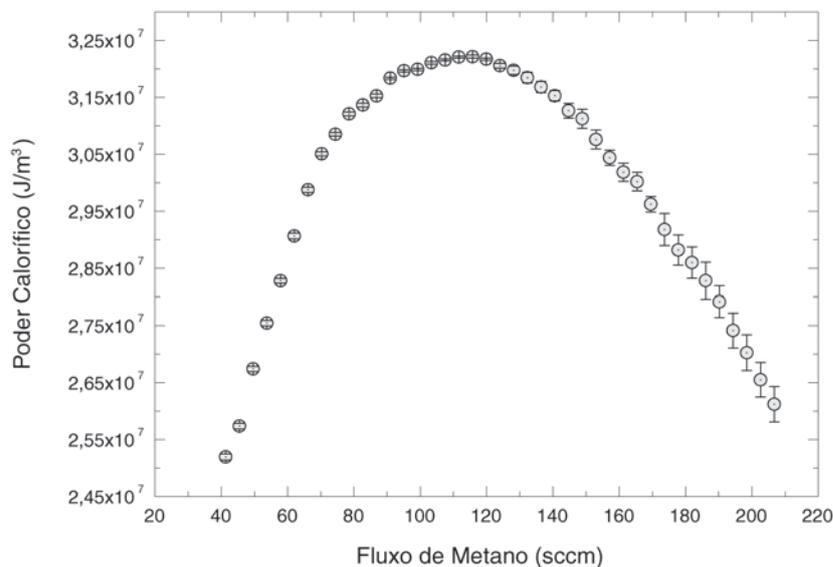


Figura 4.17: *Comportamento do PC em função do fluxo de gás - Metano.*

A barra de erro presente nos pontos do gráfico 4.17 também representam a oscilação da temperatura nos termopares. Em valores de fluxo superiores a 140 *sccm* de CH_4 nota-se a

⁶O fluxo de gás utiliza a referência do nitrogênio, devido ser o gás de calibração primária do fluxômetro. O fluxo corrigido, para o tipo de gás utilizado pode ser obtido através de um fator de correção.

⁷Os níveis de fluxo apresentados no gráfico já estão corrigidos utilizando o fator de calibração para o metano, $\kappa = 0,827$, ou seja 100 *sccm* de N_2 equivale a 82,7 *sccm* de CH_4

interferência da condensação no comportamento da chama.

A figura 4.18 ilustra o comportamento da temperatura em três diferentes níveis de fluxo. Pode-se observar para 105 *sccm*, dentro de região de otimização do fluxo, o gradiente de temperatura apresenta maior estabilidade, enquanto que para o fluxo de 170 *sccm* observa-se que, além da instabilidade, ocorre um distúrbio provocado pela condensação e concentração de vapor d'água no interior do sistema.

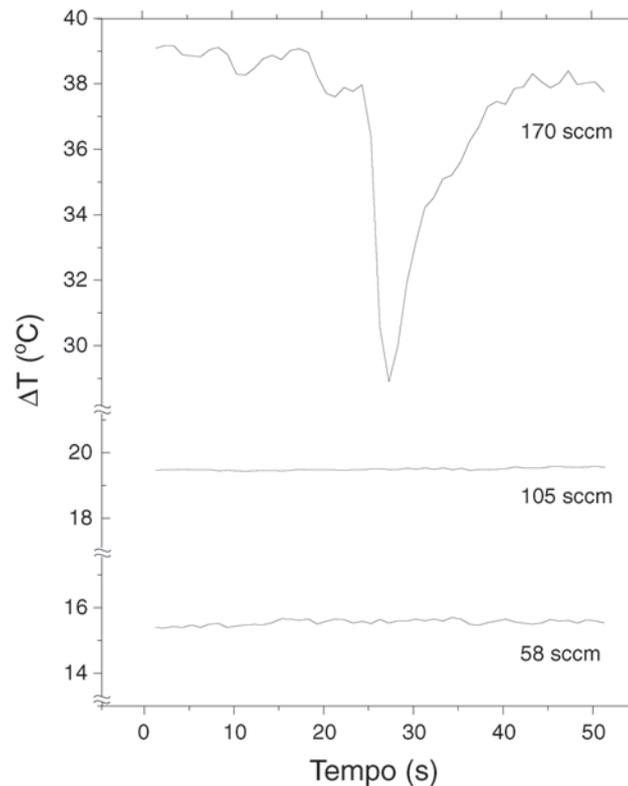


Figura 4.18: *Detalhe do comportamento da temperatura em três diferentes níveis de fluxo*

A partir dos resultados obtidos nas medidas de teste e otimização, foram definidos os parâmetros fixos de medida: temperatura de 30 °C para o fluido refrigerante (água) e fluxo de gás equivalente a 110 *sccm* de CH_4 .

Conforme descrito na seção 3.1.3 do Capítulo 3, a utilização de controladores de fluxo do tipo mássico para diferentes tipos de gases exige a utilização de fatores de correção de fluxo. Todos os fluxômetros utilizados no calorímetro possuem calibração primária para nitrogênio.

Antes de apresentar os resultados obtidos no calorímetro para os gases combustíveis puros e para as amostras de GN, torna-se necessário definir os fatores de correção de fluxo utilizados nos controladores mássicos.

A tabela 4.8 apresenta os fatores de correção para o metano, etano, propano, butano e

para as amostras de GN certificado e formulado. Os fatores de correção foram determinados utilizando-se os valores de ρ_c obtidos com as medidas de diluição no Analisador Fototérmico de Gases. Os fatores de correção teóricos foram calculados através dos valores de ρ_c obtidos em [LIDE, 1994]. No procedimento de medida do PC, apenas para os gases puros utilizou-se os valores teóricos de correção de fluxo.

Gás	K	$K_{teorico}$	erro(%)
<i>Metano</i>	0,802	0,827	3,0 %
<i>Etano</i>	0,540	0,547	1,3 %
<i>Propano</i>	0,372	0,387	3,9 %
<i>Butano</i>	0,286	0,303	5,6 %
GN_{cert}	0,806	—	—
GN_{form}	0,786	—	—

Tabela 4.8: Tabela de resultados experimentais e teóricos dos fatores de correção de fluxo (K) das amostras de gases puros e de GN.

A possibilidade de utilização das medidas de propriedades térmicas através do PTGA para determinar os fatores de correção para as amostras de GN se apresenta como uma forma integração das duas técnicas experimentais apresentadas neste trabalho.

A medição da difusividade térmica de diluições de GN em nitrogênio e a aplicação do modelo *GeoMean* se apresentam como uma excelente alternativa de calibração de controladores mássicos de gases. Isto ganha importância quando não é possível a obtenção das propriedades térmicas na literatura, como por exemplo, no caso dos gases multicomponentes como as amostras de GN.

Uma alternativa à não utilização do PTGA na determinação dos fatores de correção seria utilizar os controladores de fluxo ajustados para o metano, considerando que é o gás predominante no GN. Entretanto, esta simplificação introduziria um erro nos valores de PC medido, assim como a diminuiria a seletividade do calorímetro de condução, em relação a amostras de GN.

4.2.1 Poder Calorífico dos Gases Puros

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com o calorímetro de condução para o metano, etano, propano, butano e amostras de GN.

Foram realizadas 25 medições individuais de poder calorífico para cada um dos gases. O objetivo destas repetições foi efetuar uma análise estatística, com a construção de um histograma e ajuste por função densidade de probabilidade normal (Função de Gauss):

$$f(x) = \frac{1}{\varsigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\varsigma^2}} \quad (4.2)$$

A análise estatística dos dados obtidos permite definir os níveis de dispersão dos valores de PC obtidos para cada gás combustível, ou seja, obter por método estatístico (Tipo A) a incerteza associada ao valor do PC medido.

Através de ajuste por função de Gauss ao histograma, pode-se definir a média μ e a incerteza, que neste caso é expressa pelo desvio padrão ς , chamada de incerteza padrão. Pela análise estatística da série de observações também é possível quantificar a repetibilidade do instrumento e definir o erro sistemático, com relação ao valor esperado ou valor teórico⁸

Protocolo de Medição do PC

Todas as medidas de gases puros foram realizadas a fluxo contante, estando o controlador de fluxo ajustado para 133 *sccm* de nitrogênio. A correção do fluxo era realizada diretamente no programa de aquisição de dados, que utilizava os fatores apropriados para cada gás selecionado.

O protocolo de medida consiste na seleção de aproximadamente 200 pontos do gradiente de temperatura, em regime estacionário, compreendendo o intervalo entre 900 *s* e 1100 *s*, a partir da ignição da chama. O valor médio do ΔT obtido dentro deste intervalo, o fluxo de gás e os demais parâmetros fixos do calorímetro são aplicados na expressão:

$$PC_{con} = \frac{\pi \cdot (1,25)^2 \cdot (14,2) \cdot (\Delta T)}{4\varphi_g [(1/0,0381) - (1/0,0497)]} \quad [MJ/m^3] \quad (4.3)$$

Metano

Para o metano, utilizou-se $K = 0,827$ como fator de correção de fluxo. Isto resulta em um fluxo corrigido de 110 *sccm*, que equivale a $\varphi_{CH_4} = 1,833 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. A figura 4.19

⁸Os valores teóricos para o PCI e PCS foram obtidos pela norma ISO 6976.

apresenta as curvas completas de uma medida de metano no calorímetro, desde o instante da ignição da chama.

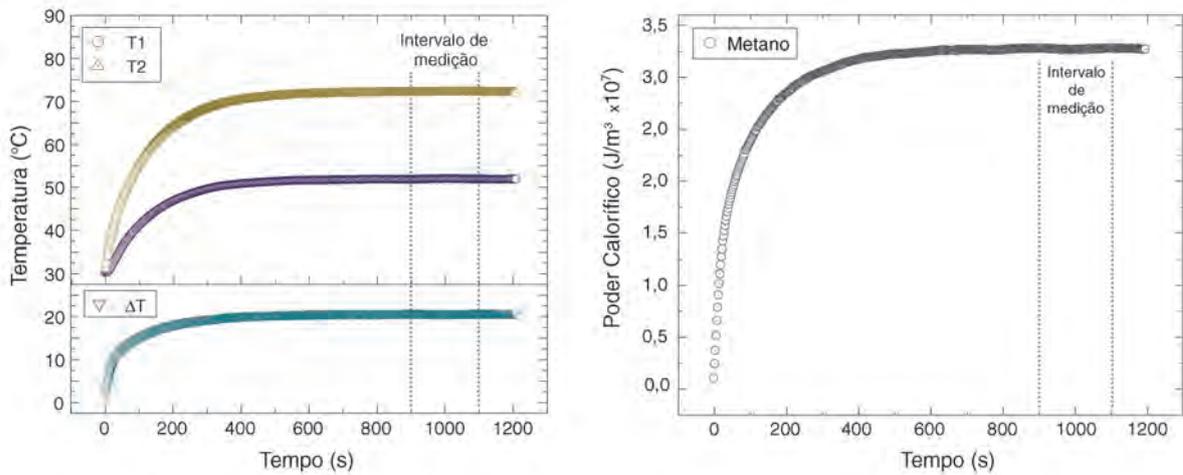


Figura 4.19: *Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para o metano.*

São mostradas a evolução das temperaturas T_1 e T_2 , assim como o ΔT correspondente. A evolução dos valores do PC pode ser observada na curva da direita, em que se nota a estabilização do valor, em regime estacionário. O intervalo de seleção de pontos para a medida do valor do PC do metano estão indicados nos gráficos por linhas pontilhadas. Para esta medida individual, obteve-se valor de $PC_{CH_4} = 32,33 \pm 0,06 \text{ MJ/m}^3$.

Os valores obtidos nas 25 repetições do procedimento de medida para o metano são apresentados de forma gráfica na figura 4.20.

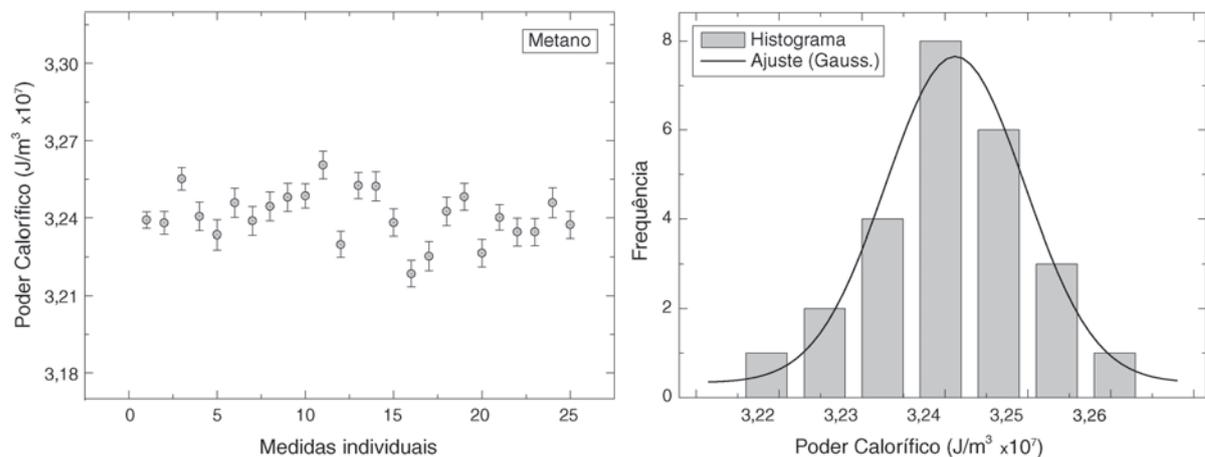


Figura 4.20: *Gráficos das medidas de PC do metano e histograma com ajuste gaussiano.*

O histograma construído para as 25 ocorrências e o ajuste gaussiano são apresentados no gráfico da direita.

A análise estatística fornece como valor médio $PC_{CH_4} = 32,41 \text{ MJ/m}^3$ e incerteza padrão de $\pm 0,16 \text{ MJ/m}^3$, o que equivale a 0,5 %. Esta foi a dispersão observada nos valores das 25 medições, o que indica uma boa repetibilidade do instrumento.

Etano

As medidas de etano no calorímetro foram realizadas ao fluxo controlado de $72,8 \text{ sccm}$, valor já corrigido pelo fator $K = 0,547$. O valor em metros cúbicos para determinação do PC foi $\varphi_{C_2H_6} = 1,213 \times 10^{-6} \text{ m}^3/s$.

As curvas apresentadas na figura 4.21 mostram o comportamento das temperaturas T_1 e T_2 e do ΔT de uma medida de etano. A curva de medida do PC pode ser observada no gráfico à direita. Para esta medida individual, obteve-se valor de $PC_{C_2H_6} = 54,87 \pm 0,11 \text{ [MJ/m}^3\text{]}$.

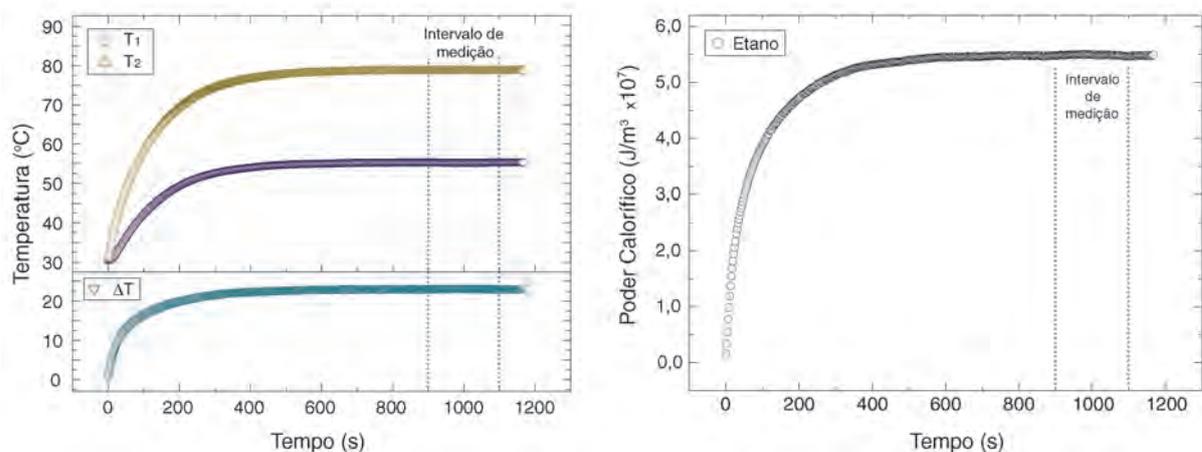


Figura 4.21: *Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para o etano.*

Na figura 4.22 são apresentados os gráficos com os valores obtidos nas 25 repetições do procedimento de medida para o etano.

O histograma construído para as 25 ocorrências e o ajuste gaussiano são apresentados no gráfico à direita. A análise estatística fornece como valor médio $PC_{C_2H_6} = 54,37 \text{ MJ/m}^3$ e incerteza padrão de $\pm 0,37 \text{ MJ/m}^3$ ou aproximadamente 0.7 %.

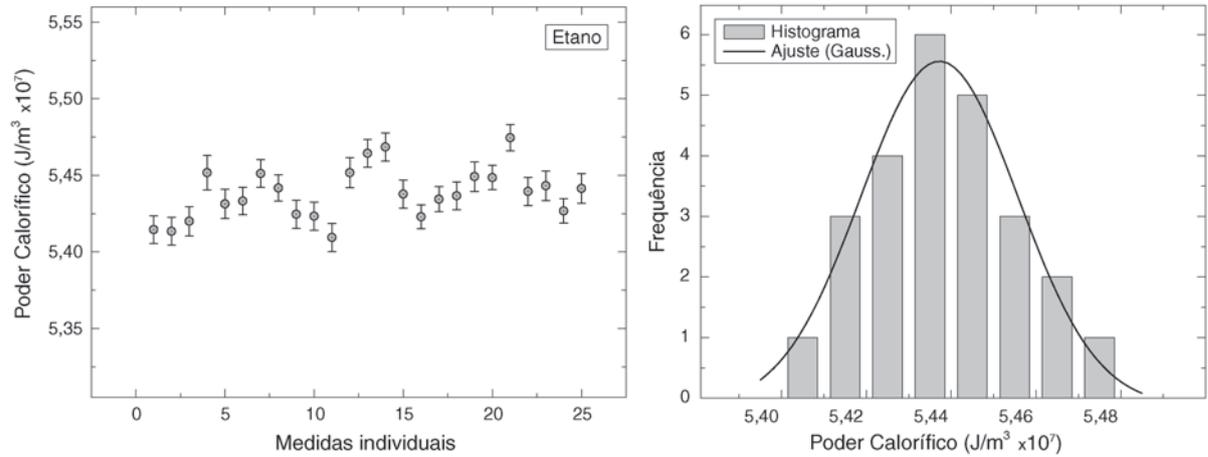


Figura 4.22: Gráficos das medidas de PC do etano e histograma com ajuste gaussiano.

Propano

Para o propano, o fator de correção de fluxo utilizado foi $K = 0,387$. Isto resulta em um fluxo corrigido de $51,5 \text{ sccm}$, que equivale a $\varphi_{C_3H_8} = 8,578 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

A figura 4.23 apresenta as curvas de uma medida de metano no calorímetro, com a evolução das temperaturas T_1 e T_2 e o δT obtido. O gráfico da direita mostra a curva de medição do PC e a região definida em regime estacionário.

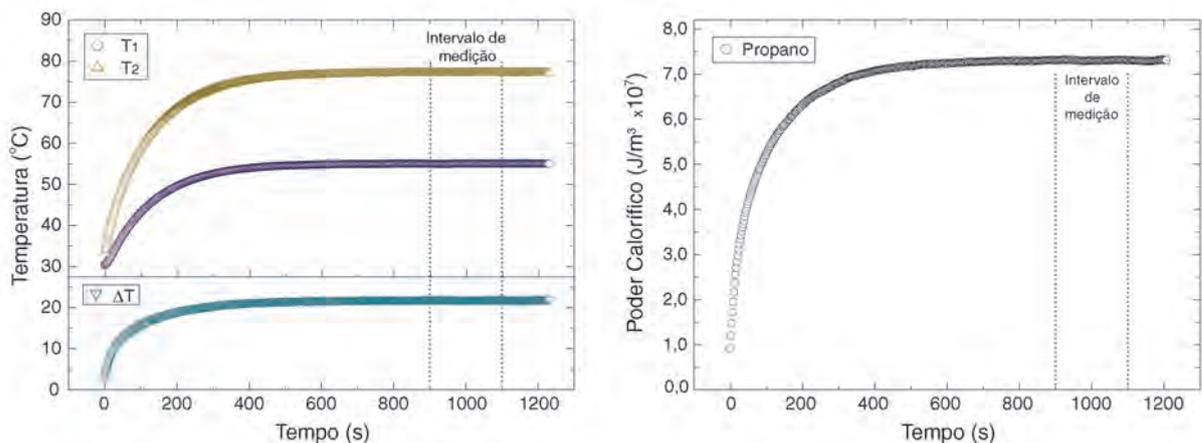


Figura 4.23: Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para o propano.

Como resultado desta medida de propano, obteve-se valor de $PC_{C_3H_8} = 73,02 \pm 0,09 \text{ [MJ/m}^3\text{]}$.

Os valores obtidos nas 25 repetições do procedimento de medida para o propano são

apresentados de forma gráfica na figura 4.24. O histograma construído para as 25 ocorrências e o ajuste gaussiano são apresentados no gráfico da direita.

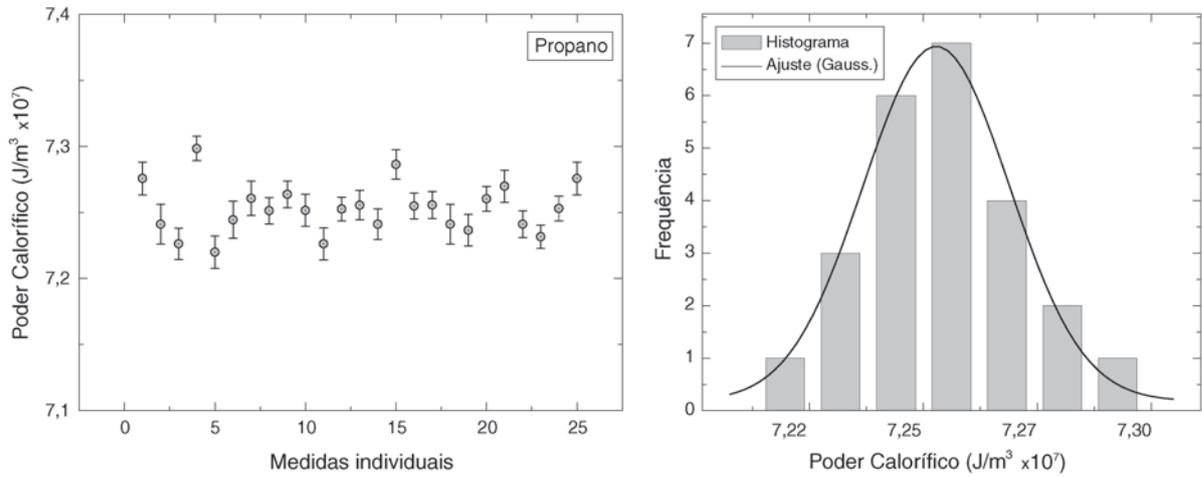


Figura 4.24: Gráficos das medidas de PC do propano e histograma com ajuste gaussiano.

A análise estatística fornece como valor médio $PC_{C_3H_8} = 72,54 \text{ MJ/m}^3$ e incerteza padrão de $\pm 0,33 \text{ MJ/m}^3$, o que equivale a 0,5 %.

Butano

Nas medidas de butano, utilizou-se o fator $K = 0,303$, resultando em um fluxo corrigido de $40,3 \text{ sccm}$, que equivale a $\varphi_{C_4H_{10}} = 1,213 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. As curvas de comportamento das temperaturas T_1 e T_2 e o δT de uma medida de Butano são apresentadas na figura 4.25.

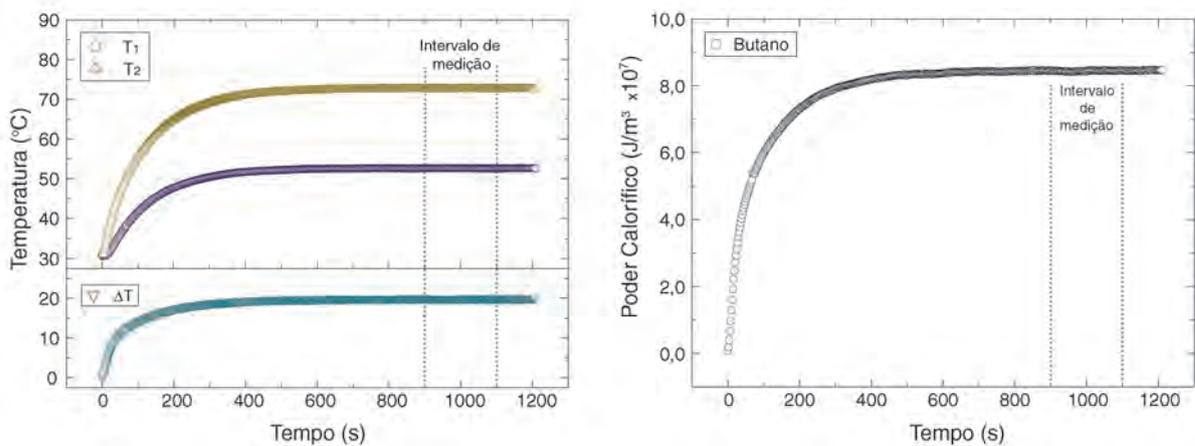


Figura 4.25: Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para o butano.

A medição do PC pode ser observada no gráfico à direita. Para esta medida individual, obteve-se valor de $PC_{C_4H_{10}} = 84,52 \pm 0,10 [MJ/m^3]$.

A figura 4.26 apresenta os gráficos para o butano com os valores obtidos nas 25 repetições do procedimento de medida. O histograma para as 25 ocorrências com o ajuste gaussiano também é apresentado. O ajuste resultou em um valor médio de $PC_{C_4H_{10}} = 84,66 MJ/m^3$ e incerteza padrão de $\pm 0,67 MJ/m^3$ ou aproximadamente 0,8 %.

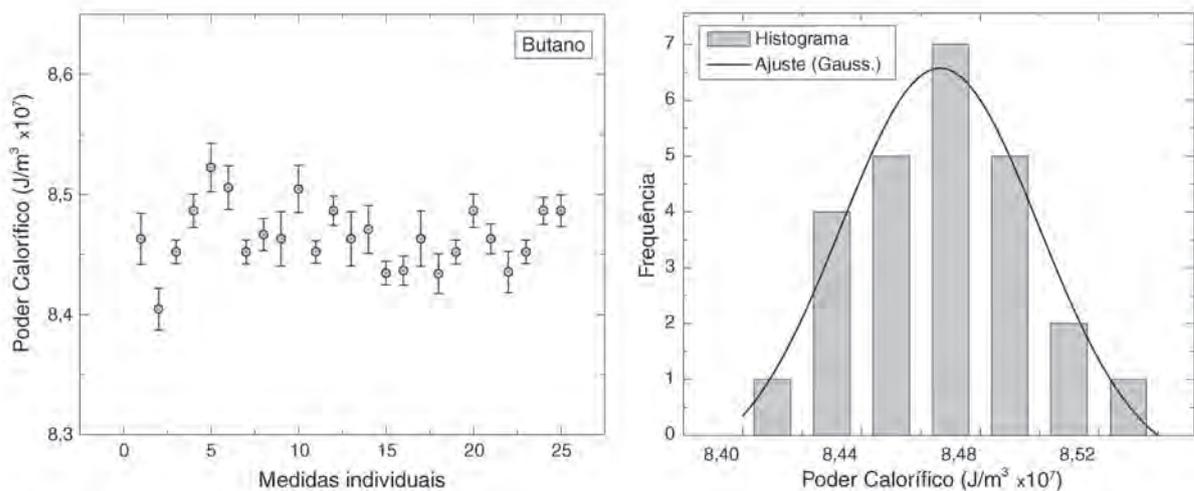


Figura 4.26: Gráficos das medidas de PC do butano e histograma com ajuste gaussiano.

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores de PCI medidos em comparação com os valores teóricos. O erro relativo calculado representa o nível de perdas, em caráter sistemático, que pode ser utilizado como fator de correção para a calibração do calorímetro para cada um destes gases.

Gás	$PCI_{medido}(MJ/m^3)$	$PCI_{teorico}(MJ/m^3)$	erro(%)
Metano	32,41	33,43	3,0 %
Etano	54,37	59,87	9,2 %
Propano	72,54	86,37	16,0 %
Butano	84,66	114,10	25,8 %

Tabela 4.9: Tabela de resultados experimentais e teóricos do PCI das amostras de gases puros.

A figura 4.27 mostra o gráfico com pontos experimentais e teóricos para o PCI do metano, etano, propano e butano. O valor do PCI teórico cresce linearmente com o número de carbonos, para este grupo de gases.

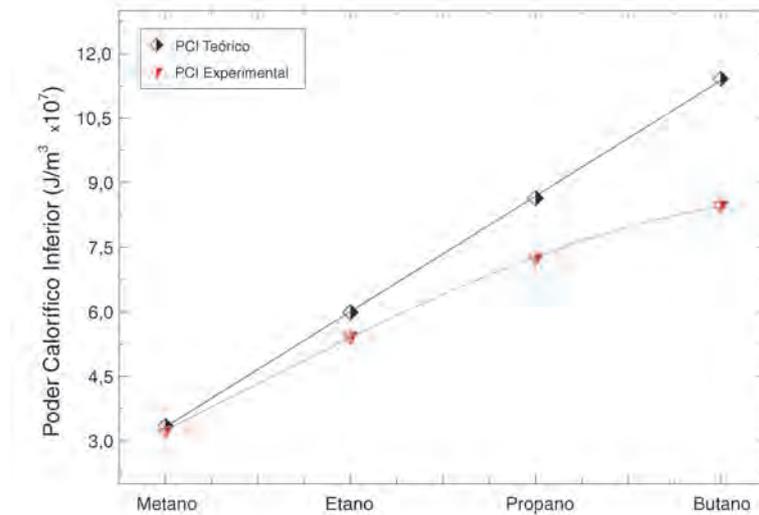


Figura 4.27: Gráfico com pontos experimentais e valores teóricos para o PCI do metano, etano, propano e butano.

Na comparação com os valores obtidos experimentalmente, pode-se notar que o erro aumenta à medida que são utilizados gases com maior poder calorífico. Há, portanto uma diminuição da eficiência do instrumento, provavelmente ocasionada por maiores perdas de calor. Outra justificativa para este comportamento é a otimização realizada inicialmente com foco no metano, como gás de referência.

Diluição Metano-Etano

Uma forma de investigar a sensibilidade do instrumento é realizar a medição de amostras de GN com diferentes valores de PC, utilizando um fator de correção de fluxo para um tipo específico de GN.

Para isto, optou-se pela realização de uma sequência de medidas de GN formulados com a diluição de Etano em Metano, sob fluxo constante de 110 *sccm*. As amostras foram preparadas sequencialmente, com a adição de 2,5 % de Etano em Metano, até o valor máximo de 20 %, totalizando de 9 amostras formuladas. O cálculo do PC pelo modelo cônico utilizou $\varphi_{CH_4} = 1,833 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

A figura 4.28 apresenta os gráfico com os pontos que representam os valores de PC medidos.

As barras de erro representam a incerteza intrínseca aos controladores de fluxo (1 % do fundo de escala), já convertidas em (J/m^3). Em amostras reais, não formuladas a partir de

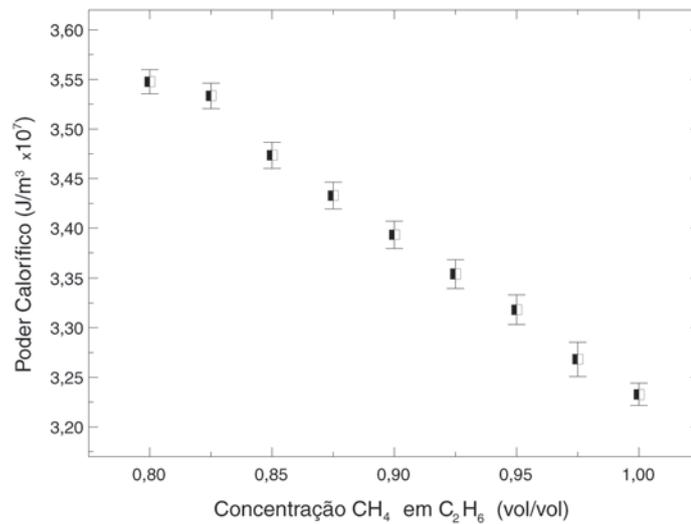


Figura 4.28: Gráfico dos valores de PC medidos para a diluição de Etano em Metano.

gases puros, este nível de incerteza é significativamente reduzido.

Considerando que na etapa de calibração para o metano observou-se uma incerteza de 0,5 % e que cada acréscimo de 2,5 % de etano aumenta o PC em 1 %, pode-se concluir que o calorímetro tem sensibilidade para detectar este nível de variações no PC, para de amostras reais de GN.

4.2.2 Medidas de Calibração em Amostras de Gás Natural

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com o calorímetro de condução para as amostras de gás natural: GN_{cert} e GN_{form} . Para cada tipo de GN também foram realizadas 25 repetições das medidas de poder calorífico, para posterior análise estatística.

No Apendice são apresentadas tabelas com a composição típica do GN da Bacia de Campos e do GN importado da Bolívia.

Gás Natural Certificado

O ajuste do fluxo adotado para o GN_{cert} foi através do fator de correção $K = 0,806$, obtido através das medidas de propriedades térmicas no PTGA. As medidas foram feitas com o fluxo corrigido para 107 *sccm*, que equivale a $\varphi_{GN_{cert}} = 1,786 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

A figura 4.29 apresenta uma medida de GN_{cert} no calorímetro, com os gráficos das temperaturas T_1 e T_2 e do δT medido.

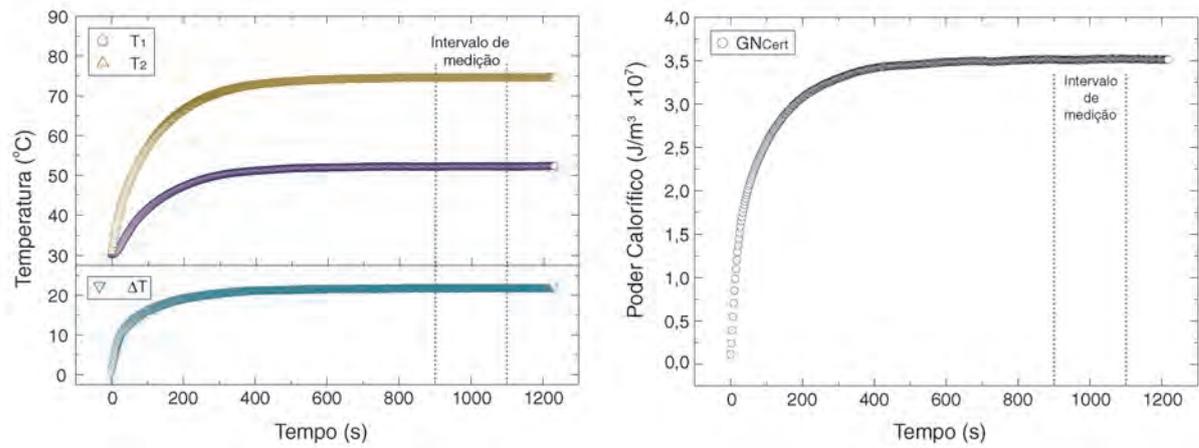


Figura 4.29: *Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para GN_{cert} .*

O gráfico da direita mostra a curva de medição do PC no tempo e a região delimitada, já em regime estacionário, para obtenção do valor final. Como resultado desta medida de GN_{cert} , obteve-se valor de $PC_{GN_{cert}} = 35,17 \pm 0,04 \text{ MJ/m}^3$.

Na figura 4.30 são apresentados os gráficos com os valores obtidos nas 25 repetições do procedimento de medida para este tipo de GN.

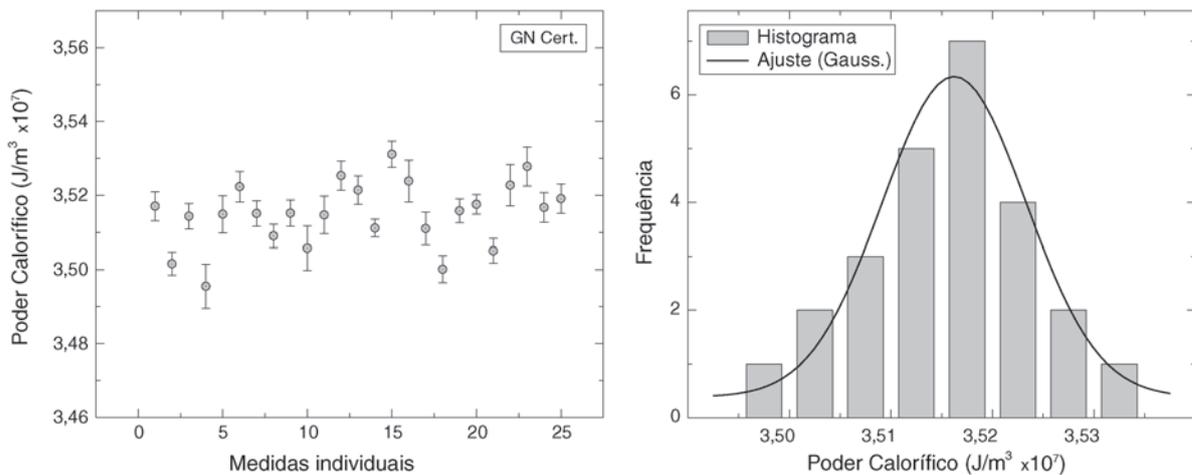


Figura 4.30: *Gráficos das medidas de PC do GN_{cert} e histograma com ajuste gaussiano.*

O histograma para as 25 ocorrências com o ajuste gaussiano é apresentado no gráfico da direita. Pela análise estatística, obteve-se o valor médio $PC_{GN_{cert}} = 35,16 \text{ MJ/m}^3$ e incerteza padrão de $\pm 0,14 \text{ MJ/m}^3$ ou aproximadamente 0,4 %.

Gás Natural Formulado

O fator de correção de fluxo utilizado para o GN_{form} foi o obtido experimentalmente: $K = 0,786$. Desta forma, o ajuste resulta em um fluxo de $104,5 \text{ sccm}$, que equivale a $\varphi_{GN_{form}} = 1,742 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. A figura 4.31 apresenta as curvas das temperaturas T_1 e T_2 e o δT medido, para uma medida de GN_{form} .

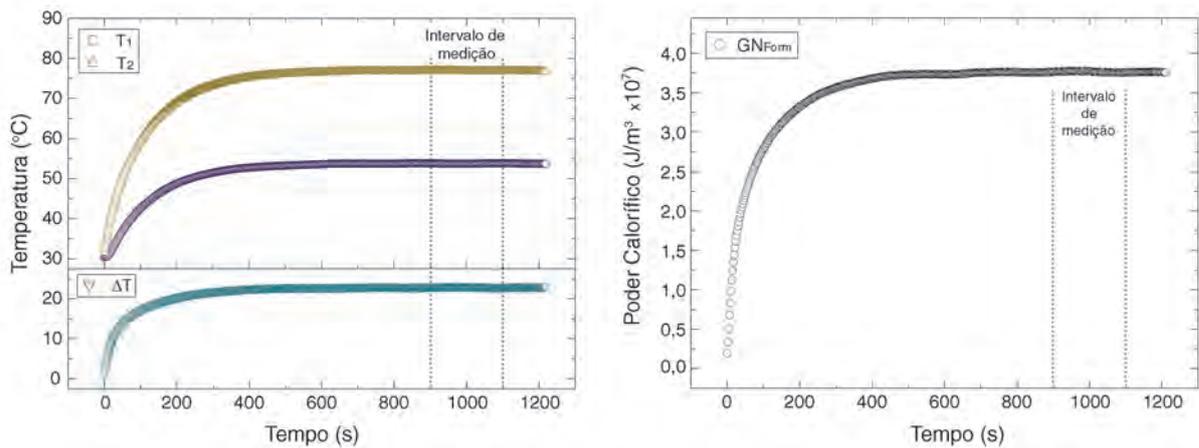


Figura 4.31: Curvas de comportamento da temperatura e da medição de poder calorífico para GN_{form}

O gráfico da direita mostra a curva de medição do PC e a região definida em regime estacionário. Como resultado desta medida de GN_{form} , obteve-se valor de $PC_{GN_{form}} = 37,56 \pm 0,07 \text{ MJ}/\text{m}^3$. A figura 4.32 apresenta o gráfico para as 25 repetições do procedimento de medida para o GN_{form} .

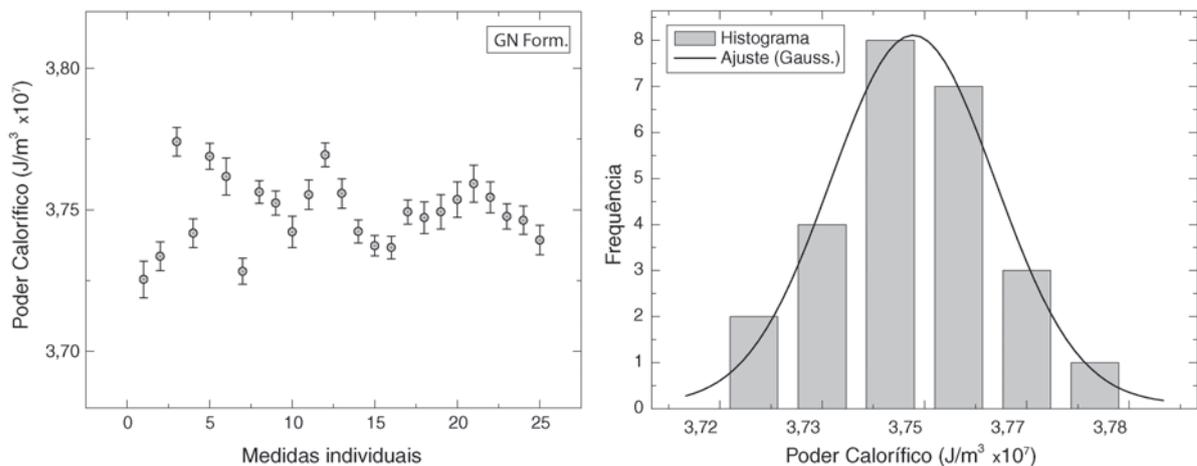


Figura 4.32: Gráficos das medidas de PC do GN_{form} e histograma com ajuste gaussiano.

O histograma para as 25 ocorrências com ajuste gaussiano é apresentado no gráfico da direita. O ajuste resultou em um valor médio de $PC_{GN_{form}} = 37,48 \text{ MJ/m}^3$ e incerteza padrão de $\pm 0,24 \text{ MJ/m}^3$ ou aproximadamente 0,6 %.

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores de PCI medidos para as amostras de GN, em comparação com os valores teóricos. O erro relativo calculado representa o nível de perda térmica, em caráter sistemático.

Gás	$PC_{medido}(\text{MJ/m}^3)$	$PCI_{teorico}(\text{MJ/m}^3)$	erro(%)
Metano	32,41	33,43	3,0 %
GN_{cert}	35,15	36,45	3,6 %
GN_{form}	37,48	38,91	3,7 %

Tabela 4.10: Resultados experimentais do PC e valores teóricos do PCI, para amostras de gás natural.

Observando os resultados na tabela 4.10, nota-se que o nível de perdas térmicas observadas em relação ao valor teórico do PCI é inferior a 4 %, para as três amostras de GN.

Na figura 4.33, é apresentado o gráfico com pontos experimentais e valores teóricos para o PCI das amostras de GN.

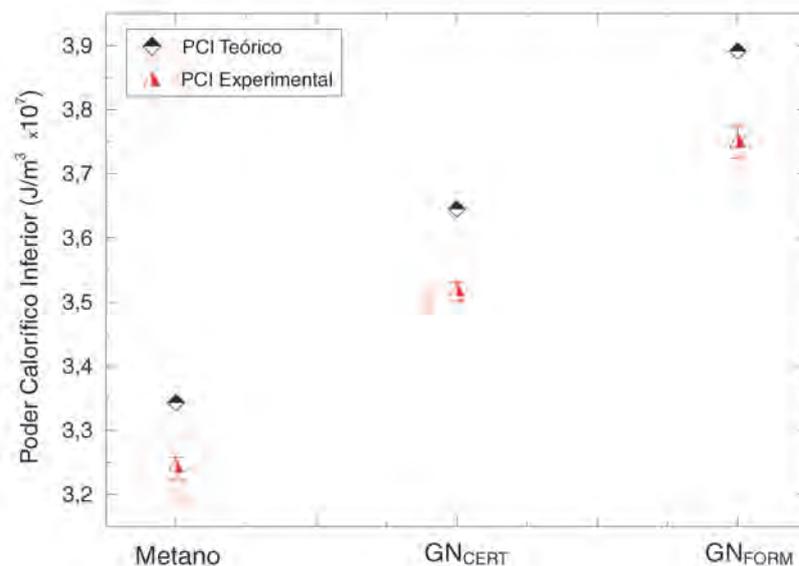


Figura 4.33: Gráfico com pontos experimentais e valores teóricos para o PCI das amostras de gás natural.

Os procedimentos de otimização do processo de medida contribuíram para a observação

de um baixo nível de perdas térmicas. Entretanto, é provável que este nível de erro não represente, de forma absoluta, as perdas térmicas totais presentes no sistema de medida do calorímetro.

Considera-se a possibilidade de que o processo de exaustão de vapor d'água forneça alguma quantidade de energia térmica ao bloco de medição. Esta contribuição poderia ocorrer através da recuperação de parte do calor latente do vapor d'água, via condensação. Como o valor de teórico de referência adotado é o do PCI, que não inclui esta parcela de energia, é provável que com esta contribuição, o nível de perda térmica seja um pouco superior.

Com relação ao instrumento de medida, a definição do nível de perdas é importante, pois estabelece o erro sistemático observado, seja em relação ao PCI ou ao PCS. Este valor será usado como parâmetro de calibração do Calorímetro, ou fator de correção, para cada tipo de gás.

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores de PCI medidos para as amostras de GN, em comparação com os valores teóricos, assim como o erro calculado, que representa o nível de perda térmica.

Gás	$PC_{medido}(MJ/m^3)$	$PCS_{teorico}(MJ/m^3)$	erro(%)
<i>Metano</i>	32,41	37,11	12,7 %
<i>GN_{cert}</i>	35,15	40,34	12,9 %
<i>GN_{form}</i>	37,48	42,99	12,8 %

Tabela 4.11: *Resultados experimentais comparados aos valores teóricos do PCS das amostras de gás natural.*

4.2.3 Aplicação em Gás Natural Veicular

Uma das aplicações do calorímetro desenvolvido é a medição do PC de amostras de Gás Natural Veicular (GNV). A análise do GNV foi feita coletando-se três tipos de amostras em cilindros amostradores em três diferentes postos de abastecimento, classificadas como GNV_A , GNV_B e GNV_C .

Como o GNV disponível nos postos de abastecimento da região é fornecido a partir da unidade de processamento da *Petrobrás* em Macaé, era esperado que os resultados obtidos fossem próximos aos observados para o GN_{cert} .

O valor do PC para cada amostra de GNV foi obtido por medida única efetuada no calorímetro, utilizando o fator de correção de fluxo obtido para o GN_{cert} . Para a apresentação dos resultados finais, foi feita uma correção utilizando os fatores de calibração de 3,6 % e 12,9 %, para o PCI e o PCS, respectivamente.

A tabela 4.12 lista os resultados obtidos para as três amostras de GNV, com os valores absolutos e valores corrigidos.

Gás	$PC_{medido}(MJ/m^3)$	$PCI_{corrigido}(MJ/m^3)$	$PCS_{corrigido}(MJ/m^3)$
GNV_A	35,19 ± 0,18	36,46 ± 0,18	39,73 ± 0,20
GNV_B	36,05 ± 0,18	37,35 ± 0,19	40,70 ± 0,20
GNV_C	35,70 ± 0,18	36,99 ± 0,18	40,30 ± 0,20

Tabela 4.12: Resultados experimentais do PCI e PCS, para amostras de gás natural veicular (GNV).

A figura 4.34 mostra um gráfico com os valores já corrigidos, tanto para o PCI quanto para o PCS.

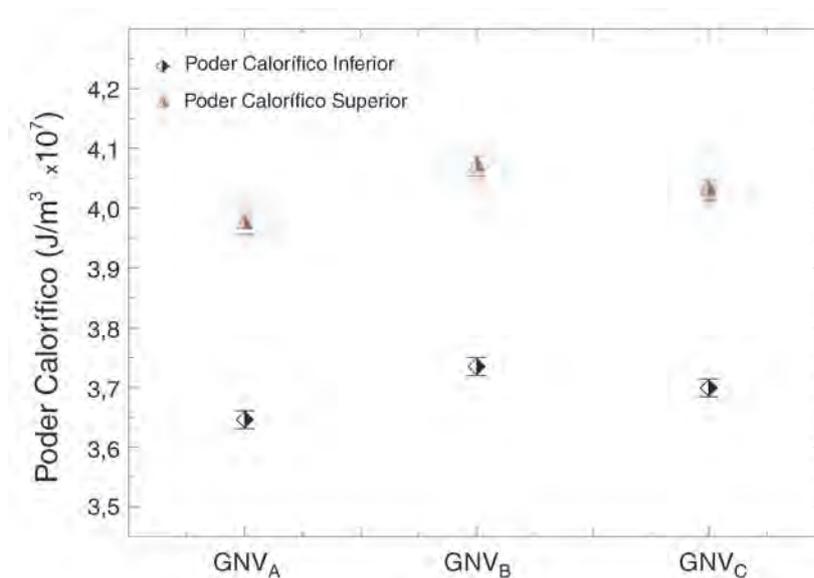


Figura 4.34: Gráfico dos valores de PCI e PCS medidos para as três amostras de GNV.

Nas medidas de calibração, para as amostras de GN, foi observado uma incerteza de 0,5 % para o *Metano*, 0,4 % para o GN_{cert} e 0,6 % para o GN_{form} . Para o GN formulado, o valor ligeiramente maior pode ser justificado pelo processo de formulação, utilizando quatro controladores mássicos.

Portanto, para resultados em GNV, a incerteza considerada foi 0,5 %, que pode ser definida como a incerteza do Calorímetro de Condução para medição amostras comerciais de gás natural.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas Futuras

Neste trabalho de tese foi apresentada uma nova metodologia e instrumentação para a medição do poder calorífico do gás natural. Foi desenvolvido um sistema automatizado de medida, denominado Calorímetro de Condução, capaz de medir a energia térmica fornecida pelos gases de forma direta, ou seja, via combustão atmosférica. O modelo para a medição da energia térmica, fornecida à célula condutora de calor, utiliza um princípio básico da termodinâmica: a lei de Fourier para a condução de calor.

Paralelamente, utilizou-se a técnica fototérmica conhecida como Cavidade Ressonante de Ondas Térmicas na caracterização de propriedades térmicas dos gases combustíveis analisados e das amostras de gás natural. Foram investigados os principais componentes do gás natural (metano, etano, propano e butano), amostras formuladas de gás natural, com composição pré-determinada, e amostras de gás natural veicular.

O instrumento utilizado para a caracterização de propriedades térmicas foi o Analisador Fototérmico de Gases, previamente desenvolvido para aplicações em vapores de hidrocarbonetos, adaptado para a utilização com gases combustíveis.

Os resultados obtidos com o Analisador Fototérmico permitiram a medição da difusividade térmica com incerteza inferior a 2 % para as amostras de gás natural e metano puro. No caso do metano, foi possível observar um erro inferior a 1 % entre o valor da difusividade encontrada e valor teórico obtido na literatura. Para o propano e butano, gases com maior peso molecular, obteve-se valores de difusividade térmica com incerteza de 2,4 % e 3,6 %, respectivamente.

Foram realizadas medidas de diluição dos gases combustíveis e amostras de GN em ni-

trogênio puro, com o objetivo de aplicação do modelo de média geométrica (GeoMean). A aplicação deste modelo para misturas binárias permitiu a determinação de propriedades térmicas adicionais, como a condutividade térmica e capacidade térmica volumétrica.

Os resultados obtidos com as medidas de diluição forneceram valores de condutividade térmica com incerteza inferior a 2 %, para as amostras de gás natural. Para os gases puros, os valores de condutividade térmica obtidos apresentaram divergência inferior à 3 %, em comparação com os valores teóricos, obtidos na literatura.

Através dos resultados da difusividade térmica e condutividade térmica, foi possível determinar os valores da capacidade térmica volumétrica das amostras de gás natural e dos gases combustíveis puros. Mesmo com a propagação dos erros aleatórios, foi possível obter valores de capacidade térmica volumétrica com incerteza da ordem de 6 % para as amostras de dos gases puros e gás natural. A concordância com os valores teóricos foi de 1,4 % para o etano, melhor caso, e de 5,7 % para o butano, pior caso.

Adicionalmente à caracterização de propriedades térmicas das amostras de gás natural, que teve objetivos qualitativos, a determinação da capacidade térmica volumétrica foi o elemento que permitiu a integração das duas metodologias utilizadas neste trabalho. O projeto do Calorímetro de Condução prevê a utilização de controladores de fluxo do tipo mássico, cujo fator de calibração é determinado pela relação entre os valores da capacidade térmica volumétrica do gás em relação ao nitrogênio (ou gás de calibração primária do instrumento).

Isto permitiu adotar um modelo de utilização para o Analisador Fototérmico, como instrumento de calibração dos controladores de fluxo. Este procedimento é particularmente importante nas aplicações em que a composição do gás de interesse não é conhecida, caso do gás natural. Como consequência, a calibração específica dos controladores de fluxo permite a redução da incerteza dos resultados em poder calorífico, obtidos com o Calorímetro.

Os primeiros procedimentos experimentais com o Calorímetro de Condução foram para a validação dos modelos teóricos propostos e otimização dos parâmetros de medida: fluxo de gás e temperatura da face fria. Os procedimentos de otimização visaram à atenuação dos erros sistemáticos, já previstos, e relacionados com as perdas de calor inerentes aos sistemas térmicos.

O modelo cônico para o bloco de condução mostrou resultados com maior estabilidade de temperatura e menor susceptibilidade a efeitos de condensação de vapor d'água. O procedi-

mento de medida foi normalizado para o fluxo equivalente de 133 *sccm* de N_2 para as medidas de gás natural e de gases puros.

São apresentados resultados de medições individuais para o metano, etano, propano, butano e para duas amostras de gás natural de referência. A performance do Calorímetro como instrumento de medida foi determinado com base em séries de 25 observações obtidas sob condições de repetitividade, para cada tipo de gás, individualmente.

A determinação da incerteza do instrumento foi através da análise estatística, por estimativa da variabilidade das medidas devido a erros aleatórios. A incerteza foi obtida por meio do desvio padrão (incerteza padrão), considerando que as frequência das medidas obedeciam a uma distribuição gaussiana.

Para todos os gases analisados, a incerteza do instrumento foi inferior a 1 %, sendo que para as amostras de metano e gás natural, obteve-se uma incerteza de 0,5 %.

Os valores absolutos de PC I, obtidos com o Calorímetro para as amostras de gás natural, foram inferiores em 3,5 % aos valores teóricos obtidos através da norma ISO 6976. Para os gases puros, esta diferença foi menor para o metano 3 %, e crescente para os gases com maior poder calorífico, chegando ao nível de 25,8 % para o butano. Esta diferença representa um erro sistemático do sistema de medida, relacionado principalmente com perdas de calor. Este erro deve ser compensado, utilizando o valor obtido para cada tipo de gás, atuando como um fator de correção do sistema de medida.

Como proposta de aplicação, o Calorímetro de Condução foi utilizado para a medição do poder calorífico do gás natural veicular. Foram medidas três amostras deste gás, obtidos em diferentes postos de abastecimento. São apresentados os valores medidos e os valores corrigidos do poder calorífico inferior e poder calorífico superior para as três amostras. Os resultados se mostram coerentes com os valores esperados, considerando a composição típica do gás natural fornecido nesta região.

Perpectivas

- Conclusão da documentação para o depósito do pedido de patente do processo de medição de poder calorífico.
- Aprimoramento do protótipo, com redução de tamanho e maior flexibilidade de operação.
- Aplicações em avaliação da qualidade do gás natural comercial: setores automotivo, residencial e industrial (ex: cerâmicas.)
- Aplicações em avaliação da qualidade de bio-gases, de diferentes origens.
- Publicação dos resultados em revistas especializadas.

Referências

ALMOND, D. P; PATEL, P. M. **Photothermal Science and Techniques**. 1. Edição, Chapman-Hall:London, 1996. 237 p.

ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica no Brasil**. Brasília, 2º Edição, 2005. CD-ROM.

ANP/INMETRO. **Portaria Conjunta nº1 de 19 de Junho de 2000**, Rio de Janeiro, 2000. 21p.

ANP. **Portaria nº104 de 8 de Julho de 2002 e Regulamento Técnico ANP nº3/2002 (Anexo)**, Rio de Janeiro, 2002, 11p.

BENNETT, C. A.; PATTY, R. R. Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect. **Appl. Opt.**, v. 21, n. 1, p. 49-54, 1982.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional - BEN 2008 (Ano Base 2007)**, 2008.

Disponível em:

<<http://www.mme.gov.br/site/menu/select/main/menu/item.do?channelId=1432>>.

Acesso em 17 de Novembro de 2008.

CARVALHO, M. L. **O Gás Natural e a Matriz de Insumo Produto**. 2006. 89 fl.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

DOS SANTOS, E. M. et al. Gás Natural: a construção de uma nova civilização. **Estudos Avançados**, USP São Paulo, n. 59, p. 67-90, Jan./Abr. 2007.

ESQUEF, I. A. et al . Photothermal Gas Analyzer for Simultaneous Measurements of Thermal

Diffusivity and Thermal Effusivity. **Analytical Chemistry** Washington, v. 78, p. 5218-5221, 2006.

FERNANDES, E. et al. Natural-gas-powered thermoelectricity as a reliability factor in the Brazilian electric sector. **Energy Policy** n.36, p.999-1018, 2008.

GUREVICH, Y. G. et al. Physics of thermal waves in homogeneous and inhomogeneous (two-layer) samples. **Int. J. Therm. Sci.**, v. 42, p. 63-69, 2003.

HOLMAN, J. P. **Heat Transfer**, 9. Edição, McGraw-Hill:New York, 2002. 657 p.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa**, 4. Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1998. 492 p.

ISO 6976, **Natural Gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition**, 46p., 1995.

LIDE, D. R. , **HandBook of Chemistry and Physics**. CRC Press, INC, 1994.

LIMA, J. A. P. et al. On the use of the thermal wave resonator cavity sensor for monitoring hydrocarbons vapors. **Rev. Sci. Instrum**, v. 71, n. 7, p. 2928-2932, 2000.

LIMA, J. A. P. **Contribuição ao estudo de propriedades ópticas e térmicas de líquidos e misturas gasosas usando a interferometria de ondas térmicas**. Tese (Doutorado em Engenharia) Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Campos/RJ, 2001.

LIMA, J. A. P. et al. Characterization of the thermal properties of gases using a thermal wave interferometer. **Meas. Sci. Technol.**, v. 12, n. 11 p. 1949-1955, 2001a.

LIMA, J. A. P. et al. Measurement of the thermal properties of liquid mixtures using a thermal wave interferometer. **Appl. Phys. B.**, v. 73, p. 151-155, 2001b.

LIMA, J. A. P. et al. Monitoring of hydrocarbon vapor diffusion in air using a thermal wave interferometer. **J. Appl. Phys.**, v. 91, n. 9, p. 5581-5586, 2002.

LOURENÇO, S. R. **Gás Natural: Perspectivas e Utilização** 2003. 83 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

MARÍN, E. et al. Application of the thermal wave resonator cavity sensor to the measurement of the thermal diffusivity in air contaminated with vapours of different liquid hydrocarbons. **Anal. Sci.**, v. 17 Special Issue, p. 475-478, 2001.

NEIVA, L. **Fontes Alternativas de Energia**, 2. Edição, Maity Comunicações Editora LTDA: Rio de Janeiro, 1988

NBR 15213. **Gás natural e outros combustíveis gasosos - Cálculo do poder calorífico, densidade absoluta, densidade relativa e índice de Woble a partir da composição.** Associação Brasileira de Normas Técnicas, 45p., 2008.

SALAZAR, A. Energy propagation on thermal waves. **Eur. J. Phys.**, v. 27, p. 1349-1355, 2006.

SANDMEYER, Steel Company. Specs of 316, 316L & 317L, molybdenum-bearing austenitic stainless steels ,2007. Disponível em: <<http://www.sandmeyersteel.com/316-316L.html>>. Acesso em 10 de março de 2007.

SHEN, J.; MANDELIS, A. Thermal Wave Resonator Cavity, **Rev. Sci. Instrum.** v. 66, n. 10, p. 4999-5005, Out. 1995.

SHEN, J.; MANDELIS, A.; ASHE, T. Pyroelectric Thermal-Wave Resonator Cavity: A Precision Thermal Diffusivity Sensor for Gases and Vapors, **Int. J. Thermophys.** v. 19, n. 2, p. 579-593, 1998.

SIQUEIRA, A. P. L. **Monitoramento de Misturas Binárias de Gases por Interferometria de Ondas Térmicas.** 2005. 60 fl. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Campos/RJ, 2005.

STEEL, AK. 316/316L Stainless Steel datasheet, 2007.

Disponível em: <<http://www.aksteel.com/pdf/>>. Acesso em 10 de março de 2007.

TYE, R. P. **Thermal Conductivity**. 1ª Edição, Academic Press, vol. 1, 1969, 422p.

VARGAS, H. **Desenvolvimento de Metodologia e Instrumentação para a Medição e Monitoramento do Poder Calorífico do Gás Natural no País**, Rio de Janeiro: LCFIS/UENF. 2007. 31p., (Relatório Técnico Final - Projeto de Pesquisa, CNPq)

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary). *Rev. Sci. Instrum.* v. 74, p. 794-799. 2003.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Report* v. 161, p. 43-101. 1988.

VENÂNCIO, J. et al, Portaria Inmetro para sistemas de medição de gás natural - a transposição de um paradigma da metrologia. *Metrologia para a vida - Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM)*, Recife, Pernambuco-Brasil, Setembro 01-05, 2003.

Apêndice

Tabelas de Propriedades do Gás Natural

Neste apêndice são apresentadas as tabelas de composição dos GN utilizados como amostras de referência para as medidas de calibração do calorímetro.

Nas tabelas 5 e 5 são listados os gases e respectivas concentrações do GN Certificado e GN Formulado, respectivamente. Os valores do PCI e PCS calculados utilizando a Norma ISO 6976.

Tabela A1 - Gás Natural Certificado - Mistura Padrão GN típico da Bacia de Campos (Sob especificação da Transpetro - UPCGN Cabiúnas)

Componentes	Composição (% mol/mol)	Incerteza de medição
Metano	89,03	Balanço
Etano	7,474	± 0,47 %
Propano	1,735	± 0,95 %
Nitrogênio	0,7258	± 0,76 %
Dióxido de carbono	0,4014	± 1,09 %
Iso-Butano	0,3022	± 0,80 %
N-Butano	0,1903	± 1,07 %
Iso-Pentano	0,0498	± 0,38 %
N-Pentano	0,0498	± 0,36 %
N-Hexano	0,0398	± 0,35 %
Poder Calorífico (ISO 6976)	Valor (MJ/m ³)	Incerteza
Superior	40,33	± 0,56 %
Inferior	36,45	± 0,57 %

A amostra de GN formulado foi elaborada de forma a representar o GN importado da

Tabela A2 - Gás Natural Boliviano Formulado*
(Características energéticas similares)

Componentes	Composição (% mol/mol)
Metano	85
Etano	9
Propano	5.5
Nitrogênio	1.5
Dióxido de carbono	0
Iso-Butano	0
N-Butano	0
Iso-Pentano	0
N-Pentano	0
N-Hexano	0
Poder Calorífico (ISO 6976)	Valor (MJ/m ³)
Superior	42,98
Inferior	38,91

* Mistura formulada em laboratório, utilizando 4 controladores de fluxo do tipo mássico (3 Sierra, mod. Smart-trak C100 e 1 Brooks, mod. 5058 para o nitrogênio)

Bolívia. As tabelas 5 e 5 apresentam, respectivamente, as composições típicas e os valores do PCI e PCS (Iso 6976) para o GN Boliviano, antes e após o processamento nas unidades da Petrobrás.

Tabela A3 - Gás Natural Boliviano
(Gás Rico - Pré-tratamento - Fonte: Petrobrás S.A.*)

Componentes	Composição (% mol/mol)
Metano	85,57
Etano	7,03
Propano	3,05
Nitrogênio	1,36
Dióxido de carbono	0,84
Iso-Butano	0
N-Butano	1,27
Iso-Pentano	0
N-Pentano	0,46
N-Hexano	0,32
Poder Calorífico (ISO 6976)	Valor (MJ/m ³)
Superior	42,04
Inferior	38,05

* http://www2.petrobras.com.br/minisite/premiotecnologia/pdf/TecnologiaGas_Seminario_GAS.pdf

Tabela A4 - Gás Natural Boliviano Comercial
(Gás Pós-tratamento - Fonte: Petrobrás S.A.*)

Componentes	Composição (% mol/mol)
Metano	91,8
Etano	5,58
Propano	0,97
Nitrogênio	1,42
Dióxido de carbono	0,08
Iso-Butano	0,3
N-Butano	0,2
Iso-Pentano	0
N-Pentano	0,1
N-Hexano	0
Poder Calorífico (ISO 6976)	Valor (MJ/m ³)
Superior	38,91
Inferior	35,12

* http://www2.petrobras.com.br/minisite/premiotecnologia/pdf/TecnologiaGas_Seminario_GAS.pdf